

Abschlussbericht zum FuE-Projekt

Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen

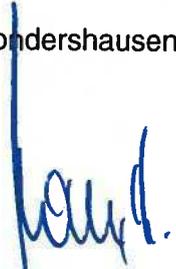
- Phase 1 -

Aktenzeichen: 26826-31
Laufzeit: 01.01.2010 - 31.12.2010

Fördermittelgeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)
An der Bornau 2
49090 Osnabrück

Forschungsstelle: K-UTEC AG Salt Technologies
Am Petersenschacht 7
99706 Sondershausen

Sondershausen, den 18. Mai 2011


Dr. Heiner Marx
Vorstand


Dr. Bernd Schultheis
stellv. Abteilungsleiter CPV


Dipl.-Geogr. Franziska Koch
Projektleiterin

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	27826	Referat	31	Fördersumme	121.500,00 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel **Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen - Phase 1**

Stichworte Bergbau, Verfahren
Chemikalie, chemisches Verfahren, Salz

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
12 Monate	01.01.2010	31.12.2010	1

Zwischenberichte

Bevollziehungsempfänger	K-UTEC AG Salt Technologies	Tel	0 36 32/6 10-1 01
		Fax	0 36 32/6 10-1 05
	Am Petersenschacht 7	Projektleitung	
	99706 Sondershausen	Franziska Koch	
		Bearbeiter	

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Das Ziel des Gesamtvorhabens ist die Entwicklung eines neuartigen, ressourcenschonenden Verfahrens zur direkten Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze LiCl bzw. Li₂SO₄ aus Natursolen. Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist die Gewinnung dieser Verbindungen stets an die Herstellung von Li₂CO₃ als Zwischenprodukt gebunden. Das Li₂CO₃ ist ein nur mäßig lösliches Mineral und kann, wenn die Lösung quasi frei von Magnesium und Calcium ist, in einfacher Weise durch die Zufuhr von Soda gefällt werden. In der Praxis ist dieser Herstellungsweg immer mit einer Fällung von Magnesiumhydroxid sowie Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat und mit einer weiterführenden Laugenreinigung verbunden.

Ein direktes Verfahren zur unmittelbaren Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze LiCl bzw. Li₂SO₄ existiert bis dato nicht. Die Entwicklung eines solchen Verfahrens, bei dem die bisher notwendigen energie- und rohstoffintensiven Aufbereitungsschritte eingespart werden können, ist Gegenstand des Forschungsvorhabens. Die Prozessroute soll hierbei über Lithiumchlorid bzw. Lithiumsulfat in technischer Qualität, bevorzugt jedoch über Lithiumchlorid in Batteriequalität, verlaufen. Gleichzeitig wird eine nahezu vollständige Verwertung der großen, wertstoffreichen und bis dato nur wenig genutzten Natursolen angestrebt. Neben den Lithiumsalzen sollen als vermarktungsfähige Nebenprodukte auch Kalidüngesalze, Borate, Alkalisulfate und Steinsalz gewonnen werden. Darüber hinaus sind die an den künftigen Aufbereitungsstandorten zur Verfügung stehenden erneuerbaren Energiequellen, wie Solar- und Windenergie sowie die natürliche Kälte, soweit wie möglich in den Prozess zu integrieren. Gleichzeitig soll entsalztes Prozess- und Trinkwasser gewonnen werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Versuchskonzeption der ersten Projektphase orientierte sich an den Verfahrensschritten, die für die ressourceneffiziente Gewinnung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen angedacht sind. Das angestrebte Verfahren umfasst im Wesentlichen die Herstellung einer hochkonzentrierten Lithiumlösung mit möglichst geringen Anteilen anderer Komponenten und gleichzeitig geringen Lithiumverlusten durch eine Co-Kristallisation mit anderen Mineralien. Hierfür muss der Lösung Wasser

entzogen werden. Dies soll durch eine solare Eindunstung und eine sich anschließende zweistufige technische Verdampfung erfolgen. Daraus resultiert letztendlich LiCl, welches u. U. noch geringfügig mit anderen Komponenten (z. B. mit MgCl₂) verunreinigt sein kann. Für die Reinigung des LiCl soll eine Kolonnenkristallisation zum Einsatz kommen. Nachfolgend sind die beschriebenen Verfahrensschritte den korrespondierenden Labor- und Technikumsversuchen gegenübergestellt:

<u>Verfahrensschritt</u>	<u>Labor- und Technikumsversuch</u>
Solare Eindunstung	Eindunstungsversuche
Zweistufige technische Eindampfung	Bestimmung von Dampfdrücken Ermittlung von Lösungsgleichgewichten Eindampfversuche
Kolonnenkristallisation	Schmelzpunktbestimmung

Die Labor- und Technikumsversuche wurden an künstlich hergestellten Testlösungen und Salzgemischen sowie an einer Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien durchgeführt. Die Versuche werden nachfolgend kurz charakterisiert:

Eindunstungsversuche:	mit verschiedenen zusammengesetzten Testlösungen und einer Originallösung unter definierten klimatischen Bedingungen;
Dampfdruckbestimmung:	Ermittlung von Druck-Temperatur-Wertepaaren für Testlösungen mit unterschiedlichen Anteilen an LiCl, MgCl ₂ , H ₂ O;
Ermittlung von Lösungsgleichgewichten:	Untersuchung des Lösungsverhaltens im System MgCl ₂ -LiCl-H ₂ O bei fünf verschiedenen Temperaturen > 100 °C;
Eindampfversuche:	mit den Lösungssystemen LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O und NaCl-KCl-LiCl-B ₂ O ₃ -H ₂ O bei Versuchstemperaturen von > 100 °C;
Schmelzpunktbestimmung:	für Salzgemische mit variierenden Anteilen der Komponenten LiCl, MgCl ₂ und H ₂ O;

Ergebnisse und Diskussion

Die solare Eindunstung ist als technischer Prozess zur Anwendung an den untersuchten Lösungssystemen beherrschbar. Die zu erwartende Abfolge der Kristallisate kann mit Ausnahme sulfatreicher Systeme bis zu vergleichsweise hohen Graden der Konzentrierung aus den einfacheren Li-freien Systemen abgeleitet werden.

Obwohl im technischen Verdampfungsprozess bisher noch kein reines LiCl gewonnen wurde, wird der Lösungsansatz insgesamt als machbar eingeschätzt. Im Rahmen der Versuche konnte je Lösungssystem eine hohe Trennschärfe zwischen den einzelnen Komponenten erzielt werden. Die erhaltenen LiCl-Konzentrate wiesen jedoch noch nicht die angestrebte Reinheit von 99 % auf. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Verunreinigungen durch großtechnisch erprobte Reinigungsmaßnahmen selektiv entfernt werden können. Vielversprechend ist in diesem Zusammenhang eine Weiterbehandlung des gewonnenen Salzes nach dem Prinzip der Kolonnenkristallisation (Zonenschmelzen). Ein abschließendes Ergebnis hierfür konnte bis dato noch nicht erreicht werden. Weitere Untersuchungen sind erforderlich. Selbst für den Fall, dass LiCl nicht frei von MgCl₂ gewonnen werden kann, ist aber zumindest eine deutliche Einsparung an Chemikalien bei der Herstellung von Li₂CO₃ erreichbar.

Zusammenfassend deuten bislang alle während der ersten Projektphase erhaltenen Ergebnisse auf die Erreichbarkeit der für das Gesamtvorhaben formulierten Zielstellung hin.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Bezüglich der durchgeführten Maßnahmen zur Bekanntmachung der Projektergebnisse kann erst nach Abschluss des Gesamtvorhabens Auskunft gegeben werden.

Fazit

In Rahmen dieser ersten Projektphase konnte die prinzipielle Machbarkeit des Vorhabens nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde bereits im Dezember 2010 die Fortführung des Vorhabens beantragt. Der Schwerpunkt der zweiten Projektphase wird auf der Erarbeitung des Process Designs liegen. Hierfür sind neben weiterführenden Labor- und Technikumsversuchen zusätzlich der Bau und der Betrieb einer Pilotanlage im Salar de Salinas Grandes/Argentinien vorgesehen.

Inhaltsverzeichnis

1	Gegenstand und Zielsetzung des Vorhabens.....	11
2	Technologischer Lösungsansatz	13
2.1	Stand der Wissenschaft und Technik.....	13
2.2	Neuheit des Lösungsansatzes	15
3	Abrechnung der Arbeitspakete.....	21
4	Klassifizierung und Charakterisierung lithiumhaltiger Natursolen.....	22
5	Literatur- und Datenrecherche	24
5.1	Stand der Technik bezüglich einzelner Prozessschritte	24
5.1.1	Zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Erzen.....	24
5.1.1.1	Überblick zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Erzen	24
5.1.1.2	Säureaufschluss	25
5.1.1.3	Alkalischer Aufschluss	25
5.1.1.4	Salzaufschluss.....	26
5.1.1.5	Acetat-Verfahren	27
5.1.2	Gewinnung von Lithium aus natürlichen Salzlaugen	27
5.1.2.1	Grundüberlegungen zur Li-Gewinnung aus natürlichen Salzlaugen.....	27
5.1.2.2	Fällung von Lithiumverbindungen	28
5.1.2.3	Kristallisation von Lithiumsalzen	30
5.1.2.4	Extraktionsverfahren für Lithium	31
5.1.2.5	Ionenaustauschverfahren für Lithium.....	33
5.1.2.6	Adsorptionsverfahren für Lithium	35
5.1.3	Gewinnung von Lithium aus dem Meer.....	35
5.1.4	Überblick über die Prozesstechnologien zur Gewinnung von Lithium aus Natursolen	37
5.2	Datensätze der Lösungsgleichgewichte.....	39
6	Labor- und Technikumsversuche.....	50
6.1	Versuchskonzeption	50
6.2	Eindunstungsversuche	54
6.2.1	Durchführung der Eindunstungsversuche	54
6.2.2	Auswertung der Eindunstungsversuche.....	60
6.2.2.1	Eindunstungsversuch mit Testlösung A	60
6.2.2.1.1	Massenbilanz der Testlösung A.....	60
6.2.2.1.2	Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung A	60
6.2.2.1.3	Zusätzlich ermittelte Lösungsgleichgewichte für Testlösung A.....	64
6.2.2.2	Eindunstungsversuch mit Testlösung B	65
6.2.2.2.1	Massenbilanz der Testlösung B.....	65
6.2.2.2.2	Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung B	66
6.2.2.3	Eindunstungsversuch mit Testlösung C.....	70
6.2.2.3.1	Massenbilanz der Testlösung C.....	70
6.2.2.3.2	Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung C	70
6.2.2.4	Eindunstungsversuch mit Testlösung D.....	75
6.2.2.4.1	Massenbilanz der Testlösung D.....	75
6.2.2.4.2	Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung D	75
6.2.2.4.3	Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfades von Testlösung D.....	80
6.2.2.5	Eindunstungsversuch mit einer Originallösung	82
6.2.2.5.1	Massenbilanz der Originallösung	82
6.2.2.5.2	Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei der Originallösung	82
6.2.3	Zusammenfassende Bewertung der Eindunstungsversuche.....	87

6.3	Dampfdruckbestimmung	89
6.3.1	Durchführung der Dampfdruckbestimmung	89
6.3.2	Ergebnisse der Dampfdruckbestimmung	91
6.4	Ermittlung von Lösungsgleichgewichten	93
6.4.1	Versuchsdurchführung zur Ermittlung von Lösungsgleichgewichten	93
6.4.2	Ergebnisse der Ermittlung von Lösungsgleichgewichten	94
6.5	Eindampfversuche	96
6.5.1	Durchführung der Eindampfversuche	96
6.5.1.1	Versuchsaufbau und Versuchsgegenstand	96
6.5.1.2	Durchführung der Eindampfversuche mit einer LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O Testlösung (Eindampfversuche 1 und 2)	97
6.5.1.3	Durchführung eines mehrstufigen Eindampfversuchs mit einer LiCl-NaCl-KCl-B ₂ O ₃ -H ₂ O Testlösung (Eindampfversuch 3)	98
6.5.2	Auswertung der Eindampfversuche	100
6.5.2.1	Auswertung der Eindampfversuche mit einer LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O Testlösung (Eindampfversuche 1 und 2)	100
6.5.2.2	Auswertung des mehrstufigen Eindampfversuchs mit einer LiCl-NaCl-KCl- B ₂ O ₃ -H ₂ O Testlösung (Eindampfversuch 3)	101
6.5.2.3	Zusammenfassende Bewertung der Eindampfversuche	104
6.6	Schmelzpunktbestimmung	105
6.6.1	Durchführung der Schmelzpunktbestimmung	105
6.6.2	Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmung	106
7	Zusammenfassung der Ergebnisse und deren Diskussion	110
8	Fortführung des Projektes	112
9	Quellen	114

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verarbeitung der sulfatarmen Lösung aus dem Salar de Atacama/Chile	13
Abbildung 2: Verarbeitung der sulfatreichen Lösung aus dem Salar de Atacama/Chile	14
Abbildung 3: Herstellungsprozess von Li_2CO_3 nach dem Stand der Technik	15
Abbildung 4: Beispielhafter Prozesspfad zur Separation von LiCl und MgCl_2 im ternären Lösungssystem $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	16
Abbildung 5: Lösungsansatz zur Gewinnung von LiCl aus sulfatarmen Natursolen	17
Abbildung 6: Prinzipieller Lösungsansatz zur Gewinnung von Li-Salzen und anderer Wertstoffe aus sulfatreichen Lösungen	18
Abbildung 7: Prinzipschema zur Herstellung von Li_2CO_3 aus den gewonnenen Salzen	19
Abbildung 8: Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von der Temperatur in den binären Lösungssystemen $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ und $\text{KCl-H}_2\text{O}$ (linke Seite) und im ternären Lösungssystem $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ (rechte Seite); [12; 13]	40
Abbildung 9: Graphische Darstellung der Löslichkeit von LiCl in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [6]	42
Abbildung 10: Schematische Darstellung der vorgesehenen Verfahrensschritte zur Gewinnung von Lithiumverbindungen einschließlich der erforderlichen Technikumsversuche	50
Abbildung 11: Modellanlage zur Nachbildung von Evaporationsprozessen; Technikum K-UTEC	55
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Modellanlage zur Nachbildung von Evaporationsprozessen; Technikum K-UTEC	55
Abbildung 13: Eindunstungsversuch Testlösung A - Massenbilanz	60
Abbildung 14: Graphische Darstellung des solaren Eindunstungsprozesses der Lösung A im Vergleich mit Literaturdaten des Lösungssystems $\text{LiCl-NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ für 25 °C und mit der durch Kühlen auf $+10\text{ °C}$, 0 °C und -10 °C experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung einer ähnlichen Beispiellösung sowie die Entwicklung des Koexistenzpunktes der Salze $\text{LiCl-H}_2\text{O}$, NaCl , KCl in Abhängigkeit von der B_2O_3 Konzentration nach [10] als Auftragung LiCl gegen KCl	62
Abbildung 15: Graphische Darstellung des solaren Eindunstungsprozesses der Lösung A im Vergleich mit Literaturdaten des Lösungssystems $\text{LiCl-NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ für 25 °C und mit der durch Kühlen auf $+10\text{ °C}$, 0 °C und -10 °C experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung einer ähnlichen Beispiellösung sowie die Entwicklung des Koexistenzpunktes der Salze $\text{LiCl-H}_2\text{O}$, NaCl , KCl in Abhängigkeit von der B_2O_3 Konzentration nach [10] als Auftragung LiCl gegen NaCl	63
Abbildung 16: Eindunstungsversuch Testlösung B - Massenbilanz	66
Abbildung 17: Eindunstungspfad der Testlösung B im Gleichgewichtsdiagramm MgSO_4 gegen MgCl_2 des quinären Systems der ozeanischen salze bei 25 °C und NaCl sowie KCl Sättigung (modifiziertes Authenrieth Diagramm) und die Entwicklung der Konzentration von LiCl und B_2O_3 in Lösung B in Abhängigkeit von der MgCl_2 Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess	68
Abbildung 18: Entwicklung des Konzentration von NaCl und KCl in Testlösung B in Abhängigkeit von der MgCl_2 Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess	69
Abbildung 19: Eindunstungsversuch Testlösung C - Massenbilanz	70

Abbildung 20: Eindunstungspfad der Testlösung C (schwarze Kreuze), dargestellt in der Auftragung CaCl_2 gegen KCl und im Vergleich mit ausgewählten Isothermen des Lösungssystems $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [16].....	72
Abbildung 21: Eindunstungspfad der Testlösung C (schwarze Kreuze), dargestellt in der Auftragung CaCl_2 gegen NaCl und im Vergleich mit ausgewählten Isothermen des Lösungssystems $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [16].....	73
Abbildung 22: Eindunstungspfad der Testlösung C, dargestellt in der Auftragung LiCl bzw. B_2O_3 gegen CaCl_2 und im Vergleich mit den aus den Messdaten ermittelten Regressionsgeraden.....	74
Abbildung 23: Eindunstungsversuch Testlösung D - Massenbilanz.....	75
Abbildung 24: Eindunstungspfad der Testlösung D im Gleichgewichtsdiagramm MgSO_4 gegen MgCl_2 des quinären Systems der ozeanischen salze bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und NaCl sowie KCl Sättigung (modifiziertes Authenrieth Diagramm) und die Entwicklung der Konzentration von LiCl und B_2O_3 in Lösung D in Abhängigkeit von der MgCl_2 Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess.....	77
Abbildung 25: Entwicklung des Konzentration von KCl in Testlösung D in Abhängigkeit von der MgCl_2 Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess und der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfades.....	78
Abbildung 26: Entwicklung des Konzentration von NaCl in Testlösung D in Abhängigkeit von der MgCl_2 Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess und der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfades.....	79
Abbildung 27: Entwicklung des Konzentration von NaCl in Testlösung D in Abhängigkeit von der MgCl_2 Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess und der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfades.....	80
Abbildung 28: Eindunstungsversuch mit Originallösung vom Salar de Salinas Grandes/Argentinien - Massenbilanz.....	82
Abbildung 29: Eindunstungspfad der Originallösung in der Auftragung LiCl gegen KCl im Vergleich mit Gleichgewichtsdaten des Systems $\text{LiCl-NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ bei gleichzeitiger Sättigung von NaCl und KCl bei $25\text{ }^\circ\text{C}$	84
Abbildung 30: Eindunstungspfad der Originallösung in der Auftragung LiCl gegen NaCl im Vergleich mit Gleichgewichtsdaten des Systems $\text{LiCl-NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ bei gleichzeitiger Sättigung von NaCl und KCl bei $25\text{ }^\circ\text{C}$	85
Abbildung 31: Eindunstungspfad der Originallösung in der Auftragung LiCl und MgCl_2 gegen CaCl_2	86
Abbildung 32: Einflussfaktoren und deren Wechselwirkungen beim solaren Eindunstungsprozess.....	88
Abbildung 33: Apparatur zur Bestimmung der Dampfdrücke; Technikum K-UTEC.....	89
Abbildung 34: Antoine-Geraden aus der Auftragung des Logarithmus des Druckes gegen den Kehrwert des absoluten Temperatur.....	91
Abbildung 35: Analysenergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen aus den einzelnen Ansätzen gewonnenen Lösungsproben und der Mittelwert der Konzentration für LiCl und MgCl_2 des jeweiligen Ansatzes in der Auftragung LiCl gegen MgCl_2	95
Abbildung 36: Eindampfapparatur im Labormaßstab; K-UTEC.....	96
Abbildung 37: Schematische Darstellung des Eindampfversuches 3.....	98
Abbildung 38: Apparatur zur Schmelzpunktbestimmung; Technikum K-UTEC.....	105

Abbildung 39: Darstellung der Testmischungen in molaren Relationen im Jaenecke Diagramm. 108
Abbildung 40: Schmelz- und Erstarrungspunkte unterschiedlicher Gemische
mit $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 109

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammensetzung der Natursole verschiedener Andensalares nach GARKUS [6]	23
Tabelle 2:	Lithiumvorkommen in Salzlösungen natürlichen Ursprungs [14; 53]	28
Tabelle 3:	Löslichkeit von LiCl in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [6]	42
Tabelle 4:	Löslichkeit von Kaliumchlorid im ternären Lösungssystem $\text{KCl-LiCl-H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen und Lithiumchloridkonzentrationen [6]	43
Tabelle 5:	Löslichkeit von Natriumchlorid im ternären Löslichkeitssystem $\text{NaCl-LiCl-H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen und Lithiumchloridkonzentrationen [6]	44
Tabelle 6:	Zweissalzpunkte in Abhängigkeit von der Temperatur für die Lösungssysteme $\text{KCl-LiCl-H}_2\text{O}$ und $\text{NaCl-LiCl-H}_2\text{O}$ [6]	45
Tabelle 7:	Metastabile Lösungsgleichgewichte des quaternären Lösungssystems $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ bei $T = 288 \text{ K}$ [8]	45
Tabelle 8:	Bodenkörper im Lösungssystem $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ [9]	46
Tabelle 9:	Phasengleichgewichte für das Lösungssystem $\text{LiCl-NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ bei $298,15 \text{ K}$ [10]	47
Tabelle 10:	Das Fünf-Komponenten-System $\text{Li-Na-K-SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ bei 25°C [11]	48
Tabelle 11:	Lösungssysteme der Testlösungen A bis D und der Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien	58
Tabelle 12:	Zusammensetzung der Testlösungen A bis D und der Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien	59
Tabelle 13:	Eindunstungsversuch Testlösung A - Entwicklung der Lösungszusammensetzung	61
Tabelle 14:	Eindunstungsversuch Testlösung A - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)	61
Tabelle 15:	Einfluss der Temperatur auf den solaren Eindunstungsprozess einer Lösung des Typs A ($\text{LiCl-NaCl-KCl-H}_2\text{O}$) mit B_2O_3 als Begleitkomponente	64
Tabelle 16:	Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen von NaCl , KCl und LiCl in $\text{g}/1000\text{gH}_2\text{O}$ bei Koexistenz von NaCl , KCl und $\text{LiCl-H}_2\text{O}$	65
Tabelle 17:	Eindunstungsversuch Testlösung B - Entwicklung der Lösungszusammensetzung	66
Tabelle 18:	Eindunstungsversuch Testlösung B - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)	67
Tabelle 19:	Eindunstungsversuch Testlösung C - Entwicklung der Lösungszusammensetzung	71
Tabelle 20:	Eindunstungsversuch Testlösung C - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)	71
Tabelle 21:	Eindunstungsversuch Testlösung D - Entwicklung der Lösungszusammensetzung	76
Tabelle 22:	Eindunstungsversuch Testlösung D - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)	76

Tabelle 23:	Zusammensetzung der Proben von Testlösung D im Verlauf des solaren Eindunstungsprozesses nach Abkühlen der Lösung auf +25°C und Abtrennung des dabei kristallisierten Feststoffes	81
Tabelle 24:	Zusammensetzung der Proben von Testlösung D im Verlauf des solaren Eindunstungsprozesses nach Abkühlen der Lösung auf +5°C und Abtrennung des dabei kristallisierten Feststoffes	81
Tabelle 25:	Eindunstungsversuch mit Originallösung vom Salar de Salinas Grandes/Argentinien - Entwicklung der Lösungszusammensetzung	83
Tabelle 26:	Eindunstungsversuch mit Originallösung vom Salar de Salinas Grandes/Argentinien - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet).....	84
Tabelle 27:	Zusammensetzung der Testlösungen für die Bestimmung der Dampfdrücke	90
Tabelle 28:	Ermittelte Antoine-Parameter in Abhängigkeit von der LiCl und MgCl ₂ Konzentration	92
Tabelle 29:	Gewählte Ansätze für die Durchführung der Versuchsreihe zur Ermittlung von Lösungsgleichgewichten.....	94
Tabelle 30:	Bei verschiedenen Temperaturen für die verschiedenen Ansätze ermittelte Konzentration von LiCl und MgCl ₂ in der Lösung	95
Tabelle 31:	Zusammensetzung der im Eindampfversuch 3 eingesetzten Testlösung (Lösungssystem NaCl-KCl-LiCl-B ₂ O ₃ -H ₂ O mit Nebenkomponenten)	98
Tabelle 32:	Zusammensetzung der Start- und Mutterlösungen der Eindampfversuche 1 und 2 (Lösungssystem LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O).....	101
Tabelle 33:	Zusammensetzung der aus den Eindampfversuchen 1 und 2 resultierenden ungewaschenen und gewaschenen Salze (Lösungssystem LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O).....	101
Tabelle 34:	Mengengerüst des Eindampfversuches 3	102
Tabelle 35:	Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des Eindampfversuches 3 (Lösungssystem NaCl-KCl-LiCl-B ₂ O ₃ -H ₂ O).....	103
Tabelle 36:	Zusammensetzung des aus dem Eindampfversuch 3 resultierenden haftlaugenfrei gerechneten Salzes (Lösungssystem NaCl-KCl-LiCl-B ₂ O ₃ -H ₂ O)	103
Tabelle 37:	Mischungsverhältnisse der Substanzen zur Herstellung der Testmischungen für die Bestimmung der Schmelzpunkte.....	106
Tabelle 38:	Die anhand der Mischungsverhältnisse berechneten Konzentrationen von LiCl und MgCl ₂ in den geschmolzenen Testmischungen	107
Tabelle 39:	Die anhand der Mischungsverhältnisse stöchiometrischen Faktoren von LiCl und MgCl ₂ in den geschmolzenen Testmischungen	108

Mineralientabelle

Anhydrit	CaSO_4	Kainit	$\text{KMgClSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$ ($\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
Antarcticit	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Arcanit	K_2SO_4	Langbeinit	$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$
Artinit	$\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Leonhartit	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Leonit	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Blödit	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Astrakanit)	Löweit	$\text{Na}_{12}\text{Mg}_7(\text{SO}_4)_{13} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Magnesit	MgCO_3
Calcit	CaCO_3	Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Carnallit	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pentahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
D'Ansit	$\text{Na}_{21}\text{MgCl}_3(\text{SO}_4)_{10}$	Gorgeyit	$\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Polyhalit	$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Schönit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Giorgiosit	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sylvit	KCl
Glaserit	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	Syngenit	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Glauberit	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	Tachyhydrat	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Halit	NaCl	Thenardit	Na_2SO_4
Hexahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vanthoffit	$\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$

1 Gegenstand und Zielsetzung des Vorhabens

Lithium und Lithiumverbindungen gehören zu den Produkten, bei denen weltweit ein stetig wachsender Bedarf zu verzeichnen ist. Die zunehmende wirtschaftliche Bedeutung ist dabei insbesondere auf deren breites Einsatzspektrum zurückzuführen und spiegelt sich sowohl in einem stetigen Anstieg der Weltproduktion als auch in der Entwicklung des Preisniveaus wider.

Lithiumverbindungen werden aus Mineralien und aus Salzseen gewonnen. Während das in den Mineralien vorkommende Lithium erst energieaufwendig aufgeschlossen werden muss, liegt es in den natürlichen Salzlösungen bereits in gelöster Form vor. Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist die Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze Lithiumchlorid (LiCl) bzw. Lithiumsulfat (Li₂SO₄) bis dato jedoch stets an die Herstellung von Lithiumcarbonat (Li₂CO₃) als Zwischenprodukt gebunden. Das Lithiumcarbonat ist ein nur mäßig lösliches Mineral und kann, wenn die Lösung quasi frei von Magnesium und Calcium ist, in einfacher Weise durch die Zufuhr von Soda gefällt werden. In der Praxis ist dieser Herstellungsweg immer mit einer Fällung von Magnesiumhydroxid sowie Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat und mit einer weiterführenden Laugenreinigung verbunden.

Ein direktes Verfahren zur unmittelbaren Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze LiCl bzw. Li₂SO₄ existiert bis dato nicht. Die Entwicklung eines solchen Verfahrens, bei dem die bisher notwendigen energie- und rohstoffintensiven Aufbereitungsschritte eingespart werden können, wird von K-UTEC angestrebt. Die Prozessroute soll hierbei über Lithiumchlorid bzw. Lithiumsulfat in technischer Qualität, bevorzugt jedoch über Lithiumchlorid in Batteriequalität, verlaufen. Gleichzeitig wird eine nahezu vollständige Verwertung der großen, wertstoffreichen und bis dato nur wenig genutzten Natursolen angestrebt. So sollen als vermarktungsfähige Nebenprodukte auch Kalidüngesalze, Borate, Alkalisulfate und Steinsalz gewonnen werden.

Darüber hinaus sollen die an den künftigen Aufbereitungsstandorten zur Verfügung stehenden erneuerbaren Energiequellen, wie die Solar- und Windenergie sowie die natürliche Kälte, soweit wie möglich in den Prozess integriert werden. Gleichzeitig ist die Gewinnung von entsalztem Prozess- und Trinkwasser vorgesehen.

Das angestrebte Verfahren ist weltweit einmalig und wird im globalen Maßstab einen wichtigen Beitrag zur effizienten Nutzung der Ressourcen leisten.

Die K-UTEC hat im Oktober 2009 bei der DBU einen Antrag auf die Förderung dieses Vorhabens eingereicht [1]. Nach gemeinsamer Absprache wurde das Gesamtvorhaben fachlich und finanziell geteilt, um zunächst in Labor- und Technikumsversuchen dessen prinzipielle Machbarkeit nachzuweisen. Diese erste Projektphase (Phase 1) wurde im Zeitraum vom 01.01.2010 bis zum

31.12.2010 unter dem Aktenzeichen Az. 26826-31 durchgeführt. Der Arbeits- und Versuchsumfang sowie die hieraus resultierenden Ergebnisse werden im vorliegenden Bericht umfassend erläutert.

Aufgrund der bisher erreichten positiven Versuchsergebnisse wurde bereits im Dezember 2010 die Fortführung des Vorhabens beantragt [3]. In der zweiten Projektphase ist neben weiterführenden Labor- und Technikumsversuchen zusätzlich die Einbeziehung eines Originalstandortes vorgesehen. Hierfür soll im Andensalar de Salinas Grandes/Argentinien eine Pilotanlage errichtet und betrieben werden. Nur auf diese Weise können die reale Evaporation der Natursole abgebildet und die erneuerbaren Energieträger in den Prozess integriert werden.

2 Technologischer Lösungsansatz

2.1 Stand der Wissenschaft und Technik

Prozesse, über die Lithiumsalze, Borate, Kalidüngesalze, Alkalisulfate und Steinsalz aus Natursole gewonnen werden können, existieren bereits. Nach dem Stand der Technik sind diese bei zu hohen Magnesiumgehalten jedoch an die Fällung großer Mengen von Magnesiumhydroxid gebunden.

Als Vergleichsbeispiel gegenüber dem zu entwickelnden, neuartigen Verfahrensweg soll nachfolgend der Gewinnungsprozess von Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) aus Natursolen dienen, der im Salar de Atacama/Chile angewandt wird. Dieser Prozess kann aufgrund der Zusammensetzung der Prozesslösung und der weitgehend vollständigen Nutzung ihrer Inhaltsstoffe als Stand der Technik angesehen werden.

Für die Herstellung von ca. 60.000 t Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) sind ca. 7,9 Mio. t/a Natursole aus dem Salar de Atacama zu fördern und durch Solarevaporation aufzukonzentrieren. Zunächst werden aus dieser Lösung Handelsprodukte wie Kaliumsulfat (SOP) und Borsäure gewonnen. Das ebenfalls sehr rein anfallende Natriumchlorid bleibt weitgehend ungenutzt.

Im Salar de Atacama werden sowohl eine sulfatreiche als auch eine sulfatarme Lösung gefördert und unterschiedlich verarbeitet. Zurzeit wird lediglich die sulfatarme Lösung genutzt, um neben Kaliumchlorid Lithiumcarbonat herzustellen. Die sulfatreiche Lösung dient der Herstellung von SOP (K_2SO_4) und Borsäure. Die Gewinnung von Lithiumcarbonat erfolgt dabei nicht. Die bei beiden Lösungen angewandten Prozessschritte sind in Abbildung 1 und in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

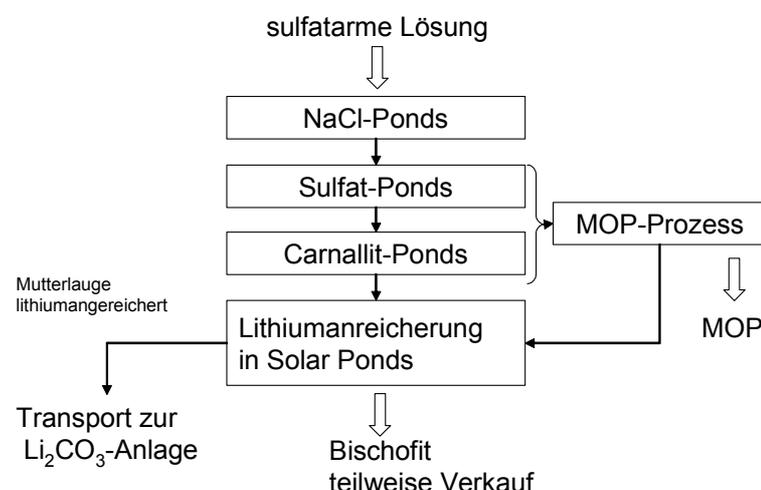


Abbildung 1: Verarbeitung der sulfatarmen Lösung aus dem Salar de Atacama/Chile

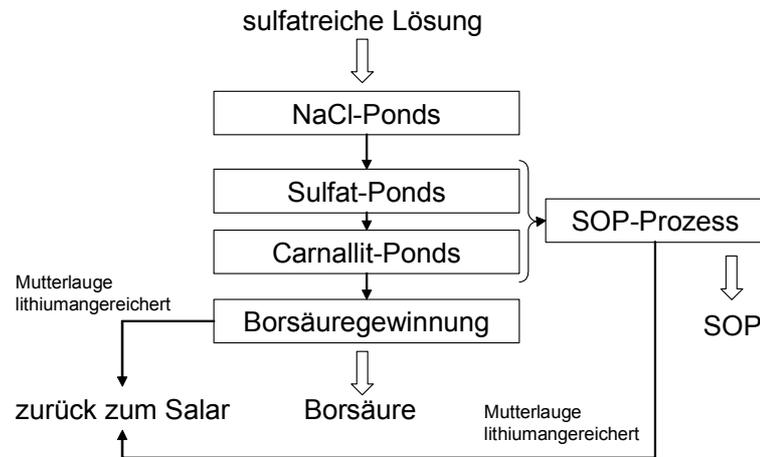


Abbildung 2: Verarbeitung der sulfatreichen Lösung aus dem Salar de Atacama/Chile

Für die Verarbeitung der lithiumangereicherten Mutterlauge aus dem Prozess der sulfatarmen Lösungen (siehe Abbildung 1) sind weitere Verfahrensschritte erforderlich, um das Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) durch Fällung mit Soda zu gewinnen.

Wie in Abbildung 3 ersichtlich, muss zuerst die Lösung durch Anwendung von Selektionenaustauschern oder mittels Solvent-Extraktionsverfahren weitgehend an Bor entfrachtet werden. Anschließend sind die enthaltenen Störbestandteile Sulfat, Magnesium und Calcium durch die Zufuhr von Kalkmilch und Soda zweistufig zu entfernen. Das hierbei entstehende Fällprodukt wird zuerst gewaschen und dann ohne eine weitere Nutzung aufgehaldet. Erst danach ist die Lösung für die Erzeugung von Li_2CO_3 geeignet.

Bei der Durchführung dieser vorgelagerten Prozessschritte werden insgesamt 14,3 kt/a NaOH, 20,0 kt/a CaO und 38,6 kt/a Soda verbraucht.

Bei anderen zur Herstellung von Li_2CO_3 genutzten Natursolevorkommen werden ähnliche Verfahrensschritte angewendet.

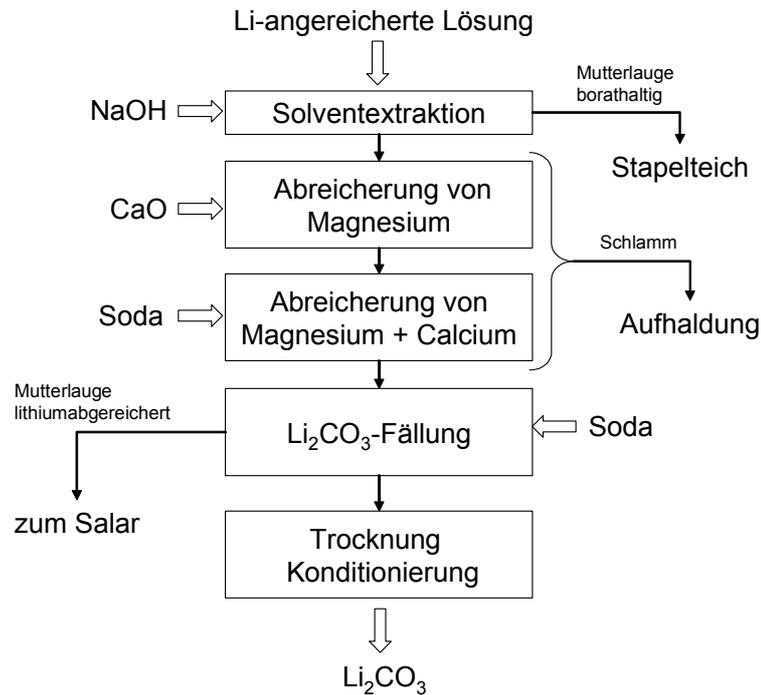


Abbildung 3: Herstellungsprozess von Li_2CO_3 nach dem Stand der Technik

Wie aus Abbildung 1 bis Abbildung 3 ersichtlich wird, können Lithiumchlorid oder Lithiumsulfat in technischer Qualität auf diesem Weg nicht direkt hergestellt werden. Dafür wäre eine fraktionierte Kristallisation des Lithiumchlorids bzw. des Lithiumsulfats aus den komplex zusammengesetzten Natursolen erforderlich. Bis heute gibt es kein erfolgreiches Verfahren mit diesem Wirkprinzip. Dieser Lösungsansatz als Schwerpunkt des Forschungsvorhabens wird im nachfolgenden Kapitel 2.2 beschrieben.

2.2 Neuheit des Lösungsansatzes

In Abweichung zu den bei den Herstellern von Lithiumsalzen praktizierten Verfahren wird nicht Lithiumcarbonat, sondern Lithiumchlorid bzw. Lithiumsulfat als Primärprodukt aus den natürlichen Salzlösungen gewonnen. Der Kernprozess beinhaltet eine fraktionierte Kristallisation der Lithiumsalze unmittelbar aus den Natursolen nach dem die Lithiumkonzentration durch Verdunstung in ausreichendem Maße angehoben wurde.

Dafür werden bereits bekannte bzw. noch zu ermittelnde Löslichkeitsdaten der einzelnen Lösungskomponenten angewendet bzw. die Lösungsgleichgewichte dieser komplex zusammengesetzten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und Salinitäten genutzt. Zusätzlich werden auch die

Schmelzgleichgewichte der mit den Lösungskomponenten korrespondierenden Salzhydrate für eine eventuelle Nutzbarkeit berücksichtigt.

Im Idealfall kann Lithiumchlorid unmittelbar aus den Lösungen gewonnen werden. Aber auch die Kristallisation von Lithiumsulfat basiert auf dem gleichen Wirkprinzip.

Ein Beispiel für einen möglichen Lösungsweg zur Herstellung von Lithiumchlorid ist in Abbildung 4 dargestellt.

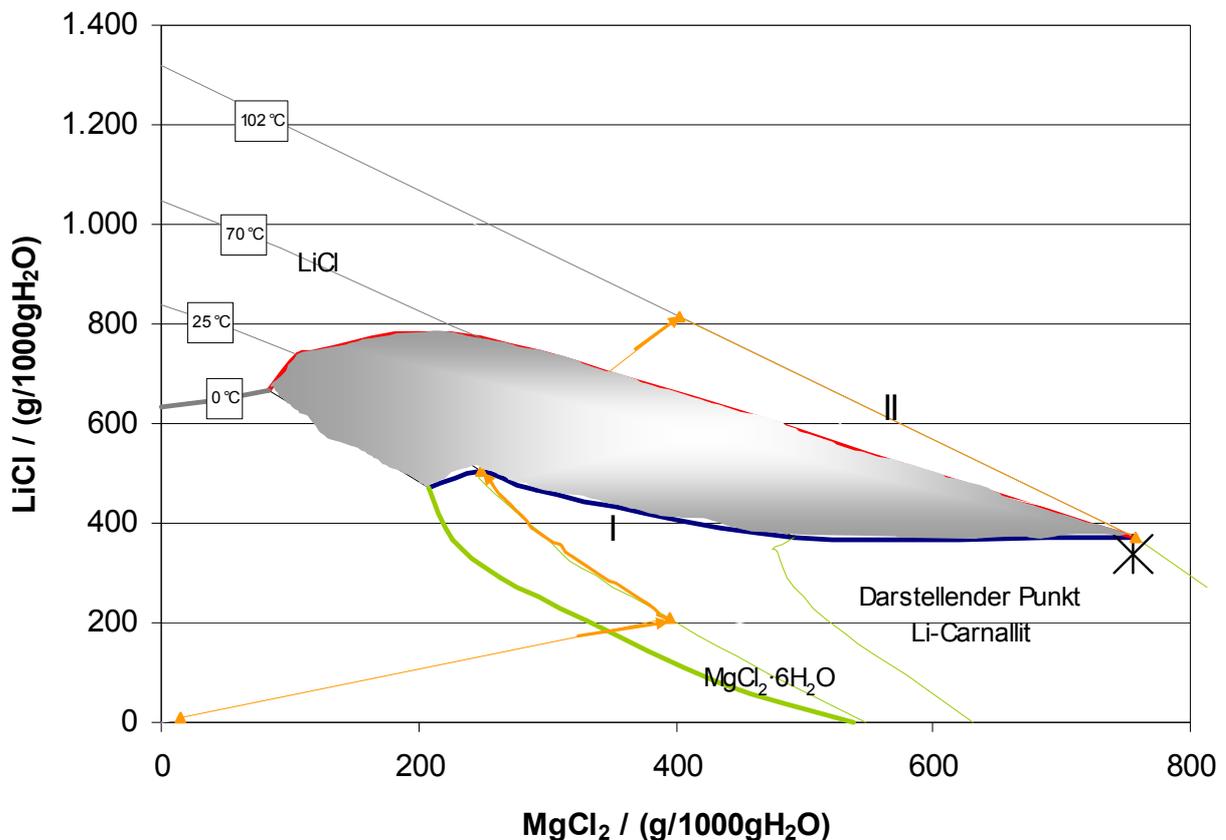


Abbildung 4: Beispielhafter Prozesspfad zur Separation von LiCl und MgCl₂ im ternären Lösungssystem LiCl-MgCl₂-H₂O

Das Verarbeitungsprinzip wird wie folgt angewandt:

Bei der Gewinnung von Lithiumchlorid aus sulfatarmen Natursolen (siehe Abbildung 5) wird die Lösung zunächst bis zur beginnenden Kristallisation von MgCl₂ solar eingedunstet. Dabei kristallisierende Mineralsalze werden entsprechend ihrer Kristallisationsfolge separiert. Im nachfolgenden Schritt wird durch Eindampfung (wenn möglich solar) im Temperaturbereich von 0 °C bis 30 °C

Bischofit kristallisiert (Kristallisationsschritt I). Der Eindunstungsprozess wird bis zur beginnenden Kristallisation von Li-Carnallit ($\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) fortgesetzt. Anschließend folgt eine Verdampfung bei hohen Temperaturen. Die Temperatur wird so hoch gewählt, dass die Kristallisation von Li-Carnallit sicher vermieden wird. Im hohen Temperaturbereich kann die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation von LiCl aufkonzentriert werden. Danach wird unter gezielter Kristallisation von LiCl die Verdampfung bei hoher Temperatur fortgesetzt, bis MgCl_2 zu kristallisieren beginnt. Auf diese Weise kann LiCl separat neben MgCl_2 (Bischofit) gewonnen werden.

Da dieser Lösungsweg bisher nur theoretisch betrachtet wurde, die Isothermen der LiCl-Sättigung bei hoher Temperatur in Abhängigkeit von MgCl_2 nur sehr unzureichend bekannt sind und in realen Systemen auch NaCl, KCl und Sulfate in geringer Konzentration vorkommen, die die Gleichgewichtsdaten beeinflussen, ist bis zur Umsetzung in ein industrielles Verfahren eine Erprobung und Optimierung der Verfahrensparameter zwingend erforderlich.

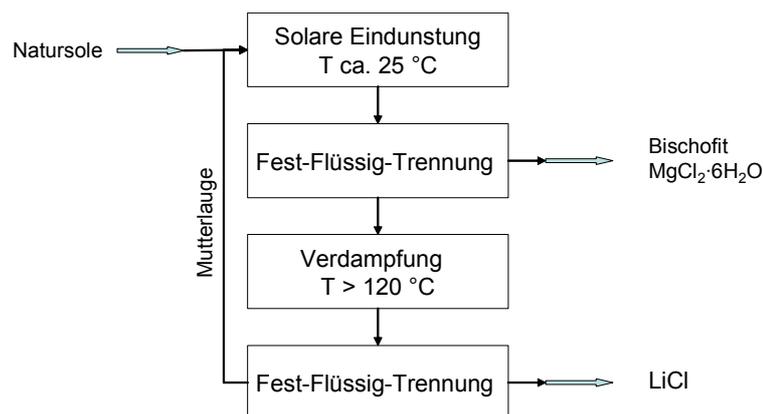


Abbildung 5: Lösungsansatz zur Gewinnung von LiCl aus sulfatarmen Natursolen

Die Herstellung von Lithiumsulfat beim Vorliegen von sulfatreichen Natursolen mit relevanten Lithiumkonzentrationen (siehe Abbildung 6) kann unmittelbar oder über die Kristallisation des Doppelsalzes $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ erfolgen. Da die Löslichkeit von Li_2SO_4 deutlich niedriger als die von LiCl ist, beginnt die Separation aus der Lösung bereits nach deutlich niedrigeren Verdunstungsgraden und somit voraussichtlich gemeinsam mit KCl oder entsprechenden Doppelsalzen. Die Auftrennung dieser Salzgemische kann durch Flotation, Schwerentrennung oder Umlösen erfolgen. Da viele Doppelsalze als Hydrate auskristallisieren, kann die Reinigung auch durch ein selektives Schmelzen und Rekristallisieren der Salzhydrate erfolgen. Es ist bekannt, dass man Li_2SO_4 durch Zufuhr von MgSO_4 aus einer wässrigen Lösung aussalzen kann. Das lithiumfreie Lösungssystem $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist in der Literatur gut beschrieben. Prozesse zur Kristallisation von K_2SO_4 und MgSO_4 aus diesen Lösungen werden technisch angewandt. Folglich sollte auch ein Gemisch aus

Li_2SO_4 , K_2SO_4 und MgSO_4 , wie es beispielsweise bei den natürlichen Eindunstungsprozessen der sulfatreichen Lösung im Salar de Atacama auftritt, mit analogen Prozessen unter Anwendung von selektivem Laugen und Rekrystallisation durch Temperaturabsenkung in seine Einzelbestandteile MgSO_4 , K_2SO_4 und Li_2SO_4 aufgetrennt werden können. Bisher sind lediglich die Aufbereitung durch Flotation und das Aussalzen von Li_2SO_4 mittels Magnesiumsulfat in der Literatur beschrieben und finden bei der Gewinnung von Lithiumsulfat bis heute keine großtechnische Anwendung.

Weiterhin sollte es auch möglich sein LiCl aus sulfatreichen Lösungen zu gewinnen. Hierfür wird, wie in Abbildung 6 verdeutlicht, zunächst ein möglichst großer Anteil des gelösten Sulfats zur Herstellung von kommerziellen Sulfaten, z. B. Kaliumsulfat (SOP) verwendet. Dazu ist im Primärkristallinat eine gezielte Einstellung des Verhältnisses von Sulfat zu Kalium erforderlich. Das evtl. noch überschüssige Sulfat kristallisiert bei weiterer Erhöhung der MgCl_2 -Konzentration als Magnesiumsulfat aus. Das ist der erste Schritt zur Gewinnung von Borsäure, bei dem die Konzentration von B_2O_3 bis annähernd zur Sättigung durch solare Evaporation angehoben wird. Nach dem Ansäuern der Lösung kristallisiert die Borsäure aus. Es bleibt eine mit Lithiumchlorid angereicherte Lösung übrig, die zusammen mit der Mutterlauge des SOP-Prozesses in ähnlicher Weise wie in Abbildung 5 beschrieben zur Gewinnung von Lithiumchlorid genutzt wird. Auch dieser Lösungsansatz ist neu.

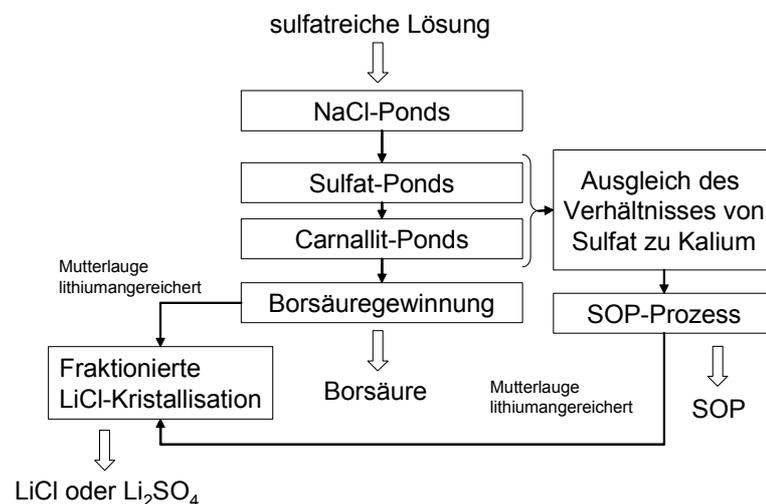


Abbildung 6: Prinzipieller Lösungsansatz zur Gewinnung von Li-Salzen und anderer Wertstoffe aus sulfatreichen Lösungen

Sind die Problemstellungen sowohl für sulfatarme als auch für sulfatreiche Natursolen mit hohem Lithiumgehalt gelöst, so sind sämtliche Salzseen der Welt für eine direkte Lithiumsalzgewinnung

geeignet. Die einzige Voraussetzung ist eine ausreichend hohe Startkonzentration an Lithiumsalzen.

Auch die Umwandlung der gewonnenen Lithiumsalze in Lithiumcarbonat kann in vereinfachter Weise erfolgen. In Abbildung 7 ist der Verfahrensweg dargestellt. Gegenüber dem aufwändigen Prozess der Laugenreinigung ist lediglich die fraktionierte Kristallisation von Natriumchlorid oder Natriumsulfat aus einer im Kreislauf geführten Mutterlauge erforderlich, da sich diese Reaktionsprodukte sonst in der Lösung anreichern und das Zielprodukt Lithiumcarbonat verunreinigen würden.

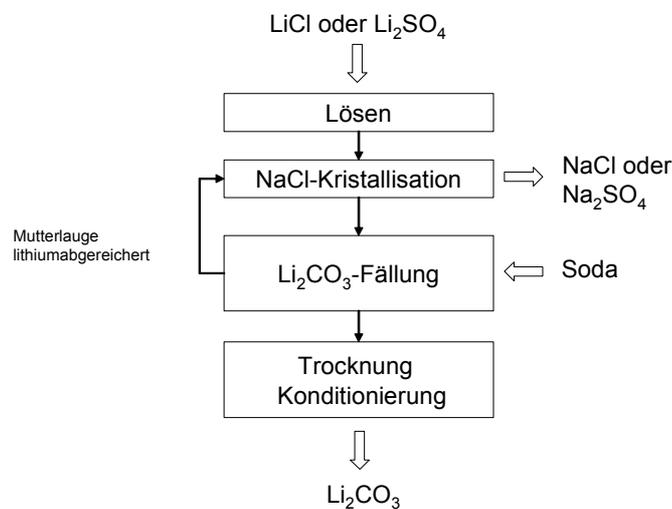


Abbildung 7: Prinzipschema zur Herstellung von Li₂CO₃ aus den gewonnenen Salzen

Eine optimierte fraktionierte Kristallisation von LiCl oder Li₂SO₄ aus Salzhydratschmelzen wird ergänzend zur Erhöhung der Verfahrenseffizienz bzw. der Produktreinheit angewendet. Es ist bekannt, dass mehrfaches Aufschmelzen von Feststoffgemischen zu deren Separation oder zur Reinigung von Feststoffen angewendet werden kann. Dieses Wirkprinzip soll bei den aus den Natursolen kristallisierenden Salzhydraten am Beispiel der Gewinnung von Li-Salzen erprobt werden.

Das primäre Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines Verfahrens zur direkten Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze Lithiumchlorid und Lithiumsulfat, dessen theoretischer Lösungsansatz vorangehend umfassend beschrieben wurde. Die Ausarbeitung eines ökonomisch und ökologisch effektiven Verfahrens beinhaltet gleichzeitig eine vollständige Verwertung der großen, wertstoffreichen und bis dato nur wenig genutzten Natursolen sowie Einbindung regenerativer Energiequellen in den Prozess.

Die in der Natursole enthaltenen Begleitstoffe stören einerseits die Herstellung von Lithium und müssen im aufwendigen Verfahren aus der Lösung entfernt werden, andererseits stellen einige von ihnen selbst Wertkomponenten mit einem hohen Marktpotential dar. Neben den Lithiumsalzen sollen daher als vermarktungsfähige Nebenprodukte auch Kalidüngesalze, Borate, Alkalisulfate und Steinsalz gewonnen werden. Durch diese nahezu vollständige Nutzung der Natursolen wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gesteigert.

Die Energieversorgung in den existierenden, nach dem Stand der Technik arbeitenden Anlagen basiert auf konventionellen Energieträgern. Die Salzseen befinden sich jedoch meist in abgelegenen und somit nur schwer zugänglichen Bergregionen, so dass der Aufwand für die Zufuhr der notwendigen Prozessmedien und Energieträger z. T. erheblich ist. Es ist daher vorgesehen, die an den künftigen Aufbereitungsstandorten zur Verfügung stehenden erneuerbaren Energiequellen, wie die Solar- und Windenergie sowie die natürliche Kälte, in das Verfahren einzubinden. Diese Zielstellung ist auch vor dem Hintergrund steigender Energiepreise sinnvoll. Da die erneuerbaren Energiequellen nicht kontinuierlich zur Verfügung stehen, sind die Prozesse so zu gestalten, dass sie jederzeit ohne großen Aufwand unterbrochen werden können.

Darüber hinaus soll durch die Rückgewinnung des bei der Solarevaporation verdunsteten Wassers entsalztes Trink- und Prozesswasser in ausreichender Menge bereitgestellt werden. Hierdurch kann der an den Aufbereitungsstandorten für industrielle Prozesse bestehende Wassermangel gelöst werden.

Werden diese Zielstellungen erreicht, kann eine entsprechend errichtete Verarbeitungsanlage weitgehend autark betrieben werden. Solche Anlagen existieren derzeit nicht, wären für die Erschließung weit abgelegener Rohstoffreserven aber essentiell und würden deren wirtschaftliche Nutzung attraktiver machen.

3 Abrechnung der Arbeitspakete

Die Durchführung der ersten Projektphase orientierte sich am Arbeitsplan für das Gesamtvorhaben [1]. Während der Projektlaufzeit vom 01.01.2010 bis zum 31.12.2010 wurden dementsprechend folgende Arbeitspakete (AP) bearbeitet:

- AP 1 Erarbeitung theoretischer Grundlagen der Lösungs- und Schmelzgleichgewichte mit Lithiumsalzen
- AP 2 Erarbeitung verfahrenstechnischer Grundlagen
- AP 3 Konzeptentwicklung und Methodenauswahl
- AP 4 Planung, Aufbau und Modifikation einer Pilotanlage im Technikumsmaßstab
- AP 5 Entwicklung von Analysenmethoden für Lithium zur Prozesskontrolle

Im Rahmen dieser Arbeitspakete wurden an künstlich hergestellten Testlösungen und Salzgemischen sowie an einer Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien insgesamt folgende Labor- und Technikumsversuche durchgeführt:

- Eindunstungsversuche
- Dampfdruckbestimmung
- Ermittlung von Lösungsgleichgewichten
- Eindampfversuche
- Schmelzpunktbestimmung

Die Zielstellung dieser Versuche und deren Durchführung, die daraus resultierenden Ergebnisse sowie die Schlussfolgerungen für die Fortführung des Projektes in Phase 2 werden in den Kapiteln 6 bis 8 detailliert beschrieben. Als eine wichtige Basis für die Durchführung des Gesamtprojektes erfolgte vorab eine Klassifizierung und Charakterisierung der lithiumreichen Natursolen (siehe Kapitel 4). Die Ergebnisse einer Literatur- und Datenrecherche zum Stand der Technik einzelner Prozessschritte zur Lithiumgewinnung sowie zu bereits bekannten Lösungsgleichgewichten sind in Kapitel 5 zusammengestellt.

Die Arbeitspakete AP 1 und AP 5 wurden im Projektzeitraum weitgehend abgeschlossen. Im weiteren Projektverlauf werden diesbezüglich nur noch sporadisch ergänzende Versuche erforderlich. Alle anderen, in der ersten Projektphase begonnenen Arbeitspakete sind bis dato noch nicht abgeschlossen und sollen in der zweiten Projektphase fortgeführt werden.

Erste Zwischenergebnisse wurden dem zuständigen Bearbeiter bei der DBU, Herrn Dr. Hempel, bereits im August 2010 [1] vorgestellt. Diese wurden darüber hinaus im Folgeantrag, den K-UTEC im Dezember 2010 eingereicht hat, zusammenfassend beschrieben [3].

4 Klassifizierung und Charakterisierung lithiumhaltiger Natursolen

Natursolen bilden in der Regel sehr komplexe Lösungssysteme. Zur Gewinnung der enthaltenen Salze wird den Solen meist in einem ersten Prozessschritt durch solare Eindunstung und/oder technische Eindampfung Wasser entzogen (siehe Kapitel 5.1). Der Eindunstungspfad, die Kristallisationsabfolge sowie die Quantität und Qualität der resultierenden Lösungen und Kristallisate sind dabei wesentlich von der Zusammensetzung der Ausgangssole abhängig. Ein Einblick in die Komplexität von Lösungssystemen wird in Kapitel 5.2 gegeben.

Das Eindunstungsverhalten lithiumhaltiger Natursolen ist bis dato nur unzureichend bekannt und soll daher im Rahmen von Technikumsversuchen anhand von Modelllösungen (bzw. Testlösungen) analysiert werden (siehe Kapitel 6.2). Entscheidend ist hierbei zunächst die Frage, inwieweit sich das leichtlösliche Lithiumchlorid in der Lösung anreichern lässt. Dabei sollen der Anteil weiterer Komponenten in der aufkonzentrierten Lösung sowie die Co-Kristallisation des Lithiums mit anderen Mineralien möglichst gering sein. Als Grundlage für die Zusammensetzung der Testlösungen dienen die folgenden vier idealen Lösungssysteme:

Ideales Lösungssystem I:	LiCl-NaCl-KCl-H ₂ O
Ideales Lösungssystem II:	LiCl-NaCl-KCl-MgCl ₂ -H ₂ O
Ideales Lösungssystem III:	LiCl-NaCl-KCl-CaCl ₂ -H ₂ O
Ideales Lösungssystem IV:	LiCl-NaCl-KCl-MgCl ₂ -MgSO ₄ -H ₂ O

Diese Idealsysteme sind in der Realität oft mit Boraten (B₂O₃) verunreinigt. Darüber hinaus kann im Lösungssystem II geringfügig Magnesiumsulfat MgSO₄ enthalten sein. Die Lösung kann dem System II jedoch solange zugeordnet werden, wie dies bei der Kristallisationsabfolge keine Rolle spielt.

Eine weitere Komponente, die in allen Lösungstypen häufig vorkommt, ist Calciumsulfat CaSO₄. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit bildet dieses Mineral i. d. R. eigene Bodenkörper, so dass die Lösungsgleichgewichte im Wesentlichen ihre Gültigkeit behalten.

Die reale Zusammensetzung lithiumhaltiger Natursolen ist am Beispiel ausgewählter Andensalares in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, dass lithiumhaltige Natursolen nicht nur sehr komplex, sondern auch sehr unterschiedlich zusammengesetzt sind. So weist allein der Gehalt an Lithiumchlorid große Unterschiede auf. Im Salar der Atacama liegt er bei 10,22 g/kgH₂O; im Salar de Llillaillaco dagegen nur bei 1,26 g/kgH₂O. Für den Andensalar de Salinas Grandes/Argentinien,

dessen Sole im Rahmen des Forschungsvorhabens unter definierten Bedingungen künstlich eingedunstet wurde, konnte eine Lithiumchloridkonzentration von 4,59 g/kgH₂O ermittelt werden.

Analog zum Lithiumchlorid weisen auch die anderen Komponenten z. T. große Unterschiede bezüglich ihrer Konzentrationen auf. Dieser Sachverhalt ist bei der Entwicklung eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Natursolen zu berücksichtigen.

Basierend auf dieser Klassifizierung und Charakterisierung von lithiumhaltigen Natursolen sowie auf den bis dato vorliegenden Kenntnissen zur gegenseitigen Beeinflussung der in Solen enthaltenen Ionen und deren Einfluss auf die Löslichkeit der Komponenten (siehe Kapitel 5) wurde letztendlich die Zusammensetzung der Testlösungen festgelegt. Diese werden in Kapitel 6.2.1 näher beschrieben.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Natursole verschiedener Andensalares nach GARKUS [6]

Parameter	Dimension	Salar de Lillaillaco	Salar de Rincon	Salar de Salinas Grandes	Salar de Uyuni	Salar Hombre Muerto	Salar de Atacama
CaSO ₄	g/kgH ₂ O	9,03	1,79	5,25	2,11	0,81	0,00
CaCl ₂	g/kgH ₂ O			3,62			
Ca(HCO ₃) ₂	g/kgH ₂ O			1,29			
MgCl ₂	g/kgH ₂ O	0,00	2,15	7,52	24,32	0,00	17,68
MgSO ₄	g/kgH ₂ O	23,22	12,14		12,57	2,69	37,04
NaCl	g/kgH ₂ O	211,29	233,44	312,90	251,72	132,63	286,84
Na ₂ SO ₄	g/kgH ₂ O	9,24				2,89	
B ₂ O ₃	g/kgH ₂ O	7,76	0,88	0,87	0,89	1,72	3,05
KCl	g/kgH ₂ O	16,12	11,73	19,83	18,46	6,07	39,87
LiCl	g/kgH ₂ O	1,26	1,96	4,59	2,85	2,42	10,22

5 Literatur- und Datenrecherche

5.1 Stand der Technik bezüglich einzelner Prozessschritte

5.1.1 Zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Erzen

5.1.1.1 Überblick zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Erzen

Es sind etwa 200 Mineralien bekannt, die Lithium enthalten. Davon haben nur 25 eine Konzentration von mehr als 2 % Li_2O und von denen wiederum sind nur vier Mineralien in ausreichender Menge vorhanden, um sie industriell zu nutzen.

Dies sind die Lithiumaluminium-Silikate Spondumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), mit durchschnittlich 6 - 7,5 % Li_2O , und Petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) mit einer Konzentration von etwa 3,5 - 4,5% Li_2O . Des Weiteren das Lithiumaluminiumphosphat Ambylgonit ($(\text{Li, Na})\text{Al}(\text{F,OH})\text{PO}_4$), welches etwa 7 -9 % Li_2O enthält und das Glimmermineral Lepidolit ($\text{K}[\text{Li,Al}]_3[\text{Al,Si}]_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$) mit rund 3 - 4 % Li_2O .

Im ULLMANN [14] wird die Gewinnung von Konzentraten aus Erzen und die weitere Aufbereitung dieser zu Lithiumverbindungen beschrieben. Im Allgemeinen werden die Erze im Tage- oder Untertagebau durch Sprengung gewonnen. Im ersten Verfahrensschritt werden die Mineralien durch Handklaubung vorkonzentriert. Dadurch wird der Lithiumgehalt um etwa 3 % erhöht; von 1 - 1,5 % Li_2O im Haufwerk des Rohstoffs auf 4 - 5,5 % Li_2O nach der Vorkonzentration.

Die Lithiumkonzentration im vorkonzentrierten Gestein wird durch Flotation weiter erhöht. Hierbei handelt es sich um ein physikalisches Trennverfahren. Die Trennung der feinkörnigen Feststoffe erfolgt in einer wässrigen Aufschlammung mit Hilfe von Luftblasen aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbenetzbarkeit der Partikel.

Das Material wird zuerst im Brecher und dann in der Stabmühle auf eine Korngröße $< 0,3$ mm zerkleinert. Anschließend erfolgt die Abtrennung des Feinguts (Korngröße $< 0,075$ mm) vom Mahlgut, da dies bei der Flotation, z. B. im Hydrozyklon, stören würde. Als Flotationshilfsmittel werden Fettsäuren im alkalischen Medium oder Sulfonierten Öle im sauren Medium eingesetzt. Die Flotation erfolgt normalerweise in mehreren Stufen wobei Quarz, Feldspat und Glimmer sich im Schaum sammeln und das Lithiumreiche Mineral gedrückt wird. Nach der Flotation hat das Konzentrat einen Li_2O -Gehalt von 5,5 % - 6,5%. Die Lithiumausbeute vom Rohmaterial im flotierten Erzkonzentrat liegt, je nach Bedingung, zwischen 60 % und 80 %.

Um aus den gewonnenen Konzentraten das Lithium zu gewinnen gibt es verschiedene Möglichkeiten des Aufschlusses. Diese werden in den nachfolgenden Kapiteln 5.1.1.2 bis 5.1.1.5 näher erläutert.

5.1.1.2 Säureaufschluss

Hierbei handelt es sich um einen Aufschluss mit Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 250 °C bis 400 °C. Das gemahlene Mineral wird mit Schwefelsäure vermischt; während der Erwärmung löst die Schwefelsäure das Lithium in Form von Lithiumsulfat aus dem Erz. Nachdem das Mineral mit heißem Wasser ausgelaugt wurde, kann Lithiumcarbonat mit Soda aus der Lösung gefällt werden.

Für diese Art von Aufschluss benötigt man große Mengen an Schwefelsäure. Das Schweizer Patent CH229603 beschreibt eine Möglichkeit diese Menge zu verringern. Neben Schwefelsäure wird Alkalisulfat (M_2SO_4 , $M = Na, K, (NH_4)$) bzw. Alkalibisulfat ($MHSO_4$, $M = Na, K, (NH_4)$) zur Laugung des Lithiumminerals eingesetzt.

Eine weitere Methode zur Verringerung des Bedarfs an Schwefelsäure wird in DE1064935 erläutert. Die Erfinder nutzten hier anstatt einer flüssigen Säure Wasserdampf und SO_3 oder Wasserdampf und ein katalytisch aktives Gasgemisch aus SO_2 und einem sauerstoffhaltigen Gas.

Ein weiteres Verfahren wird in der Patentschrift DE1145595 [21] beschrieben. Nachdem der Aufschluss des Erzes stattgefunden hat, wird das Erz mit Wasser ausgelaugt, welches mit Natriumcarbonat neutralisiert wurde. Die entstandene Lösung sollte einen pH-Wert von 6 bis 7 haben. Aufgrund dessen sind die in der Lösung enthaltenen Verunreinigungen von Aluminium und Eisen nicht löslich und können abgetrennt werden. Bei 700 °C bis 1000°C wird die Lösung, die nur noch aus Lithiumsulfat und Natriumsulfat besteht, zu Natriumsulfid und Lithiumoxid reduziert. Durch Zugabe von Wasser und CO_2 entsteht schwerlösliches Lithiumcarbonat. Ein ähnliches Verfahren wird auch in der Patentschrift DE3622105 [22] beschrieben.

Die Patentschrift DE105826 [23] beschreibt eine andere Möglichkeit des Säureaufschlusses. Dabei wird das feingemahlene Erz zusammen mit Schwefelsäure bei Überdruck erwärmt. Nach dem Abkühlen wird Wasser dazugegeben, diese Mischung erneut erwärmt und etwa fünf Stunden gerührt. Zu der gefilterten Lösung wird Soda gegeben, um Lithiumcarbonat zu fällen. Wichtig bei diesem Verfahren ist, dass die Korngröße des Erzes maximal 40 µm beträgt

Im Patent CH378866 [24] wird dieses Verfahren ähnlich beschrieben.

5.1.1.3 Alkalischer Aufschluss

Dieses Verfahren wird zum Aufschluss der Mineralien Lepidolit und Spodumen angewandt. Hier erfolgt die Umsetzung mit gebranntem Kalk. Die Mineralien werden zusammen mit Kalkstein nass gemahlen und anschließend im Ofen getrocknet. Ist der Trocknungsvorgang abgeschlossen, wird das Material bis zu Verklinkerung erhitzt. Der abgeschreckte Klinker wird in einer Kugelmühle fein

gemahlen und anschließend mit Wasser gelaugt. Nach der Abtrennung der Rückstände kann aus der entstandenen Lösung die Lithiumverbindung gewonnen werden.

In den nachfolgenden Patentschriften, werden Verfahren beschrieben, die auf der Grundlage des alkalischen Aufschlusses beruhen.

Beim Patent DE1076652 [25] werden Mineralien zusammen mit Calciumchlorid geröstet. Dabei entsteht feinstes Lithiumchlorid, das mit den entstandenen Röstgasen mitgerissen, mit einem Inertgas verdünnt und anschließend abgekühlt wird. Das Gas-Feststoff-Gemisch wird anschließend einem Venturiwäscher zugeführt. Dabei entsteht eine wässrige Lösung, die Lithiumchlorid enthält. Aus dieser Lösung kann Lithiumcarbonat gefällt werden.

Das Patent DE1093783 [26] ist eine Erweiterung des zuvor aufgeführten Patents DE1076652 [25]. Analog hierzu wird das Erz zusammen mit Calciumcarbonat, Sand und Calciumchlorid geröstet. Die mit den Röstgasen mitgerissenen Chloride werden mit Wasser bzw. mit Mutterlauge aus einer späteren Prozessstufe aus dem Gasstrom gewaschen und anschließend mit einem NaCl-Li₂CO₃-Gemisch, was ebenfalls aus einer späteren Verfahrensstufe stammt, vermischt. Dabei wird die Waschlösung zum Abschlämmen der feinen Li₂CO₃-Bestandteile verwendet, wodurch ein relativ reines NaCl entsteht. Durch Zusatz von Soda wird anschließend bei 60 °C bis 100 °C Li₂CO₃ kristallisiert. Die nach Abtrennung von Li₂CO₃ verbleibende Mutterlauge wird eingedampft, wodurch das bereits genannte NaCl-Li₂CO₃-Gemisch in fester Form gewonnen wird. Durch Kühlung des Filtrates auf 0 °C bis 5 °C wird anschließend KCl kristallisiert. Die verbleibende Mutterlauge nach der Separation von KCl wird zum Waschen des Röstgas-Chloridsalz-Gemisches in den Prozess zurückgeführt.

5.1.1.4 Salzaufschluss

Beim Salzaufschluss wird das Lithium aus den Erzen in die lösliche Form überführt, indem Na⁺- oder K⁺-Ionen im Sinne eines Ionenaustauschers die Li⁺-Ionen im Erz ersetzen.

Von größerem technischem Interesse ist hierbei der Lepidolit-Aufschluss mit Kaliumsulfat bei 825 °C bis 875°C. Dabei wird das Lithiumsulfat zusammen mit Kaliumsulfat aus den Reaktionsrückständen ausgelaugt und von ihnen abgetrennt. Die entstandene Lösung wird eindampft. Anschließend kristallisiert man das Kaliumsulfat aus. Im letzten Schritt wird durch Zugabe von Soda das Lithium in Form von Lithiumcarbonat aus der Lösung gefällt. Das Kaliumsulfat kann wieder für den Aufschluss verwendet werden, jedoch treten hohe Kaliumverluste auf, die in den Rückständen als Kaliumaluminiumsilicat verbleiben.

Das Verfahren wird heute nirgends mehr angewandt [14].

5.1.1.5 Acetat-Verfahren

In Quebec / Kanada wurde mit dem Acetat-Verfahren ein weiteres Verfahren entwickelt. Besser bekannt ist dieses Verfahren aber unter dem Namen der Stadt, in der es entwickelt wurde, und wird daher Quebec-Verfahren genannt.

Hier erfolgt der Aufschluss unter Druck mit einer wässrigen Soda-Lösung.

Die Patentschrift DE2735869 [27] beschreibt dieses Verfahren, welches bei einer Temperatur von 175 °C bis 250 °C und bei einem Druck von 8,16 bar bis 44,36 bar durchgeführt wird. Das Lithiumerz wird, mit einem stöchiometrischen Überschuss mit Natriumcarbonat versetzt und anschließend mit so viel Wasser beaufschlagt, dass eine pumpfähige Masse entsteht. Diese wird in ein Druckgefäß überführt, erhitzt und mit Überdruck aufgeschlossen, so dass kristallines Li_2CO_3 entsteht. Anschließend wird die Reaktionsmasse auf -10 °C bis 40°C abgekühlt und bei mindestens Atmosphärendruck mit CO_2 beaufschlagt. Dabei wird Li_2CO_3 in gut wasserlösliches Lithiumbicarbonat (LiHCO_3) überführt. Nach der Trennung des Lithiumbicarbonats vom Rückstand wird die Lösung erwärmt und das CO_2 ausgetrieben. Es entsteht wieder Li_2CO_3 , das wegen seiner Schwerlöslichkeit aus der Lösung kristallisiert und abgetrennt wird.

5.1.2 Gewinnung von Lithium aus natürlichen Salzlaugen

5.1.2.1 Grundüberlegungen zur Li-Gewinnung aus natürlichen Salzlaugen

Lithium kann auch aus natürlichen Salzlösungen gewonnen werden. Die natürlichen Salzlösungen (Natursolen) bestehen im Allgemeinen aus Lithium, Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Sulfat und Boraten. Die Zusammensetzung der geförderten Lauge ist von der Lage des Sees und auch von der Jahreszeit abhängig. In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung ausgewählter lithiumhaltiger Natursolen zusammengestellt. Diese Tabelle ist bei weiten nicht vollständig. Weitere Seen gibt es zum Beispiel in der Türkei, in China und in Australien.

Um aus einer solchen Salzsole Lithium gewinnen zu können, wird diese in einem ersten Schritt durch Verdunstung aufkonzentriert. In klimatisch günstigen Gebieten kann dieses durch Solarverdunstung erfolgen. Dieses ist beispielsweise im Salar de Atacama in Nordchile der Fall. Dort wurden riesige Verdunstungsflächen, so genannte Solarponds, angelegt, um die dort vorhandene Lösung zu konzentrieren. Zuerst fallen entsprechend der Kristallisationssequenz verschiedene Begleitsalze (NaCl , Kalisalze) aus, da diese zuerst bis zur Sättigungskonzentration aufkonzentriert werden.

Speziell in sulfatfreien Systemen kann Lithiumchlorid durch Wasserentzug bis auf sehr hohe Konzentration angereichert werden ohne, dass dabei Lithiumverluste infolge Kristallisation in Kauf genommen werden müssen.

Bei sulfathaltigen Lösungen muss beim Eindampfprozess die Kristallisation von Lithiumsalzen je nach Grad der Eindampfung und Zusammensetzung der Lösung in Betracht gezogen werden.

Neben der Anreicherung von Lithium in den Lösungen schließt sich dessen Gewinnung an. In den nachfolgenden Kapiteln 5.1.2.2 bis 5.1.2.6 sind einige grundsätzliche Verfahren beschrieben.

Tabelle 2: Lithiumvorkommen in Salzlösungen natürlichen Ursprungs [14; 53]

Salzsee	Li [%]	K [%]	Mg [%]	SO ₄ [%]	Na [%]	Li/Mg [%]	Li/K [%]	K/Na [%]
Salar de Atacama	0,147	1,930	0,860	1,480	7,650	0,170	0,076	0,252
Salar de Macama	0,120	1,500	0,860	2,140	8,090	0,140	0,080	0,185
Salar de Uyuni	0,024	0,510	0,440	0,720	0,942	0,050	0,047	0,054
Hombre Muerto	0,034	0,280	0,050	0,410	4,730	0,730	0,124	0,058
Clayton Valley	0,030	1,000	0,060	0,750	7,500	0,500	0,030	0,133
Großer Salzsee	0,006	0,400	0,800	1,500	7,000	0,008	0,015	0,057
Totes Meer	0,002	0,600	4,000	0,050	3,000	0,005	0,003	0,200

5.1.2.2 Fällung von Lithiumverbindungen

Um eine Fällung handelt es sich dann, wenn ein gelöster Stoff durch Zugabe einer geeigneten Chemikalie ganz oder teilweise, als unlöslicher Niederschlag in Form von Kristallen oder Flocken ausgeschieden wird. Die Fällung wird aber selten als alleiniger Verfahrensschritt angewendet, meisten kommt sie in Kombination mit weiteren Verfahrensschritten vor.

Im Patent DE1228594 [29] wird die Herstellung eines Lithiumaluminatkomplexes bei einem pH-Wert von 6 bis 8,1 und Temperaturen von 20 °C bis 100°C beschrieben.

Im Patent DE431257 [30] wird für Lösungen mit Lithiumsulfat und Kaliumsulfat vor der Fällung des Lithiumcarbonats noch ein zusätzlicher Verfahrensschritt eingeführt. Kaliumsulfat wirkt sich negativ auf die Fällung von Lithiumcarbonat aus. Es kommt dabei zu Lithiumverlusten. K₂SO₄ wird aus der Lösung durch Aussalzen mit KCl entfernt. Dabei wird Lithiumsulfat zu Lithiumchlorid. Kaliumsulfat ist in einer konzentrierten KCl-LiCl-Lösung praktisch unlöslich und kann aus der Lösung ausge-

schleust werden. Aus der daraus resultierenden Lösung kann das Lithium ohne große Verluste mit Soda gefällt werden.

Drei Teilprozesse zur Herstellung von Li_2CO_3 , Li_2CO_3 mit niedrigem Natriumgehalt und LiCl werden in der Patentschrift US6936229 [50] beschrieben. Die Lösung wird hier bis auf eine Konzentration von 6 Gew.-% Lithiumchlorid verdampft. Anschließend werden durch Fällung (Soda und CaO -Zufuhr) Magnesium und Calcium aus der Lösung entfernt. Das Li_2CO_3 wird durch die Zufuhr von weiterem Soda gefällt. Zur Herstellung von natriumarmen Li_2CO_3 wird das Fällprodukt umkristallisiert. Dazu wird eine Maische mit Li_2CO_3 mit CO_2 beaufschlagt, anschließend filtriert und nachfolgend das CO_2 durch Erhitzen der klaren Lösung wieder ausgetrieben. Hierbei kristallisiert natriumarmes Li_2CO_3 . Der Prozess zur Herstellung von Lithiumchlorid beinhaltet nach der Abreicherung von Magnesium und Calcium aus der Startlösung das Abkühlen der heißen Lösung. Dabei kristallisiert Natriumchlorid aus. Weiteres Calcium und enthaltenes Sulfat werden durch die Zugabe von Oxalat und Barium aus der Lösung entfernt. Anschließend wird aus der gereinigten Lösung das Lithiumchlorid durch vollständigen Wasserentzug gewonnen.

Die Herstellung eines boratarmen Lithiumcarbonats wird im Patent US5219550 [41] beschrieben. Das Bor wird durch Zugabe von Fettsäurealkohol aus der Salzlösung extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und separat behandelt. Aus der nun boratfreien Lösung werden zusätzlich Calcium und Magnesium entfernt. Danach erfolgt unter Zufuhr von Soda die Fällung von Li_2CO_3 und dessen Abtrennung von der Mutterlauge.

Die Patentschrift US5993759 [42] beschreibt die Gewinnung von Lithiumcarbonat aus einer Sole wie folgt: Zuerst wird das Bor aus der Lösung entfernt, anschließend werden die Sole verdünnt und das Magnesium abgeschieden. In die verdünnte Sole wird in einem weiteren Schritt schnell Natriumcarbonat zugegeben, um Lithiumcarbonat zu gewinnen. Durch das Verdünnen der boratfreien Lösung wird der Verlust an Lithium beim Magnesiumentfernungsprozess reduziert und dadurch die Menge und die Reinheit des Lithiumcarbonats verbessert.

Zur Reinigung des gewonnenen Lithiumcarbonats können sowohl der Ionenaustausch als auch die Solventextraktion verwendet werden. Eine Möglichkeit beschreiben die Patente DE69829994 [43] und JP200522925 [44]. Das Lithiumcarbonat wird in wässriger Lösung zusammen mit CO_2 regeneriert. Dabei entstehen neben LiHCO_3 auch unlösliche Verbindungen, die von der Lösung getrennt werden. Diese Trennung erfolgt entweder durch den Ionenaustausch oder eine Solventextraktion. Lithiumcarbonat wird durch die anschließende Erwärmung der Lösung gewonnen. Die Erwärmung bewirkt, dass das CO_2 aus der Lösung getrieben wird und dabei unlösliches Li_2CO_3 entsteht.

5.1.2.3 Kristallisation von Lithiumsalzen

In Bezug auf die Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Lösungen werden Kristallisationsprozesse eingesetzt, um nach einer Vorkonzentrierung der Lösung störende Begleitstoffe zu entfernen. In der Regel werden auf diese Weise Natriumchlorid und Kaliumchlorid von der Lösung separiert.

In der Patentschrift US4287163 [45] wird eine sulfatreiche Lösung so weit aufkonzentriert, bis Lithiumsulfatmonohydrat ausfällt. Anschließend kann aus der Restlauge durch die Zugabe einer konzentrierten Säure Borsäure gewonnen werden.

Nach dem Patent WO98/19966 [46] erfolgt die Kristallisation von Natriumchlorid, indem eine durch Verdampfung mit LiCl und NaCl aufkonzentrierte heiße Lösung abgekühlt wird. Der Kristallisationsprozess findet in Anwesenheit eines Alkali-, Erdalkalihydroxids oder schwerflüchtigen Amins statt. Diese Verbindungen erhöhen die Löslichkeit des Lithiumchlorids, nicht aber die des Natriumchlorids. Auf diese Weise kann bei der Abkühlung für NaCl ein höherer Abreicherungsgrad erzielt werden.

Die Patentschrift DE1150055 [47] beschreibt ein Verfahren, bei dem aus einer komplex zusammengesetzten Lösung separat NaCl, KCl, Borsäure und LiCl gewonnen werden. Im ersten Schritt wird unter Eindampfung bei hohen Temperaturen Natriumchlorid kristallisiert. Bei der anschließenden Abkühlung kristallisiert KCl aus. Anschließend wird die Lösung durch Fällung oder durch einen Anionenaustausch von den Erdalkalichloriden gereinigt. Die hieraus resultierende Lösung wird weiter eingedampft. Durch die anschließende Zufuhr von Mineralsäure kristallisiert Borsäure. Im letzten Schritt dieses Verfahrens werden Lithiumchlorid und noch vorhandene Borsäure mittels organischer Solventien (höherwertige Alkohole) aus der Mutterlauge extrahiert und mit Frischwasser oder Alkalilauge reextrahiert. Aus dieser Lösung werden nach einer gegebenenfalls nochmaligen Entfernung von Erdalkalichloriden Lithiumcarbonat und Borax nach bekannten Verfahren kristallisiert.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Lithiumsulfatmonohydrat aus Lösungen wird in der Patentschrift US4723962 [48] beschrieben. Eine komplex zusammengesetzte Lösung mit Magnesium, Lithium, Bor, Chlorid und Sulfat und weiteren Alkali- und Erdalkalimetallen wird bei diesem Verfahren so weit abgekühlt, bis Kaliumchlorid auskristallisiert. Anschließend wird die Lösung weiter abgekühlt, um Bittersalze zu kristallisieren. Danach erfolgt eine Verdampfung bei hohen Temperaturen, wodurch Natriumchlorid und weiteres Kaliumchlorid auskristallisieren. Carnallit und NaCl kristallisieren anschließend in einer dritten Kühlstufe. Danach folgt eine Vakuumverdampfung, aus dem eine hoch lithiumangereicherte Lösung resultiert. Diese wird mit festem Bitter-

salz versetzt, wodurch Lithiumsulfatmonohydrat kristallisiert wird. Die Mutterlauge wird nach der Abtrennung des Produktes zur zweiten Kühlstufe, der Kristallisation von Bittersalz, zurückgeführt.

Beim Verfahren in der Patentschrift US4271131 [49] wird eine Kombination von Kristallisation angewendet. Um Bor, Magnesium und Sulfat aus der Lösung zu entfernen, werden der vorkonzentrierten Lösung Calciumoxid und Calciumchlorid zugegeben. Dabei kristallisieren Gips, Calciumborat und Magnesiumhydroxid. Nach der Abtrennung der ausgefallenen Stoffe wird die Lösung zuerst durch Solarevaporation, später in einer Eindampfanlage bei über 101 °C eingedampft. Dabei kristallisiert wasserfreies Lithiumchlorid. Das kristallisierte und von der Mutterlauge abgetrennte LiCl wird bei über 200°C getrocknet und anschließend mit Isopropanol zur Herstellung eines hochreinen LiCl selektiv extrahiert und durch Verdampfung des Isopropanols rekristallisiert. Diese Reinigungsprozedur für LiCl wird auch in der Patentschrift US4274834 [28] beschrieben.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens wird im Patent US4274834 [28] beschrieben. Das Bor wird durch Zugabe von Fettsäurealkohol aus der Salzlösung extrahiert. Die nun boratfreie Lösung wird bei einer Temperatur von 105 °C bis 115°C und einem Druck von 9 kPa bis 12 kPa verdampft. Unter diesen Bedingungen werden lediglich Lithiumkristalle erzeugt, während die Begleitstoffe Kalium und Magnesium in Lösung bleiben.

Beim Patent US6936229 [50] wird ebenfalls eine Kombination von Kristallisation und Fällung genutzt. Die Lösung wird zunächst eingedampft bis eine LiCl-Konzentration von 6 Gew.-% erreicht ist. Anschließend werden Magnesium und Calcium durch Fällung aus der Lösung abgetrennt. Während des Abkühlens der noch heißen Lösung kristallisiert NaCl aus. Durch Zugabe von Oxalat und Barium werden Calcium und Sulfat aus der Lösung entfernt. Abschließend kann das LiCl aus der gereinigten Lösung gewonnen werden.

Auch beim Patent EP0477964 [51] wird eine Kombination aus Kristallisation und Fällung genutzt. Hierbei wird die Lösung mit einem Alkalimetallsulfit und/oder mit einem Alkalimetallhydrosulfit mit einer Dihalogenverbindung in einer polaren Lösung behandelt. Diese polare Lösung enthält LiCl. Daraus resultieren unlösliche Verbindungen und Polyarylsulfide. Die unlöslichen Verbindungen werden aus der Lösung abgetrennt, anschließend wird die Lösung verdampft, wobei reines LiCl kristallisiert.

5.1.2.4 Extraktionsverfahren für Lithium

Dieses Verfahren wird am häufigsten angewendet und findet in Verbindung mit den beiden zuerst beschriebenen Verfahren statt.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Extraktion. Zum einen die Flüssig-Flüssig-Extraktion, oder auch Solventextraktion. Zu der Lösung wird ein Lösungsmittel gegeben, welches bevorzugt einen Stoff aus der Lösung herauslöst und nicht mit ihr mischbar ist. Durch kräftiges Schütteln löst das Extraktionsmittel diesen Stoff aus dem Gemisch.

Das einfachste Verfahren wird im Patent DD257245 [52] beschrieben. Die Lösung wird so weit eingedampft, bis ein hoher Gehalt an Calciumchlorid in der Lithiumchloridlösung vorhanden ist. Mit Hilfe von Amylalkohol wird aus dieser calciumreichen Lösung selektiv Lithiumchlorid extrahiert. Die Re-Extraktion, d. h. die Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, findet mit Wasser statt. Das Wasser löst das Lithiumchlorid aus dem Alkohol, der wieder eingesetzt werden kann. Aus der so entstandenen Lithiumchloridlösung kann Lithium gewonnen werden. Dies erfolgt entweder durch die Fällung mit Soda oder durch die Kristallisation durch Eindampfen.

Weiterhin beschrieben TSCHUCHIYA et. al [20] makrozyklische Verbindungen, mit denen es möglich ist, LiCl neben NaCl, CaCl₂ oder MgCl₂ hochselektiv zu extrahieren.

Um Lithiumchlorid aus einer mehrkomponentigen Lösung zu extrahieren haben umfangreiche Studien [15] ergeben, dass den besten Trennfaktor n-Butanol erreicht. Der Vorteil gegenüber der Fest-Flüssig-Extraktion liegt hier in der schnellen Kinetik. Die Zeit, bis sich das Gleichgewicht einstellt, beträgt nur fünf Minuten und auch die Phasentrennung braucht nur etwa fünf Minuten. Um ein Auswaschen zu vermindern, kann man Butanol mit einem wasserunlöslichen, inerten Verdünnungsmittel verdünnen. Nachteil dieser Verdünnung ist, dass sich der Trennfaktor extrem verschlechtert. Die Anwesenheit von Natrium- und Kaliumsalze verringern die Extraktion von Calcium.

Der Verteilungskoeffizient von LiCl bei der Extraktion mit Isopropanol ist stark von der Ionenstärke im Feed abhängig [17]. Die Ursache liegt hier in der Hydratation von LiCl, die in konzentrierter Lösung sinkt. Je weniger Hydratwasser am Li⁺ bzw. am LiCl koordiniert ist, desto einfacher kann es dehydratisiert und vom Alkohol solvatisiert werden.

Mit solcher Abhängigkeit kann die Mixer-Setter-Kolonnen zur Abtrennung von LiCl aus konzentrierter Lösung nicht betrieben werden. Der Verteilungskoeffizient über die Kolonnen nimmt stark ab. Ein Ausweg kann die Zugabe von AlCl₃ zum Ausgangsgemisch sein, um die Ionenstärke konstant zu halten. Je höher der Gehalt an AlCl₃ ist, desto besser ist der Trennfaktor.

Eine weitere Form der Extraktion ist die Fest-Flüssig-Extraktion. Die Eigenschaft, dass sich Lithium selektiv in organischen Lösungsmitteln löst, wurde mit des 20. Jahrhunderts veröffentlicht. Lithiumchlorid kann mittels Alkoholen, Estern und anderen Lösungsmittel von anderen Alkalichloriden getrennt werden. Der wesentliche Unterschied zur Flüssig-Flüssig-Extraktion ist, dass hier das Salz fest ist oder vorher aus einer Salzlösung das gesamte Wasser verdampft wurde.

Zum Beispiel lösen Amylalkohol oder Isoamylalkohol Lithiumchlorid aus Salzgemischen; das Phasenverhältnis Lösungsmittel zu Salz sollte hierbei 3 : 1 betragen. Da im Salzgemisch etwas Wasser gebunden ist, welches mit in die organische Phase übergeht, wird damit auch eine Menge an NaCl, CaCl₂, oder MgCl₂ mit gelöst. Nach Extraktion kann das Störsalz durch 15 minütiges kochen der Phase entfernt werden, das dadurch kristallisierende NaCl und kann abfiltriert werden. Die Extraktion wird anschließend bei Raumtemperatur mit ein und demselben Lösungsmittel wiederholt. Am Ende dieses Schritts muss die Lösung erneut 15 Minuten gekocht werden, um die mitgelösten Störsalze zu entfernen. Auf diese Weise kann mit jedem weiteren Extraktionsschritt der LiCl-Gehalt erhöht werden. Etwa 30 Extraktionsschritte ergeben zum Beispiel 76 % LiCl. Weitere Störsalze, wie Eisen, Magnesium und Calcium werden danach durch Filtration entfernt. Anschließend kann aus der konzentrierten Lösung Lithium in Form von Phosphat oder Carbonat gefällt werden.

Eine Variante der Extraktion mit Aceton beschreibt eine chinesische Quelle. Hier sollte das Lithiumchlorid aus einer Matrix herausgelöst werden, die aus 49,67% H₂O, 43,29 % MgCl₂, 1,39% LiCl, 0,07% CaCl₂ und 5,58% NaCl + KCl bestand. In einem ersten Schritt wurden die Erdalkalitionen mit Soda gefällt. Anschließend wurde die filtrierte Lösung getrocknet. Die Ausbeute an Lithium betrug nach mehreren Extraktionsschritten 98% bei einer Reinheit von 99,8%. Das Lösungsgleichgewicht war nach etwa drei Minuten eingestellt. Im Vergleich zu mehreren Stunden, die bei anderen Verfahren notwendig sind, vermutet Ludwig [18] daher, dass die Reaktionskinetik vom Lösungsmittel und den Lösungsbedingungen (Korngröße, Rührgeschwindigkeit, u. a.) beeinflusst werden.

Die Patentschrift US4274834 [28] beschreibt eine Extraktion, um die Reinheit von Lithiumchlorid zu erhöhen. Die gewonnenen Lithiumchloridkristalle werden mit Isopropanol gewaschen. Dieser Alkohol löst LiCl, nicht aber Verunreinigungen wie NaCl oder KCl. Letztere werden nach der Verdampfung des Lösungsmittels mit einer Reinheit von über 99% rekristallisiert.

Die Patentschrift US4588565 [31] beschreibt die Trennung von LiCl und MgCl₂. Die Salzlösung wird verdampft. Anschließend wird das getrocknete Salz mit Tetrahydrofuran versetzt. Aus 138 g Salz, mit einer Zusammensetzung aus 30 g Calcium und 3,2 g Lithium wurden in einem Schritt 93 % Lithium und 8 % Calcium extrahiert.

5.1.2.5 Ionenaustauschverfahren für Lithium

Der Ionenaustausch ist ein weiteres Verfahren, um aus einer Salzlauge Lithium zu gewinnen. Dafür werden Harze verwendet, die aktive bzw. funktionale Gruppen besitzen (meist mit ionischem Charakter). Besitzen diese Gruppen „anionischen Charakter“, wie Sulfonsäure- oder Carboxyl-

gruppen, so handelt es sich um Kationenaustauscher, da diese Harze bei Kontakt mit einer wässrigen Lösung Kationen an sich binden können. Ionentauscher mit positiv geladener Oberfläche (Ammonium- oder Aminogruppen) werden Anionenaustauscher genannt, die mit negativ geladener Oberfläche Kationenaustauscher. Die in den Harzen ablaufenden Ionenaustauschreaktionen sind im Allgemeinen reversibel.

In der Patentschrift DE3712142 [32] werden Ionenaustauscher genutzt, um Calcium und/oder andere zweiwertige Ionen aus der Lösung zu entfernen. Sie dienen damit der Reinigung der Prozesslösung. Hierfür wird der pH-Wert der Prozesslösung (z. B. eine LiCl-haltige wässrige Lösung) alkalisch eingestellt. Danach wird das Ionenaustauschermedium eingesetzt, bestehend aus einem oder mehreren wasserhaltigen Oxiden von Metallen der Gruppe Zirkonium, Titan, Zinn, Molybdän, Wolfram, Thorium, Niob, Tantal oder Chrom. Die Reaktion findet in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis Siedetemperatur der zu behandelnden Sole statt.

Ein Verfahren, das sowohl ein Sorbens als auch einen Ionenaustauscher einsetzt, wird in der Patentschrift WO94019280 [33] beschrieben. Mit Hilfe des Sorbez (granuliertes Aluminiumhydroxid) wird zunächst Lithiumchlorid aus Salzlaugen separiert. Die Desorption erfolgt mit entionisiertem Wasser. Die resultierende Lösung wird durch ein Membranverfahren aufkonzentriert und anschließend mit dem Kationenaustauscher KY-2 von den Komponenten Magnesium und Calcium gereinigt. Eventuell erfolgt die Reinigung bereits vor der Aufkonzentrierung. Eine weitere Aufkonzentrierung durch Eindampfen und die anschließende Kühlung führen letztendlich zu Lithiumchloridmonohydrat als Produkt. Wasserfreie Lithiumchlorid wird durch eine nachfolgende Trocknung der gewaschenen Kristalle im Vakuum hergestellt.

Die Patentschrift DE19541558 [34] beschreibt, wie die Kristallisation zur Reinigung von Lösungen, die nur noch wenig Natriumchlorid enthalten, eingesetzt wird. Die natriumarme Lithiumchloridlösung wird bis fast zur Sättigung von Natriumchlorid eingedampft. Bei der anschließenden Abkühlung der Lösung auf 30 °C bis -10°C kristallisiert das restliche Natriumchlorid aus. Die nun endgültig gereinigte Lösung wird weiter eingedampft. Auf diese Weise kristallisiert Lithiumchlorid aus.

Organische Lösungsmittel können ebenfalls zur Reinigung LiCl-haltiger Lösungen verwendet werden. Dies wird in der Patentschrift US521955 [35] beschrieben. Mit Hilfe der Extraktion, bei der ein Fettalkohol (6 bis 16 C-Atome, gelöst in Kerosin) eingesetzt wird, kann aus der Lösung Borax extrahiert. Eine anschließende Fällung säubert die Salzlösung von Magnesium und Calcium. Aus der so gereinigten Lösung wird mit Soda das Lithium in Form Lithiumcarbonat gewonnen.

5.1.2.6 Adsorptionsverfahren für Lithium

Die Adsorption ist ein Trennverfahren, bei dem feste Materialien (Adsorbentien) mit sehr großen Oberflächen eingesetzt werden. Hierbei werden gasförmige Komponenten (Adsorptiv) aus einem Gasstrom entfernt, indem diese physikalisch oder chemisch an der festen Oberfläche gebunden werden. Mindestens vier Patentschriften beschreiben anorganische Adsorber, um gelöstes Lithiumchlorid aus Salzlösungen abzureichern.

Die Patente WO9419513 [36], RU2234367 [37] und CN1511964 [38] beschreiben die Adsorberherstellung mit dem Templateffekt. Hierbei wird LiCl dem Adsorber zugegeben, welches vor der Anwendung des Adsorbers wieder ausgetrieben wird. Dadurch erhält man einen Ionenaustauscher mit lithiumselektiver Molekularstruktur.

Beim Patent WO9419513 [36] wird der Adsorber durch Elektrolyse von LiCl (0,5 - 3 M) an einer Aluminium-Elektrode hergestellt. Es entsteht ein Niederschlag von $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dieser wird mit Wasser ausgewaschen, bis eine Austauscherkapazität von 5 bis 8 mg Li/g im Produkt erreicht ist. Nachdem der Adsorber bei 70°C getrocknet wurde ist er einsatzfähig.

Der im Patent WO9419513 [36] hergestellte Adsorber kann auch, laut RU2234367 [37], nasschemisch gewonnen werden. Li_2CO_3 und AlCl_3 werden in einer vierfachen Menge Wasser gemischt. Es entstehen ein Feststoff und eine konzentrierte LiCl-Lösung. Die Lösung wird mit Soda behandelt, wodurch Li_2CO_3 gebildet wird, welches erneut eingesetzt werden kann. Der Feststoff wird mit Wasser gewaschen, bis eine Austauscherkapazität von 7+1 mg Li (je 1 g trockener Austauscher) erreicht ist.

Der Austauscher $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ wird auch in der chinesischen Patentschrift CN1511964 [38] beschrieben. In der chinesischen Patentschrift CN 1511963 wird ebenfalls ein Adsorber auf Basis von MnO_2 erläutert, um Lithium aus konzentrierten Salzlösungen zu adsorbieren.

5.1.3 Gewinnung von Lithium aus dem Meer

Eine weitere Rohstoffquelle zur Gewinnung von Lithium ist das Meer. Da hier aber die Konzentrationen sehr gering sind (etwa 0,17ppm), ist diese Rohstoffquelle zurzeit kaum von Bedeutung. Aber unter der Betrachtung, der immer stärker werdenden Nachfrage nach Lithium, kann dessen mögliche Produktion von Lithium aus Meerwasser nicht außer Acht gelassen werden. Überlegungen Lithium aus dem Meer zu gewinnen gibt es schon seit längerer Zeit.

Die Patente DE2847864 [39] von 1977 und US4243641 [40] von 1981 beschreiben ein mögliches Verfahren zur Extraktion von Lithium aus Meerwasser.

Als Ausgangsprodukt kann auch eine Sole verwendet werden, aus der bereits in Rahmen der gewöhnlichen Salzgewinnung Kochsalz und andere Salze industriell entfernt wurden.

In einen ersten Schritt wird die Lösung konzentriert. Aufgrund eines hohen Wasserentzuges kristallisiert Natriumchlorid teilweise aus, welches abgetrennt wird. Dieser Vorgang muss mehrmals wiederholt werden, damit aus der geringen Anfangskonzentration eine Lithiumkonzentration mit 1,4 Gew.-% gewonnen werden kann. Die nun hochkonzentrierte Lösung wird in einem zweiten Schritt verdünnt. Diese Verdünnung ermöglicht die Entfernung von Magnesium ohne große Verluste an Lithium. Gleichzeitig wird dadurch die Reinheit des gewonnenen Lithiums erhöht.

Die Lösung wird anschließend durch den Ionenaustauschharz „Dia-ion SK, 1“ geführt. Eine Elution mit reinem Wasser ist weder bei Magnesium noch bei Lithium möglich. Beide Ionen werden vom Ionenaustauschharz absorbiert.

Wenn man aber 750 ml einer 0,5 M Salzsäure und 300 ml Wasser durch den Ionenaustauschharz leitet, kann man 99,9 % Lithium eluieren, wobei weniger als 0,5 % Magnesium noch in der Lösung vorhanden sind. Leitet man aber 500 ml einer 6 M Salzsäure und 300 ml Wasser durch den Ionenaustauscher, so können mehr als 99,5 % Magnesium eluiert werden; es sind lediglich 0,01 % Lithium darin enthalten. Aus der so erhaltenen wässrigen Lithiumchloridlösung kann auf bekannte Weise Lithium gewonnen werden. Entweder in Form von Lithiumchlorid durch Kristallisation infolge Wasserentzugs oder als Lithiumcarbonat durch Fällung.

Aber erst heute beginnt man mit der Erprobung von Verfahren zur kommerziellen Gewinnung von Lithium aus Meerwasser. In der Japan Times vom 18.04.2004 [19] wurde ein neues Verfahren vorgestellt: „Wissenschaftler des Institute of Ocean Energy der Saga University konnten in einer institutseigenen Anlage Lithium in winzigen Mengen (1 Gramm/Tag) aus Meerwasser extrahieren. Innerhalb von etwa 30 Tagen wurden bereits ca. 30 Gramm Lithium aus 140.000 Litern Meerwasser gewonnen.“

Neben dem Meer können weitere Quellen für eine Lithiumproduktion erschlossen werden. So schrieb die Japan Times [19] weiter, dass man weiterhin plant, aus „Abwasser von Atomkraftwerken und Industrieanlagen oder besonders lithiumhaltiges Quellwasser für die Lithiumgewinnung zu verwenden. Es existieren zwar bereits mehrere Methoden zur Lithiumgewinnung aus Meerwasser, doch mit dem vorliegenden Verfahren startet man weltweit erstmals den Versuch einer kommerziellen Nutzung.

5.1.4 Überblick über die Prozesstechnologien zur Gewinnung von Lithium aus Natursolen

Bei fast allen Technologien zur Gewinnung von Lithium aus Natursolen sind die nachfolgenden Prozessschritte erforderlich:

1. Anreicherung der Sole
2. Reinigung der Sole
3. Herstellung von Lithiumsalzen

Die Anreicherung der Sole erfolgt i. d. R. durch Wasserentzug. Bei entsprechenden klimatischen Bedingungen kann dies durch eine solare Evaporation in Solarponds erfolgen. Alternativ dazu, bzw. wenn die solare Eindunstung nicht bis zum gewünschten Endpunkt betrieben werden kann, erfolgt die Eindampfung unter Verwendung von Dampf in einer Eindampfanlage (EDA).

Solare Eindunstung: Bei den lithiumhaltigen Natursolen handelt es sich mindestens um heptanäre Lösungssysteme, die neben den ozeanischen Salzen auch Lithium und Bor enthalten. Der Prozess der solaren Eindunstung kann insbesondere nach der vorherigen Abreicherung von Calcium, Sulfat und Magnesium für weniger Komplexe Lösungssysteme durchgeführt werden. Es muss beachtet werden, dass die Soletemperatur und die Verdunstung keine unabhängigen Variablen sind, sondern von den u. U. schwankenden Wetterbedingungen abhängig sind.

Technische Eindampfung: Prinzipiell unterscheidet sich die technische Eindampfung unter Verwendung von Dampf aus der Sicht der Phasenchemie durch die gegenüber der solaren Evaporation deutlich höheren Temperaturen. Bei diesem Verfahrensschritt sind ein höherer Energiebedarf sowie die damit einhergehende erforderliche Infrastruktur zu berücksichtigen.

Für die Produktion von reinem Li_2CO_3 müssen anschließend eine Reihe von Reinigungsschritten durchgeführt werden, bei denen unerwünschte Komponenten und Verunreinigungen aus der Lösung entfernt werden.

Bor: Die Abreicherung von Bor aus der Lösung kann bei einer hohen Konzentration an B_2O_3 durch die Kristallisation von Borax oder Borsäure erfolgen. Für eine Abreicherung im ppm-Bereich sind die Solvent-Extraktion oder Ionenaustauschverfahren anzuwenden.

Magnesium: Die Abtrennung bzw. die Abreicherung von Magnesium aus der Lösung erfolgt durch fraktionierte Kristallisation von Bischofit im Verlauf eines Verdampfungsprozesses. Obwohl auf diese Weise große Mengen an Magnesium abgetrennt werden können, verbleibt mit 250 g/l - 400 g/l eine noch hohe Restkonzentration an MgCl_2 in der Lösung. Für eine weitere Abreicherung von Magnesium ist die Fällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgC_2O_4 oder MgCO_3 erforderlich. Auf diese Weise kann die Konzentration auf etwa 1 ppm reduziert werden. Auch in diesem Fall können Ionenaustauschverfahren angewendet werden.

Calcium: Die Abtrennung bzw. die Abreicherung von Calcium beginnt mit der Kristallisation von Gips. Auf diese Weise kann für CaSO_4 ein Konzentrationsbereich von 0,5 g/l bis 5,0 g/l erreicht werden. Eine zusätzliche Verringerung des Calciumgehaltes auf einen Konzentrationsbereich von 1 ppm bis 10 ppm kann durch die Fällung von CaC_2O_4 oder CaCO_3 erzielt werden. Analog zur Magnesiumabreicherung sind auch hier Ionenaustauschverfahren einsetzbar.

Sulfat: Eine Reduzierung des Sulfatgehaltes kann ebenfalls durch die Fällung von Gips erfolgen. Auf diese Weise sind für das CaSO_4 Konzentrationsbereiche von 0,5 g/l bis 5,0 g/l erreichbar. Eine zusätzliche Verringerung kann durch die Anwendung von wasserlöslichen Bariumsalzen erzielt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit des hierbei entstehenden Bariumsulfates wird die Sulfatkonzentration in der Lösung somit auf unter 1 ppm reduziert. Auch in diesem Fall sind Ionenaustauschverfahren verwendbar.

Die **Herstellung von Li_2CO_3** basiert auf LiCl oder Li_2SO_4 bzw. aus mit diesen Salzen angereicherten Solen. Für dessen Fällung wird einer gereinigten Lösung, die die Komponenten Bor, Calcium und Magnesium nur noch im ppm-Bereich enthält, Soda zugegeben. Da die Löslichkeit von Lithiumcarbonat mit steigender Temperatur abnimmt, wird dieser Prozess bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Der Niederschlag muss zur Entfernung von ebenfalls gebildeten NaCl und Na_2SO_4 gewaschen werden. Die Fällung erfolgt jedoch nicht vollständig, da in der Mutterlösung noch 10 g/l bis 20 g/l Lithiumcarbonat verbleiben.

Auf der Grundlage einer LiCl -haltigen Sole, die aus der Solvent-Extraktion oder aus Sorptions-/Desorptionsprozessen resultiert, erfolgt zur **Gewinnung des enthaltenen LiCl** eine Eindampfung oder alternativ auch eine fraktionierte Kristallisation.

5.2 Datensätze der Lösungsgleichgewichte

Die in Natursolen enthaltenen Salze liegen in gelöster Form vor und befinden sich somit im Gleichgewicht. Für eine fraktionierte Kristallisation dieser Salze muss das bestehende Lösungsgleichgewicht gestört bzw. verschoben werden. Dies kann durch Wasserentzug aus der Lösung und/oder durch deren Temperaturänderung erreicht werden. In beiden Fällen ändern sich die Löslichkeitsverhältnisse salzspezifisch, wobei die Salze, die unter den jeweiligen Bedingungen ihre Sättigungskonzentration erreichen, auskristallisieren. Dieser Vorgang findet solange statt, bis sich erneut ein Gleichgewicht in der Lösung eingestellt hat, bzw. bis die Gleichgewichtskonzentration der Salze wieder erreicht ist.

Die Sättigungskonzentration ist salzspezifisch und soll zunächst am Beispiel der einfachen binären Lösungssysteme NaCl-H₂O und KCl-H₂O kurz erläutert werden. In Abbildung 8 (linke Seite) ist für diese beiden Systeme die Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von der Temperatur dargestellt. Daraus geht hervor, dass die Löslichkeit von NaCl mit zunehmender Temperatur nur geringfügig von 357 g/1.000gH₂O (bei 0°C) auf 391 g/1.000gH₂O (bei 100 °C) ansteigt. Demgegenüber zeigt die Sättigungskonzentration von KCl im binären Lösungssystem eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Sie steigt demnach von 282 g/1.000gH₂O (bei 0°C) auf 563 g/1.000gH₂O (bei 100°C) an. Dieser Sachverhalt wird für die Kristallisation von KCl ausgenutzt, indem man die Lösung kühlt. Demgegenüber kann die Kristallisation von NaCl nur durch Wasserentzug erfolgen.

Die Löslichkeit von Salzen kann sich bei Gegenwart von anderen Salzen ändern. In Abbildung 8 (rechte Seite) ist dieser Zusammenhang für das ternäre System KCl-NaCl-H₂O graphisch dargestellt. Daraus geht hervor, dass die gegenseitige Beeinflussung beider Salze im gemeinsamen Lösungsmittel zu einer Verringerung der jeweiligen Sättigungskonzentrationen führt [12]. Auch in diesem System steigt mit zunehmender Temperatur die Löslichkeit von KCl, während die von NaCl leicht abnimmt.

Bei der Einbeziehung von MgCl₂ als weiterer Komponente spricht man von einem quaternären Lösungssystem. Mit zunehmender Konzentration an MgCl₂ in der Lösung sinkt die Löslichkeit von KCl und NaCl. Darüber hinaus verschiebt sich das Verhältnis von KCl zu NaCl in der Lösung zugunsten von KCl [12].

Mit jeder zusätzlichen Komponente, wie z. B. MgSO₄, CaSO₄ und CaCl₂, wird das Lösungssystem komplexer.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen der in Wasser gelösten ozeanischen Salze von der Temperatur sowie ihre gegenseitige Beeinflussung sind hinreichend bekannt und werden bei der Verarbeitung von Kalirohsalzen und Natursolen ausgenutzt.

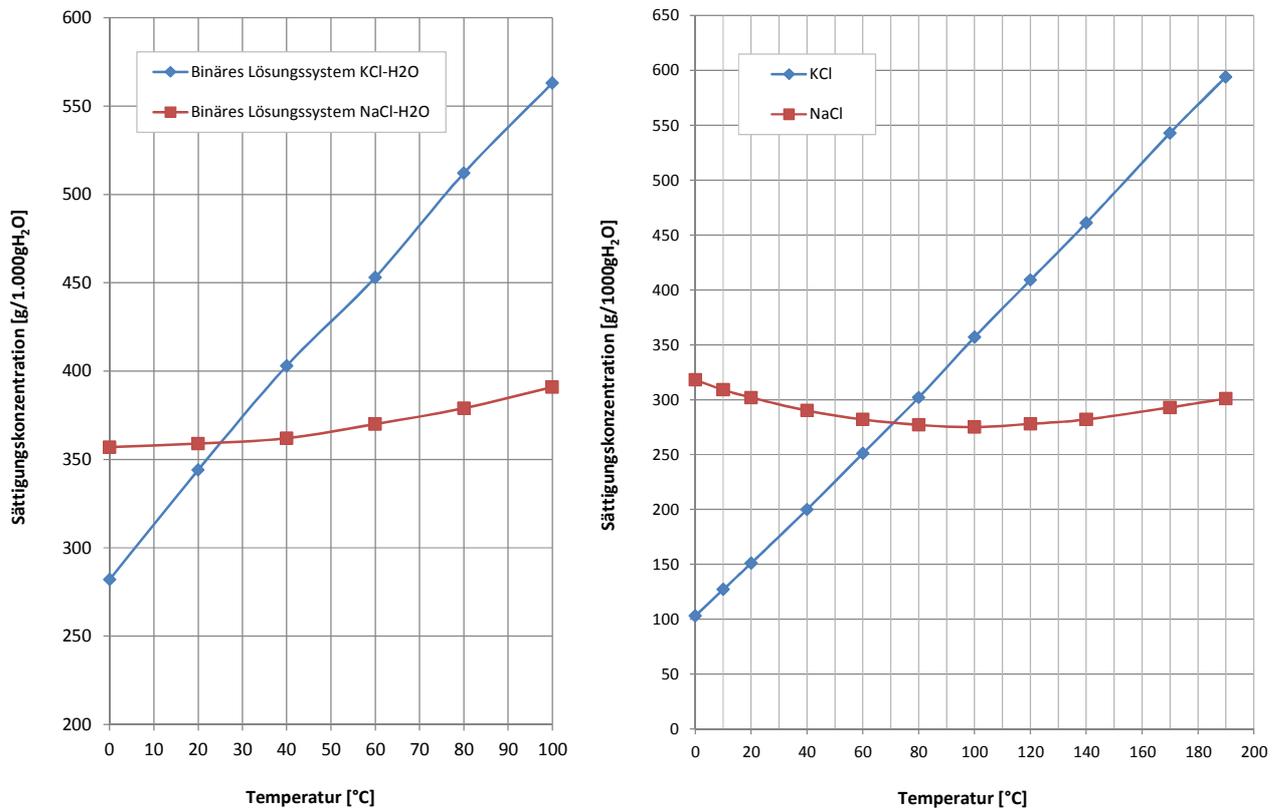


Abbildung 8: Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von der Temperatur in den binären Lösungssystemen NaCl-H₂O und KCl-H₂O (linke Seite) und im ternären Lösungssystem KCl-NaCl-H₂O (rechte Seite); [12; 13]

Die Lösungssysteme der ozeanischen Salze in Gegenwart von Lithium sind demgegenüber bis dato nur rudimentär untersucht. Für die Planung und Auswertung der Labor- und Technikumsversuche sowie für eine erste Überschlagung der möglichen Prozesstechnologie zur Extraktion des Lithiums aus den Natursolen wurde vorab nach bereits bestehenden Löslichkeitsdaten recherchiert. Die für das Vorhaben relevanten Informationen sind in Tabelle 3 bis Tabelle 10 zusammengestellt und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Obwohl diese recherchierten Daten keine realen Systeme beschreiben, sind sie sehr hilfreich, da sie eine erste Orientierung geben, in welche Richtung sich die einzelnen Komponenten bezüglich ihrer Löslichkeit bewegen. Auch für komplexere Systeme können hieraus Trends ableiten werden.

Darüber hinaus können auf der Grundlage dieser Datensammlung im Bedarfsfall einzelne Prozessschritte, die auf den Lösungsgleichgewichten basieren, ausgelegt werden. Dies sollte auch

dann der Fall sein, wenn die Lösungen bspw. aufgrund von Verunreinigungen nicht vollständig den hier dargestellten idealen Lösungssystemen entsprechen.

Die zusammengetragenen Löslichkeitsdaten für lithiumhaltige Lösungssysteme werden nachfolgend nicht im Detail kommentiert und interpretiert. Es soll lediglich auf einige ausgewählte Aspekte Bezug genommen werden.

Innerhalb des Salzspektrums stellt das Lithiumchlorid wie das chemisch ähnliche Magnesiumchlorid eine besonders leichtlösliche Verbindung dar. Wie aus Tabelle 3 und Abbildung 9 ersichtlich ist, nimmt die Löslichkeit von Lithiumchlorid im binären Lösungssystem $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ mit steigender Temperatur noch zu.

Aufgrund dieser guten Löslichkeit soll das Lithiumchlorid in einem ersten Prozessschritt durch Wasserentzug so weit wie möglich in der Lösung angereichert werden (siehe Kapitel 6.1). Mit dieser Anreicherung werden gleichzeitig die schwerer löslichen Komponenten, wie KCl und NaCl , aus der Lösung ausgesalzen. In Tabelle 4 und Tabelle 5 ist die Löslichkeit beider Salze in Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration und der Temperatur dargestellt.

Analog zum binären System $\text{KCl-H}_2\text{O}$ nimmt die Löslichkeit von KCl auch im ternären System $\text{LiCl-KCl-H}_2\text{O}$ mit steigender Temperatur zu. Gleichzeitig wird die Löslichkeit von KCl in Gegenwart von LiCl reduziert, so dass mit zunehmender Konzentration an LiCl in der Lösung der Gehalt an KCl abnimmt.

Während die Löslichkeit von NaCl im binären System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ weitgehend temperaturunabhängig ist, kann bei Gegenwart von Lithium mit steigender Temperatur eine Zunahme der Löslichkeit von NaCl beobachtet werden. Gleichzeitig sinkt aber die Löslichkeit von NaCl im ternären System $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ mit steigender Konzentration an Lithiumchlorid deutlich.

Im Rahmen der Technikumsversuche wurde der bestehende Datenbestand erweitert und ergänzt (siehe Kapitel 6). Für die Untersuchung des Eindunstungsverhaltens während der solaren Eindunstung kamen u. a. künstlich hergestellte Testlösungen zum Einsatz, deren Zusammensetzung sich an den realen lithiumhaltigen Lösungssystemen orientierte (siehe Kapitel 4 und 6.2.1). Diese Testlösungen sind Mehrkomponentensysteme, die neben KCl und NaCl zusätzlich noch andere Salze beinhalten und somit wesentlich komplexer gestaltet sind als die oben diskutierten binären und ternären Lösungssysteme.

Die aus der solaren Eindunstung resultierte Lösung enthält neben dem angereicherten LiCl insbesondere noch MgCl_2 . Die Trennung beider Komponenten soll durch eine technische Verdampfung erfolgen. Da für die Auslegung dieses Prozessschrittes die Lösungsgleichgewichte für das System $\text{MgCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ bekannt sein müssen, hierzu jedoch nur unzureichende Informationen vorlagen, waren im Rahmen des Vorhabens die entsprechenden Daten zu ermitteln (siehe Kapitel 6.4).

Tabelle 3: Löslichkeit von LiCl in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [6]

Temperatur [K]	S_{LiCl} [mol/kg]	m_{LiCl} [g/kg]
296,7	19,7	835,16
298,4	19,7	835,16
303,1	20,0	847,88
308,0	20,7	877,56
313,3	21,1	894,51
318,0	21,4	907,23
323,2	22,1	936,91
328,2	22,5	953,87
330,6	23,1	979,30
334,5	23,5	996,26

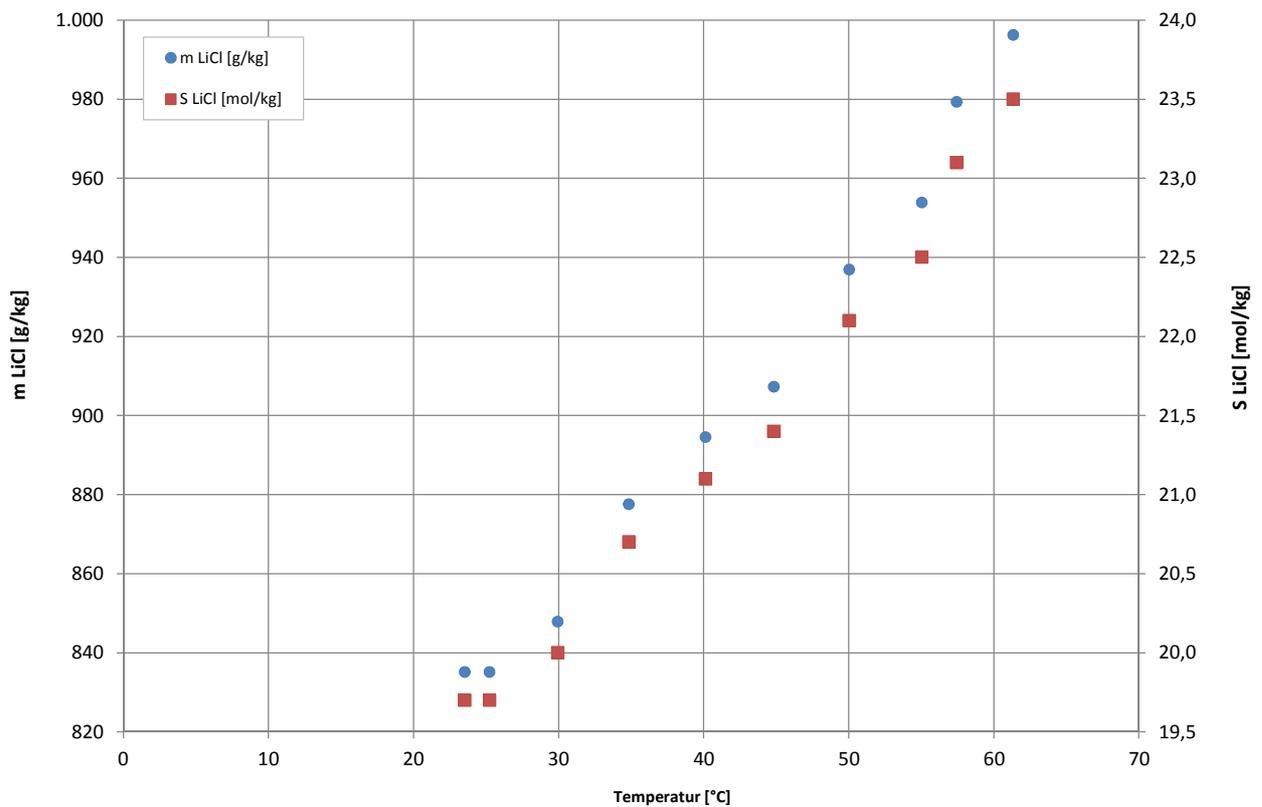


Abbildung 9: Graphische Darstellung der Löslichkeit von LiCl in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur [6]

Tabelle 4: Löslichkeit von Kaliumchlorid im ternären Lösungssystem KCl-LiCl-H₂O bei verschiedenen Temperaturen und Lithiumchloridkonzentrationen [6]

Temperatur [K]	Löslichkeit KCl [g/kg]	Temperatur [K]	Löslichkeit KCl [g/kg]	Temperatur [K]	Löslichkeit KCl [g/kg]
m_{LiCl} = 42,39 g/kg		m_{LiCl} = 395,11 g/kg		m_{LiCl} = 657,11 g/kg	
298,3	296,862	296,9	48,458	301,2	41,376
302,6	309,983	301,4	53,528	308,4	52,037
308,2	325,564	310,1	61,355	317,4	64,263
312,3	338,312	315,1	69,407	324,7	74,178
316,8	351,284	322,4	79,248	326,9	76,117
322,2	363,362	327	87,076	329,8	78,055
m_{LiCl} = 83,52 g/kg		335,5	101,986	m_{LiCl} = 712,22 g/kg	
293	232,748	m_{LiCl} = 449,80/kg		294	40,183
298,4	249,448	298,8	41,376	305,0	50,769
303,7	263,016	303,5	46,222	308,9	54,795
308,6	274,497	308,5	54,870	314,1	61,877
313,7	289,705	312,5	57,404	323,7	70,973
318,3	299,546	318,7	68,363	332,8	84,392
323,5	313,934	323,5	71,122	m_{LiCl} = 741,90 g/kg	
332,9	341,667	328,6	80,515	293,5	41,749
m_{LiCl} = 166,61 g/kg		m_{LiCl} = 538,40 g/kg		297	45,178
297,2	155,737	295	35,561	299,8	50,098
301,4	164,460	298,5	36,455	301,3	50,396
308,2	180,190	300	39,810	302,5	51,738
313,5	193,907	303,2	43,911	307,8	60,014
318	204,866	318	58,597	313,5	65,008
324,1	219,180	324	69,332	316	68,140
m_{LiCl} = 251,82 g/kg		327,2	70,525	317,4	70,003
296,4	95,873	332,1	80,068	323,7	77,608
304,5	107,950	m_{LiCl} = 555,36 g/kg		326,7	81,186
308,6	113,467	294,7	35,412	332,8	90,132
313,7	123,755	302,5	42,047	330,1	107,353
318,6	133,297	312,3	49,949	m_{LiCl} = 797,01 g/kg	
323,1	140,230	319,5	58,224	298,5	50,098
329,1	151,264	324,5	65,158	302,1	55,093
333,9	161,254	331,9	75,967	309,3	65,158
m_{LiCl} = 298,88 g/kg		m_{LiCl} = 597,76/kg		316,4	74,998
297,6	74,104	300	38,468	324	85,957
303,3	82,752	323,3	63,741	332,2	95,053
308,2	88,716	325,9	67,618		
312,7	97,811	329,4	71,644		
324,1	117,418				
332,8	130,091				

Tabelle 5: Löslichkeit von Natriumchlorid im ternären Löslichkeitssystem NaCl-LiCl-H₂O bei verschiedenen Temperaturen und Lithiumchloridkonzentrationen [6]

Temperatur [K]	Löslichkeit NaCl [g/kg]	Temperatur [K]	Löslichkeit NaCl [g/kg]	Temperatur [K]	Löslichkeit NaCl [g/kg]
m_{LiCl} = 46,21 g/kg		m_{LiCl} = 245,89 g/kg		m_{LiCl} = 538,4 g/kg	
293,1	301,02	293,8	80,18	295,7	5,03
300,6	302,84	298,0	81,70	303,8	6,37
308,0	307,51	303,1	84,62	319,6	9,00
318,7	311,13	308,0	88,54	m_{LiCl} = 601,99/gkg	
323,6	312,89	318,7	93,45	299,1	3,45
332,4	316,51	323,6	96,43	304,7	5,03
m_{LiCl} = 83,52 g/kg		328,0	99,00	314,3	5,67
293,8	247,73	332,6	102,04	322,3	6,55
297,8	250,47	m_{LiCl} = 409,95 g/kg		331,2	8,47
303,4	252,99	297,6	19,99	337,1	9,82
309,4	255,68	306,3	22,56	m_{LiCl} = 703,74 g/kg	
314,6	258,89	315,8	25,01	305,5	2,75
317,1	259,88	323,6	29,28	312,1	3,04
318,0	260,17	332,8	31,09	316,4	4,15
322,7	263,04	m_{LiCl} = 449,8 g/kg		m_{LiCl} = 741,9 g/kg	
327,2	262,51	298,5	13,97	299,8	2,51
328,8	265,67	306,0	14,61	312,0	3,04
333,3	268,59	314,5	17,42	320,7	5,03
m_{LiCl} = 165,76 g/kg		319,2	19,17	326,9	6,43
294,8	148,79	323,4	18,64	333,6	7,89
300,0	153,29	327,9	19,58	m_{LiCl} = 809,73 g/kg	
308,3	157,44	333,2	22,56	297,8	1,93
319,7	164,04	m_{LiCl} = 498,13 g/kg		304,1	2,63
326,1	167,26	298,8	8,88	311,8	3,33
334,4	172,51	306,4	10,52	317,3	3,97
341,0	177,66	314,2	12,10	332,5	6,78
		320,5	13,50		
		327,6	14,96		
		332,8	16,54		

Tabelle 6: Zweisalzpunkte in Abhängigkeit von der Temperatur für die Lösungssysteme
KCl-LiCl-H₂O und NaCl-LiCl-H₂O [6]

Temperatur [K]	KCl-LiCl-H ₂ O		NaCl-LiCl-H ₂ O	
	m _{LiCl} [mol/kg]	m _{KCl} [mol/kg]	m _{LiCl} [mol/kg]	m _{KCl} [mol/kg]
298,2	19,7	0,87	19,8	0,034
303,2	20,1	0,98		
303,9			20,5	0,043
313,1	21,0	1,22	21,1	0,058
323,1	21,9	1,42	22,0	0,081
333,0	23,2	1,72	23,7	0,110

Tabelle 7: Metastabile Lösungsgleichgewichte des quaternären Lösungssystems
Li₂SO₄-K₂SO₄-Li₂B₄O₇-K₂B₄O₇-H₂O bei T = 288 K [8]

Nr.	Zusammensetzung der Lösungen [%]				Bodenkörper
	W(K ⁺)	W(Li ⁺)	W(B ₄ O ₇ ²⁻)	W(SO ₄ ²⁻)	
1	0,00	3,66	1,27	24,51	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
2	0,37	3,39	1,37	23,06	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
3	1,11	3,12	2,22	21,60	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O + K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄
4	2,64	2,68	4,23	19,18	K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄ + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
5	3,52	0,20	9,22	0,00	K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
6	3,98	0,26	8,95	1,14	K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
7	4,44	0,28	8,54	2,03	K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
8	4,44	0,36	8,54	2,76	K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
9	5,66	0,43	7,58	5,25	K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
10	5,84	0,51	6,56	6,65	K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
11	5,40	0,46	3,54	7,65	K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
12	4,24	0,75	3,41	8,30	K ₂ SO ₄ + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
13	3,95	1,30	3,37	11,76	K ₂ SO ₄ + K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
14	7,32	0,00	9,60	3,05	K ₂ SO ₄ + K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
15	7,46	0,01	9,47	3,38	K ₂ SO ₄ + K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
16	6,77	0,24	9,26	4,22	K ₂ SO ₄ + K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
17	6,31	0,29	8,21	4,71	K ₂ SO ₄ + K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
18	7,20	0,55	7,80	7,81	K ₂ SO ₄ + K ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O

Nr.	Zusammensetzung der Lösungen [%]				Bodenkörper
	W(K ⁺)	W(Li ⁺)	W(B ₄ O ₇ ²⁻)	W(SO ₄ ²⁻)	
19	2,98	1,82	0,00	16,26	K ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄
20	4,20	1,56	0,51	15,66	K ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄
21	4,88	1,62	0,57	16,88	K ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄
22	4,35	1,47	1,28	14,75	K ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄
23	3,22	1,99	2,84	15,94	K ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄
24	3,45	2,05	4,18	15,87	K ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄ + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
25	1,22	2,68	0,00	20,02	K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄ + Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O
26	1,21	2,82	0,45	20,69	K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄ + Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O
27	1,37	2,78	0,52	20,60	K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄ + Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O
28	1,04	3,11	1,07	22,16	K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄ + Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O
29	0,80	3,24	1,52	22,45	K ₂ SO ₄ ·Li ₂ SO ₄ + Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O

Tabelle 8: Bodenkörper im Lösungssystem LiCl-H₂O [9]

Bemerkungen	Bodenkörper	Temperatur [°C]	Konzentration [Mass.-%]
Eutektikum	Eis+LiCl·5H ₂ O	-78,2	25,33
Peritektikum	LiCl·5H ₂ O+LiCl·3H ₂ O	-67,2	29,05
	LiCl·3H ₂ O+LiCl·2H ₂ O	-19,5	37,59
	LiCl·2H ₂ O+LiCl·H ₂ O	19,9	45,32
	LiCl·H ₂ O+LiCl	95,9	56,30

Tabelle 9: Phasengleichgewichte für das Lösungssystem LiCl-NaCl-KCl-H₂O bei 298,15 K [10]

Nr.	Zusammensetzung der Lösungen [%]						Bodenkörper
	B ₄ O ₇ ²⁻	K ⁺	Li ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	H ₂ O	
1	0,60	0,00	0,00	15,75	10,40	73,24	NaCl + Borax
2	0,00	5,84	0,00	17,69	8,03	68,44	NaCl + KCl
3	0,00	0,00	7,45	38,17	0,08	54,15	NaCl + LiCl·H ₂ O
4	1,52	9,62	0,00	17,57	6,16	65,16	NaCl + KCl + Borax
5	1,08	8,82	0,082	17,25	6,04	66,72	NaCl + KCl + Borax
6	1,14	7,86	0,20	17,16	6,17	67,47	NaCl + KCl + Borax
7	1,20	7,73	0,23	17,29	6,25	80,26	NaCl + KCl + Borax
8	1,14	7,43	0,34	17,69	6,29	67,13	NaCl + KCl + Borax
9	1,24	6,43	0,67	18,09	6,08	67,49	NaCl + KCl + Borax
10	1,21	6,33	0,78	17,88	5,63	68,17	NaCl + KCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
11	0,93	6,95	1,18	18,40	4,19	68,35	NaCl + KCl + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
12	0,52	6,91	1,57	19,18	3,30	68,52	NaCl + KCl + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
13	0,66	6,67	2,15	19,71	1,89	68,93	NaCl + KCl + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
14	0,71	6,45	2,39	20,02	1,44	68,99	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
15	0,85	6,08	2,91	21,13	0,69	68,34	NaCl + KCl + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O + Borax
16	0,29	2,96	5,93	33,77	0,51	56,54	NaCl + KCl + LiCl·H ₂ O
17	0,00	1,74	6,91	37,39	0,31	35,30	NaCl + KCl + LiCl·H ₂ O
18	1,78	6,18	1,23	18,13	4,55	68,13	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
19	1,51	5,95	1,31	16,72	4,20	69,12	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
20	1,80	4,35	2,88	19,10	2,77	69,70	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
21	1,78	3,65	2,65	19,97	2,50	69,44	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
22	1,83	3,38	2,88	20,87	2,50	68,55	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
23	1,97	2,25	4,41	26,54	1,80	63,03	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
24	0,74	0,00	6,19	33,48	1,34	58,25	NaCl + Borax + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
25	0,91	5,88	3,25	22,65	0,68	66,63	NaCl + KCl + LiCl·H ₂ O
26	0,75	2,80	4,77	27,95	0,83	62,90	NaCl + LiCl·H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O
27	0,41	0,00	6,47	34,12	0,72	68,29	NaCl + LiCl·H ₂ O + Li ₂ B ₄ O ₇ ·3H ₂ O

Tabelle 10: Das Fünf-Komponenten-System Li-Na-K-SO₄-Cl-H₂O bei 25°C [11]

Nr.	Li	Na	K	Cl	SO ₄	Bodenkörper
	[g/1000gH ₂ O]					
1	7,42	9,18	31,03	15,94	90,12	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄
2	8,51	11,23	42,97	42,70	73,59	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄
3	7,13	19,63	60,97	103,97	15,41	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; KCl
4	8,79	5,97	57,32	97,76	11,88	K ₂ SO ₄ ; K ₃ NaSO ₄ ; KCl
5	7,62	20,48	51,04	90,61	12,31	K ₂ SO ₄ ; K ₃ NaSO ₄ ; KLiSO ₄ ; KCl
6	1,35	21,46	70,83	105,32	5,86	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl
7	3,12	19,60	69,68	97,23	8,36	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl
8	5,03	15,26	64,40	97,76	11,59	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl
9	6,23	18,03	53,46	100,73	11,75	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl
10	7,39	19,68	55,66	104,42	11,61	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl
10	7,36	19,94	50,48	96,85	13,78	K ₂ SO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; KCl
11	3,10	54,97	43,41	125,46	10,74	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
12	9,69	38,12	35,87	127,10	7,41	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
13	12,77	29,28	30,66	131,29	8,20	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
14	13,96	26,60	30,96	130,46	5,97	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
15	22,23	13,36	20,70	145,63	5,74	KLiSO ₄ ; NaCl; KCl
16	20,76	13,91	22,35	142,46	4,78	KLiSO ₄ ; NaCl; KCl
17	16,55	16,20	17,25	119,09	10,94	KLiSO ₄ ; NaCl; KCl
18	10,55	13,16	14,47	83,44	5,69	KLiSO ₄ ; NaCl; KCl
19	15,52	22,27	24,63	136,50	9,08	KLiSO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
20	9,81	19,34	43,14	109,97	12,93	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
21	12,11	20,46	33,70	113,68	9,27	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
22	15,52	22,80	26,04	136,35	9,14	KLiSO ₄ ; K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KCl; NaCl
23	12,31	2,99	10,34	74,57	3,12	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; KCl
24	24,35	8,78	17,71	157,12	5,12	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; KCl
25	22,94	10,29	18,84	149,81	7,03	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; KCl
26	23,24	11,17	20,01	149,75	5,00	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; KCl; NaCl
27	23,30	13,56	18,31	146,67	5,83	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; KCl; NaCl
28	19,83	9,52	2,83	29,81	114,54	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; „solid solution“
29	17,64	10,36	3,13	66,04	59,25	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; „solid solution“
30	17,84	10,04	4,39	82,26	38,35	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; „solid solution“
31	18,16	11,85	6,20	101,44	21,90	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; „solid solution“
32	21,22	8,39	15,76	127,51	8,77	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; „solid solution“

Nr.	Li	Na	K	Cl	SO ₄	Bodenkörper
	[g/1000gH ₂ O]					
33	23,91	10,25	18,80	150,62	5,88	KLiSO ₄ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; NaCl; KCl
34	27,39	6,01	14,23	166,04	3,58	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; NaCl; KCl
35	35,52	2,30	10,85	197,19	2,13	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; NaCl; KCl
36	3,50	64,99	17,30	104,04	50,71	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaCl; „solid solution“
37	6,60	50,40	19,58	111,65	22,31	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaCl; „solid solution“
38	10,76	38,80	14,37	117,82	8,31	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaCl; „solid solution“
39	15,93	24,67	15,25	126,32	17,65	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; KLiSO ₄ ; NaCl
40	17,67	25,70	2,89	117,29	14,22	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; NaCl; „solid solution“
41	18,15	26,56	2,91	117,28	13,24	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; NaCl; „solid solution“
42	15,36	25,69	9,34	113,34	9,79	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; NaCl; „solid solution“
43	15,11	25,70	12,28	123,51	9,12	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O; KLiSO ₄ ; NaCl
44	14,05	20,40	16,41	110,64	15,28	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; „solid solution“
45	13,51	24,93	10,21	102,10	17,25	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; „solid solution“
46	11,98	19,65	14,77	78,31	30,99	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; „solid solution“
47	12,44	33,30	8,49	56,26	67,81	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; „solid solution“
48	4,94	53,64	18,84	72,03	68,42	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; „solid solution“
49	2,19	70,34	14,66	46,14	110,53	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
50	2,12	67,25	14,47	47,59	111,18	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
51	3,92	55,66	16,98	42,78	108,97	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
52	44,10	53,07	17,00	40,07	104,72	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O; KLiSO ₄
53	3,85	56,72	17,58	11,46	155,25	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
54	4,13	62,73	16,10	17,20	150,44	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
55	4,74	58,43	16,97	23,46	139,46	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; NaLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
56	9,69	53,26	17,04	43,95	104,03	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
57	9,57	37,91	12,10	11,69	147,04	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄
58	4,61	40,53	11,61	21,51	124,94	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₅
59	4,66	54,38	9,38	42,03	105,66	K ₃ Na(SO ₄) ₂ ; KLiSO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ; Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O

6 Labor- und Technikumsversuche

6.1 Versuchskonzeption

Die Versuchskonzeption der ersten Projektphase orientierte sich an den Verfahrensschritten, die für das zu entwickelnde Verfahren zur ressourceneffizienten Gewinnung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen angedacht sind. In Abbildung 10 sind die Abfolge der Prozessschritte sowie die hierfür jeweils durchgeführten Technikumsversuche vereinfacht dargestellt.

Nachfolgend werden der Prozess, die Prozessziele sowie die durchgeführten Versuche kurz charakterisiert. Eine umfassende Beschreibung zur Durchführung der einzelnen Versuche sowie der daraus resultierenden Ergebnisse erfolgt in den Kapiteln 6.2 bis 7.

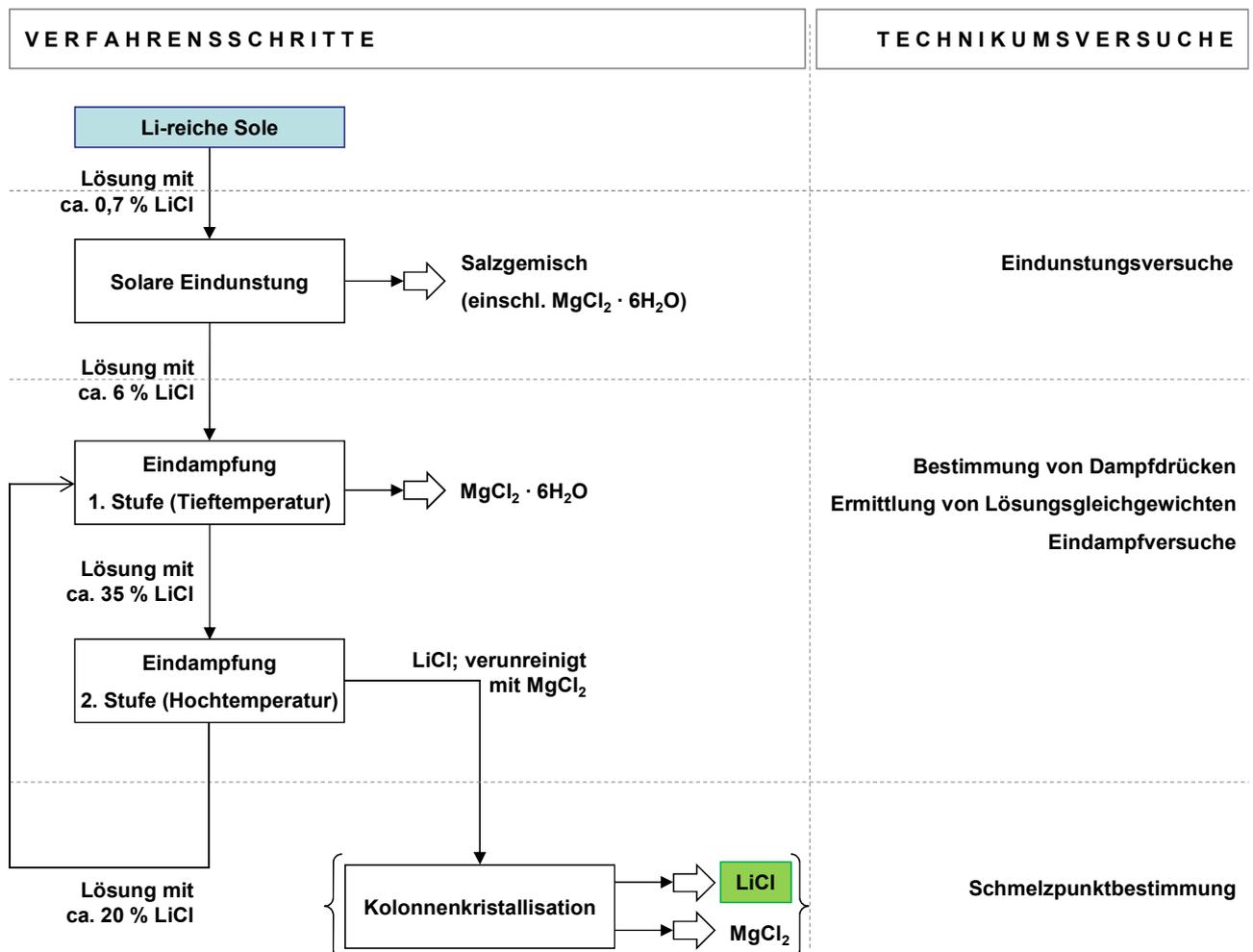


Abbildung 10: Schematische Darstellung der vorgesehenen Verfahrensschritte zur Gewinnung von Lithiumverbindungen einschließlich der erforderlichen Technikumsversuche

Bei fast allen Verfahren zur Herstellung von Salzen muss der Lösung Wasser entzogen werden. Dies kann sowohl durch eine solare Eindunstung als auch durch eine technische Eindampfung erfolgen. Da Salzseen in ariden Klimazonen vorkommen, werden i. d. R. die an diesen Standorten herrschenden Klimabedingungen genutzt, um die Natursolen in einem ersten Verfahrensschritt auf natürliche Weise so weit wie möglich aufzukonzentrieren. Diese sogenannte solare Eindunstung ist zumeist mehrstufig und erfolgt in Solarponds. Die Auslegung dieser Solarponds ist von verschiedenen Randbedingungen, wie der Zusammensetzung der Sole, den klimatischen Bedingungen, der Evaporationsrate und dem gewünschten Endprodukt, abhängig. Eine wichtige Basis hierfür bilden der Eindunstungspfad, die Kristallisationsabfolge der Salze sowie die Qualität und Quantität der resultierenden Kristallisate und Lösungen.

Für die Ermittlung des Eindunstungsverhaltens von Salzlösungen unter definierten Bedingungen verfügt die K-UTEC über eine Modellanlage. In dieser Anlage wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens sowohl verschiedene Testlösungen als auch eine Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien bezüglich ihres Eindunstungsverhaltens untersucht. Im Vordergrund dieser Versuche stand jedoch nicht die Auslegung der Solarponds, sondern vielmehr die Frage, inwieweit sich die Konzentration des leichtlöslichen Lithiumchlorids in der Sole anheben lässt und wie dessen Löslichkeit in Gegenwart anderer gelöster Mineralien beeinflusst wird (siehe auch Kapitel 5.2). Generell ist für die Entwicklung eines effektiven Prozesses die Herstellung einer hochkonzentrierten Lithiumchloridlösung mit möglichst geringen Anteilen anderer Komponenten anzustreben. Darüber hinaus sollen die Verluste an Lithium, die aus einer Co-Kristallisation mit anderen Mineralien resultieren, möglichst gering gehalten werden.

Die Durchführung der Eindunstungsversuche sowie die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 6.2 detailliert beschrieben.

Die aus der mehrstufigen solaren Eindunstung resultierenden Kristallisate stellen Gemische verschiedener, schwerer löslicher Salze dar. Die Quantität sowie die Qualität dieser Salzgemische sind insbesondere von der Zusammensetzung der Ausgangslösung abhängig. Neben Salzen wie NaCl und KCl kann bereits auch ein Teil des in der Ausgangslösung enthaltenen $MgCl_2$ als Bischofit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) auskristallisiert sein. Das Kristallisat wird von der mit Lithiumchlorid angereicherten Sole abgetrennt und separat weiterbehandelt. Die Aufbereitung zu vermarktungsfähigen Produkten erfolgt nach Stand der Technik.

Die aus der solaren Eindunstung resultierende, mit Lithiumchlorid angereicherte Lösung wird technisch weiter eingedampft, wobei in einer ersten Stufe bei tiefen Temperaturen weiteres, noch in Lösung befindliches $MgCl_2$ als Bischofit auskristallisiert. Dies erfolgt bis kurz vor Einsetzen der Kristallisation von Lithiumcarnallit ($LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$). Das Kristallisat (Bischofit) wird abgetrennt und die verbleibende Lösung bei hohen Temperaturen von $> 110\text{ °C}$ weiter technisch eingedampft.

Während dieses Eindampfprozesses kristallisiert LiCl, welches geringfügig mit MgCl₂ verunreinigt ist.

Für die Auslegung dieses Verfahrensschrittes erfolgte für verschiedene Testlösungen mit unterschiedlichen Anteilen an LiCl, MgCl₂ und H₂O die Bestimmung der Dampfdrücke. Dieser Parameter ist insbesondere für die Einstellung von Druck und Temperatur erforderlich und ist von der Lösungszusammensetzung abhängig. Die ermittelten Dampfdrücke werden in das im Rahmen der zweiten Projektphase zu erarbeitende Process Design einfließen. Darüber hinaus dienen sie zum gegenwärtigen Zeitpunkt auch zur Abschätzung des Verdampfungsendpunktes bei der solaren Eindunstung. Man erhält Anhaltspunkte, wie weit dieser vorangehende Prozessschritt unter den gegebenen klimatischen Bedingungen theoretisch betrieben werden kann.

Die Durchführung der Dampfdruckbestimmung und die hieraus resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 6.3 näher beschrieben.

Eine wesentliche Voraussetzung für eine weitgehende Separation von LiCl und MgCl₂ durch technische Verdampfung ist jedoch die Bestätigung, dass sich die Lösungsgleichgewichte wie erwartet einstellen. Insbesondere für den Temperaturbereich > 100 °C liegen bis dato für das System MgCl₂-LiCl-H₂O keine ausreichenden Informationen vor. Daher erfolgte im Rahmen dieser ersten Projektphase auch die Ermittlung von Lösungsgleichgewichten im erwähnten Temperaturbereich. Die Durchführung dieser Versuche und die hieraus resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 6.4 näher beschrieben.

Für die Bestätigung des Lösungsansatzes wurden zusätzlich Eindampfversuche mit den Lösungssystemen LiCl-MgCl₂-H₂O und NaCl-KCl-LiCl-B₂O₃-H₂O durchgeführt. Die Durchführung dieser Versuche und die hieraus resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 6.5 näher beschrieben.

Zur Reinigung des bei der zweistufigen technischen Eindampfung erhaltenen, geringfügig mit MgCl₂ verunreinigten Lithiumchlorids soll eine Kolonnenkristallisation eingesetzt werden. Dieses Verfahren wurde für eine kontinuierliche Reinigung eutektischer Salzgemische von Verunreinigungen durch das vormalige Kernforschungszentrum Karlsruhe beschrieben [4; 5]. Die technologischen Grundlagen sollen auf den hier gegebenen Anwendungsfall übertragen werden.

Die Kolonnenkristallisation stellt einen technischen Prozess dar, bei dem die Wirkprinzipien, der in der Kaliindustrie großtechnisch angewandten Reinigungsprozesse für KCl (Deck- und Heißlöseprozess), genutzt werden. Für eine entsprechende Verarbeitung muss das Salzgemisch in eine fluide Phase überführt werden. Um den Wassereinsatz zu minimieren soll der Prozess weitgehend über Salzhydratschmelzen bzw. über hochkonzentrierte Solen als fluide Phasen verlaufen. Hierfür muss die Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Salzgemisches bekannt sein. Im vorliegenden Fall ist die Zusammensetzung des Salzgemisches im Wesentlichen

durch die Komponenten LiCl, MgCl₂ und H₂O charakterisiert. Für die Anwendung der Kolonnenkristallisation zur Separation des LiCl vom MgCl₂ wurden im Rahmen der ersten Projektphase die Schmelzpunkte in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten LiCl, MgCl₂ und H₂O bestimmt.

Die Durchführung der Schmelzpunktbestimmung und die hieraus resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 6.6 näher beschrieben.

Für die Prozesskontrolle sind Analysenmethoden erforderlich, mit denen Lithium und andere Lösungskomponenten in einer hohen Genauigkeit bestimmt werden können. Bei der Eindunstung von Natursolen kommt es zur Anreicherung einzelner Komponenten. Aus der hierbei entstehenden Diskrepanz zwischen hochkonzentrierten und niedrigkonzentrierten Komponenten können Analysefehler resultieren. Hierdurch wird die Entwicklung eines Prozesses erheblich erschwert. Begleitend zu den durchgeführten Versuchen wurden daher verschiedene Analysenmethoden erprobt (siehe Kapitel 7).

6.2 Eindunstungsversuche

6.2.1 Durchführung der Eindunstungsversuche

Für die Untersuchung des Eindunstungsverhaltens von Salzlösungen im Technikumsmaßstab verfügt die K-UTEC über eine computergesteuerte Versuchsanlage. Mit dieser Anlage kann der solare Verdunstungsprozess unter definierten und praxisnahen Bedingungen simuliert werden. Sie wird wie folgt charakterisiert:

- Verarbeitbare Lösungsmenge 0,1 m³ bis 10 m³
- Gegenüber dem Realsystem beschleunigter Ablauf der Prozesse
- Verschiedene Möglichkeiten der Prozessführung
 - Quasi-kontinuierliche Prozessführung mit Lösungsaustausch zwischen mehreren Eindunstungswannen im Taktverfahren
 - Prozessführung im Chargenbetrieb (Batch-Betrieb) mit einer oder mehreren parallel geschalteten Eindunstungswannen
- Nachbildung natürlicher Klimafaktoren
 - Einstellung der Einstrahlungsintensität und Einstrahlungsdauer
 - Einstellung der Umgebungstemperatur bei Tag und Nacht
 - Ausbildung eines möglichst realen Temperatur- und Dichteprofiles in den Wannen mit Salzkörper am Wannenboden (analog den realen Solarponds)
 - Minimierung von Randeffekten durch Isolation der Wannen
- Prozesskontrolle über Messwerterfassung und -registrierung per Computer
- Überwachung des Temperaturregimes
- Bestimmung von Verdunstungsleistungen je Fläche in Abhängigkeit von der Lösungsdichte
- Gewinnung von Eindunstungskristallisaten zu beliebigen Eindunstungsgraden

Die Versuchsanlage (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12) besteht aus insgesamt vier isolierten Kunststoffwannen (Eindunstungswannen), wobei in Abhängigkeit vom Lösungsdurchsatz und der Verdunstungsleistung Wannen mit einem Fassungsvermögen von 60 bis 550 Liter eingesetzt werden können. Neben dem Volumen variieren gleichzeitig auch die Oberfläche und die Tiefe der Wannen. Eine Eindunstungswanne entspricht einem Solarpond.

Für die Einstellung der gewünschten klimatischen Bedingungen sowie zur Überwachung und Erfassung der Soletemperatur ist jede Wanne mit einer entsprechenden Mess- und Regeltechnik ausgestattet. Nachfolgend werden die Funktionsweise und die Handhabung der Versuchsanlage zur Ermittlung des Eindunstungsverhaltens von Lösungen detailliert beschrieben.



Abbildung 11: Modellanlage zur Nachbildung von Evaporationsprozessen; Technikum K-UTEC

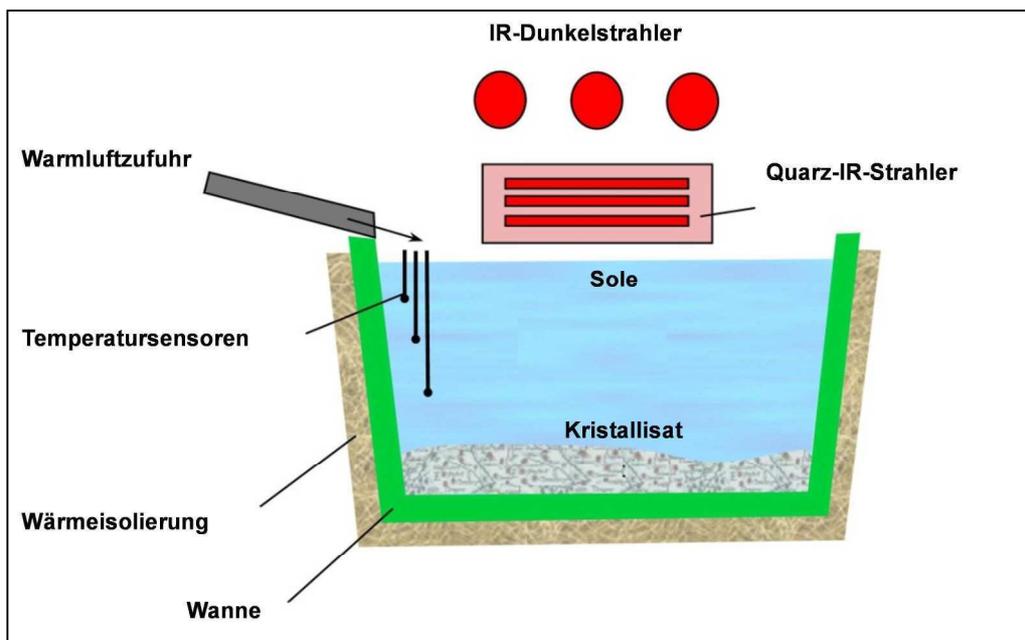


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Modellanlage zur Nachbildung von Evaporationsprozessen; Technikum K-UTEC

IR-Strahlungseinrichtung: Die zur Wasserverdunstung erforderliche Wärmeenergie wird größtenteils durch Strahlungswärme zugeführt. Dazu sind an jeder Wanne seitlich ein grobregulierbarer Quarz-IR-Strahler mit einer Leistung von 3 x 600 Watt sowie oberhalb 6 Stück IR-Dunkel-Strahler mit insgesamt 6 x 150 Watt Leistung angebracht. Das Leistungsspektrum der Strahler umfasst einen großen Spielraum und kann weitestgehend an die zu simulierenden klimatischen Faktoren sowie an die Tageslänge angepasst werden.

Warmluftzufuhr: Zur Simulation der Windeinwirkung verfügt jede Eindunstungswanne über eine separat regelbare Luftzufuhr. Die Umgebungsluft wird ggf. angewärmt, bei Bedarf kann diese auch zusätzlich be- oder entfeuchtet werden. Die Luftzufuhr erfolgt über eine Schlitzdüse direkt auf die Lösungsoberfläche. Dadurch wird ein permanenter Luftaustausch mit Feuchtigkeitsabfuhr sichergestellt.

Die Parameter Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Umgebungstemperatur sind nicht regelbar und sind somit durch die Bedingungen in der Technikumshalle vorgegeben. Eine Beeinflussung ist daher nur in einem sehr begrenzten Umfang möglich.

Messwerterfassung und Registrierung: Alle Schaltzustände des Systems und Messwerte, wie die Luft- und Soletemperatur, werden über Sensoren permanent erfasst und registriert. Jede Wanne verfügt über drei getrennte Temperaturfühler, so dass der tägliche Verlauf der Oberflächen-, Mittel- und Bodentemperatur erfasst und ausgewertet werden kann. Die Soletemperaturen können automatisch nach oben begrenzt werden.

Die Parameter Dichte, pH-Wert, Solestand und Gewicht werden manuell erfasst (s. u.).

Die Eindunstung erfolgt i. d. R. im mehreren Phasen. Die Bestimmung des Zeitpunktes, zu dem das Kristallisat von der aufkonzentrierten Sole abgetrennt wird, um diese ggf. separat weiter eindunsten zu können, erfolgt individuell. Entscheidungskriterien hierfür können beispielsweise die Quantität der bereits kristallisierten Salze oder die Dichte der Lösung sein.

Die aus jeder Eindunstungsphase resultierenden Stoffströme (verdunstetes Wasser, kristallisiertes Salz und verbleibende Lösung) werden quantitativ und qualitativ erfasst.

Bestimmung der Verdunstungsrate: Die Verdunstungsrate wird im laufenden Betrieb durch regelmäßige Messungen des Solespiegels manuell ermittelt. Die Spiegelanhebung durch die ständige Salzkristallisation und Verdickung der Salzschrift am Boden wird nach Abschluss des Experiments als Korrektur in die Verdunstungsleistung eingerechnet. Bestimmt werden die relativen Verdampfungskoeffizienten.

Zufuhr und Abführung der Sole: Bei Batch-Betrieb erfolgt nur eine einmalig Solezufuhr bis zu einem vorgegebenen Eindunstungsgrad. Bei einem quasi kontinuierlichen Betrieb wird regelmäßig eine aus der Stoffbilanz und dem Verdunstungsgrad berechnete Solemenge entfernt und aus der jeweils vorgeschalteten Eindunstungswanne ergänzt.

Ernte des Salzes: Das auskristallisierte Salz wird je nach Versuchszeit regelmäßig oder am Versuchsende aus jeder Wanne entnommen, entfeuchtet, gewogen, beprobt und chemisch und mineralogisch analysiert. Dabei werden auch repräsentative Muster für anschließende Reinigungs- und Aufbereitungsprozesse gewonnen.

Entnahme der End-Sole: Die entstehende End-Sole wird gesammelt, gewogen und chemisch analysiert. Darüber hinaus wird deren Dichte bestimmt (bis max. $d = 1,45 \text{ kg/Liter}$). Für anschließende Fäll-, Kühl- oder Extraktionsprozesse wird ein repräsentatives Solemuster zurückgestellt.

Ein solcher Eindunstungsversuch läuft i. d. R. über mehrere Wochen. Die Dauer ist dabei abhängig von der zu verdampfenden Wassermenge und den eingestellten klimatischen Bedingungen.

Für die im Rahmen dieses Vorhabens durchzuführenden Eindunstungsversuche wurde der Versuchsstand zur solaren Eindunstung entsprechend den Versuchsanforderungen sowie dem Projektverlauf modifiziert. Die Anlage wurde so eingestellt, dass eine Lösungstemperatur von 30 °C nicht überschritten wurde. Darüber hinaus wurde aufgrund der klimatischen Bedingungen in der Technikumshalle die Tiefsttemperatur von 10 °C nicht unterschritten (s. o.).

Die Eindunstungsversuche wurden an vier verschiedenen, künstlich hergestellten Testlösungen mit variierenden Gehalten an LiCl , KCl , NaCl , H_3BO_3 , MgSO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 und CaSO_4 sowie an einer Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien durchgeführt. Insgesamt wurden somit fünf verschiedene Lösungssysteme untersucht (siehe Tabelle 11), die in ihrer Zusammensetzung bereits ein breites Spektrum möglicher Anwendungsfälle abdecken. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung aller untersuchten Lösungen sind der Tabelle 12 zu entnehmen.

Die Festlegung bezüglich der Zusammensetzung der Testlösungen orientierte sich an den lithiumhaltigen Natursolen (siehe Kapitel 4). Die Testlösung A stellt mit den Hauptkomponenten LiCl , NaCl , KCl und H_2O ein einfaches quaternäres Lösungssystem dar. In den Testlösungen B und C wurde diesem System mit MgSO_4 bzw. CaCl_2 jeweils eine weitere Komponente zugefügt, um deren Einfluss auf den Kristallisationspfad untersuchen zu können (siehe Kapitel 5.2). In Test-

lösung D wurden dem quaternären System der Testlösung A mit $MgCl_2$, $MgSO_4$ und $CaSO_4$ insgesamt drei weitere Komponenten zugefügt.

Alle Testlösungen enthalten als Nebenkomponente zusätzlich Boroxid B_2O_3 . Die Testlösung D enthält zusätzlich $CaCO_3$ und Na_2CO_3 .

Unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten kann die Testlösung A nach der Entfernung der in den Testlösungen B bis D enthaltenen Komponenten Magnesium, Calcium und/oder Sulfat als resultierende Lösung betrachtet werden.

Die Originallösung wurde von der argentinischen Firma Sales de la Puna S.R.L. aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien entnommen und nach Sondershausen verschickt. Für die Versuche standen insgesamt $0,25\text{ m}^3$ zur Verfügung. Neben den in allen Testlösungen vorhandenen Grundkomponenten LiCl, NaCl und KCl befinden sich zusätzlich $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $CaSO_4$ in Lösung. Als Nebenkomponenten sind Bor und $Ca(HCO_3)_2$ enthalten.

Alle fünf Eindunstungsversuche wurden stufenweise im Batch-Betrieb gefahren. Hierfür wurde jeweils eine Eindunstungswanne mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und diese bis zu einem bestimmten Punkt eingedunstet. Der Zeitpunkt der Abtrennung des Kristallisates von der angereicherten Lösung wurde jeweils individuell festgelegt. Die angereicherte Lösung wurde nach der Separation ggf. weiter eingedunstet. Die Anzahl der Eindunstungsphasen war lösungsspezifisch und vom jeweiligen Eindunstungsstand abhängig.

Die Ergebnisse der Eindunstungsversuche sind in den nachfolgenden Kapiteln 6.2.2.1 bis 6.2.3 detailliert beschrieben und ausgewertet.

Tabelle 11: Lösungssysteme der Testlösungen A bis D und der Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien

Lösungssystem	Hauptkomponente	Nebenkomponente
Testlösung A	LiCl-NaCl-KCl-H ₂ O	B_2O_3
Testlösung B	LiCl-NaCl-KCl-MgSO ₄ -H ₂ O	B_2O_3
Testlösung C	LiCl-NaCl-KCl-CaCl ₂ -H ₂ O	B_2O_3
Testlösung D	LiCl-NaCl-KCl-MgCl ₂ -MgSO ₄ -CaSO ₄ -H ₂ O	B_2O_3 ; Na_2CO_3
Originallösung	LiCl-NaCl-KCl-MgCl ₂ -CaCl ₂ -CaSO ₄	B_2O_3 ; $Ca(HCO_3)_2$

Tabelle 12: Zusammensetzung der Testlösungen A bis D und der Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien

Parameter		Testlösung A	Testlösung B	Testlösung C	Testlösung D	Original- lösung
LiCl	[g/kgH ₂ O]	22,6	23,86	23,70	5,03	4,59
KCl	[g/kgH ₂ O]	132,8	143,33	140,83	39,29	19,83
NaCl	[g/kgH ₂ O]	318,3	332,66	147,32	182,03	312,90
Na ₂ CO ₃	[g/kgH ₂ O]				5,59	
H ₃ BO ₃	[g/kgH ₂ O]		3,17			
B ₂ O ₃	[g/kgH ₂ O]	1,7		1,81	3,24	0,87
MgCl ₂	[g/kgH ₂ O]	< 0,1	0,00		108,94	7,52
MgSO ₄	[g/kgH ₂ O]		128,90		35,08	
CaCl ₂	[g/kgH ₂ O]			320,07		3,62
CaSO ₄	[g/kgH ₂ O]					5,25
CaCO ₃	[g/kgH ₂ O]				0,12	
Ca(HCO ₃) ₂	[g/kgH ₂ O]					1,29
Dichte	[g/l]	1.206	1.266	1.274	1.234	1.201

6.2.2 Auswertung der Eindunstungsversuche

6.2.2.1 Eindunstungsversuch mit Testlösung A

6.2.2.1.1 Massenbilanz der Testlösung A

Die aus dem Eindunstungsversuch mit der Testlösung A resultierende Massenbilanz ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

Der Versuch wurde in insgesamt drei Phasen durchgeführt. Nach Versuchsende hatte sich die Masse der Lösung auf ca. 3 % der Startlösung reduziert. Insgesamt wurden 220 kg Wasser verdampft, was ca. 79 % der ursprünglichen Gesamtmasse ausmacht. Die Masse des insgesamt gewonnenen Kristallisates lag bei ca. 50 kg, dies entspricht etwa 18 % der ursprünglichen Masse der Lösung.

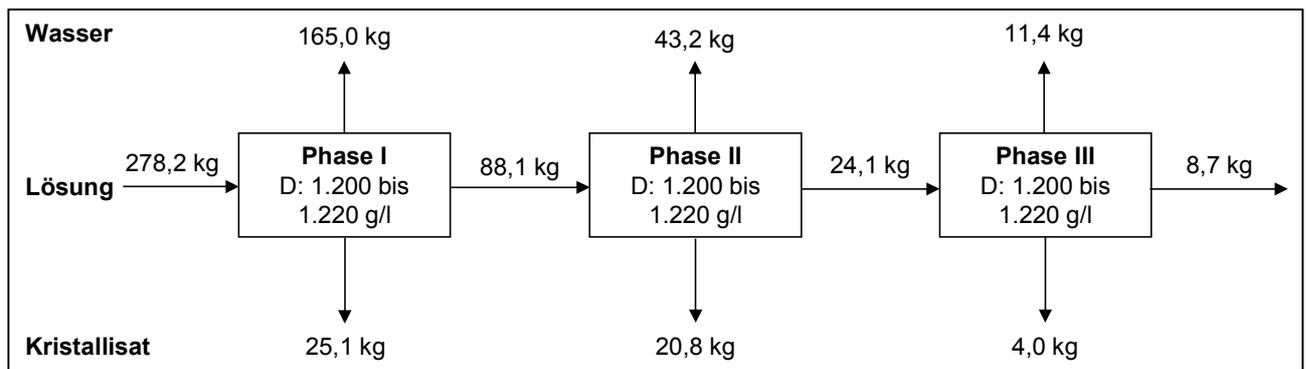


Abbildung 13: Eindunstungsversuch Testlösung A - Massenbilanz

6.2.2.1.2 Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung A

In Tabelle 13 und in Tabelle 14 ist die Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung während der mehrstufigen solaren Eindunstung von Testlösung A zusammengestellt. In Abbildung 14 und in Abbildung 15 ist die Entwicklung dieser Lösung im Zuge der solaren Eindunstung und im Zusammenhang mit der Abhängigkeit der Gleichgewichtsbedingungen des korrespondierenden Lösungssystems LiCl-NaCl-KCl-H₂O unter Berücksichtigung von Verunreinigungen mit B₂O₃ bzw. von der Temperatur graphisch dargestellt.

Beim Eindunstungsprozess, der sich im Temperaturbereich von +10 °C bis +35 °C abspielte, wurden bis zu einer LiCl-Konzentration von 400 g/l lediglich die Komponenten NaCl und KCl kristallisiert. Diese beiden Komponenten können durch die Anwendung technisch erprobter Verfahren voneinander getrennt werden. Bei niedrigen Temperaturen muss in Abhängigkeit von der

Temperatur sowie von der B_2O_3 - und LiCl-Konzentration mit der Bildung von Lithiumboraten gerechnet werden. Unter Umständen wird dadurch ein weiterer Prozessschritt zur Abtrennung des Lithiumborats aus den kristallisierten Salzen erforderlich.

Tabelle 13: Eindunstungsversuch Testlösung A - Entwicklung der Lösungszusammensetzung

Parameter	Dimension	Start	Phase I	Zwischenprobe	Phase II	Phase III
LiCl	g/kgH ₂ O	22,6	38,9	34,9	147,2	379,1
KCl	g/kgH ₂ O	132,8	164,4	150,7	110,0	52,9
NaCl	g/kgH ₂ O	318,3	275,8	245,9	156,8	17,0
B ₂ O ₃	g/kgH ₂ O	1,7	3,1	2,8	10,6	22,0
MgCl ₂	g/kgH ₂ O	< 0,1	1,1	2,1	3,3	19,0
Dichte	g/l	1.206	1.224	1.223	1.203	1.219

Tabelle 14: Eindunstungsversuch Testlösung A - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)

Parameter	Dimension	Phase I	Phase II	Phase III
LiCl	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NaCl	%	76,7	56,80	65,13
KCl	%	23,33	43,19	34,61
MgCl ₂	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1
B ₂ O ₃	%	< 0,1	< 0,1	0,3

Aus Abbildung 14 und Abbildung 15 wird deutlich, dass es eine gute Übereinstimmung mit der 25 °C Isothermen gibt. Der Einfluss von B_2O_3 konnte nicht, wie in [10] prognostiziert, verifiziert werden. Im Unterschied zur Untersuchung von [10] wurde das vorliegende Experiment jedoch mit Borsäure und nicht mit $B_4O_7^{2-}$ als Anion durchgeführt.

Der Einfluss der Temperatur auf das Lösungs- und Kristallisationsverhalten konnte anhand von zusätzlich durchgeführten Versuchen (siehe Kapitel 6.2.2.1.3) eingeschätzt werden. Do führten tiefe Temperaturen, wie sie bspw. während der Nacht vorkommen, dazu, dass die Kristallisation von

KCl bereits bei einem vergleichsweise geringeren Ausmaß des Wasserentzugs erfolgte. Generell ist die Löslichkeit von KCl bei tiefen Temperaturen reduziert (siehe Abbildung 14 und Kapitel 5.2). Demgegenüber ist die Temperatur auf die Entwicklung der NaCl-Konzentration von nur untergeordneter Bedeutung, solange sie sich im untersuchten Messbereich bewegt.

Aus Abbildung 14 und Abbildung 15 wird deutlich, dass es eine gute Übereinstimmung mit der 25 °C Isothermen gibt.

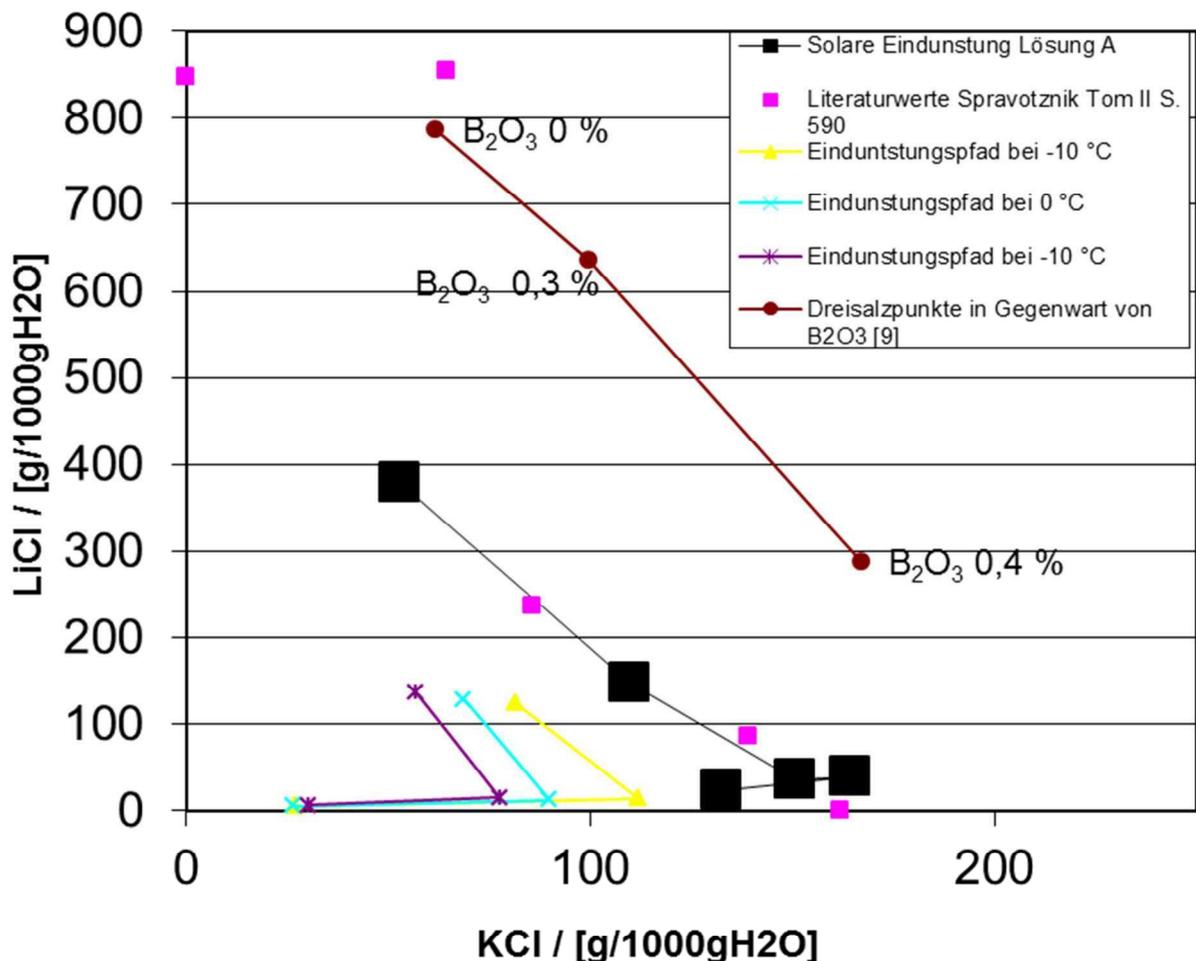


Abbildung 14: Graphische Darstellung des solaren Eindunstungsprozesses der Lösung A im Vergleich mit Literaturdaten des Lösungssystems LiCl-NaCl-KCl-H₂O für 25 °C und mit der durch Kühlen auf + 10°C, 0°C und -10 °C experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung einer ähnlichen Beispiellösung sowie die Entwicklung des Koexistenzpunktes der Salze LiCl·H₂O, NaCl, KCl in Abhängigkeit von der B₂O₃ Konzentration nach [10] als Auftragung LiCl gegen KCl

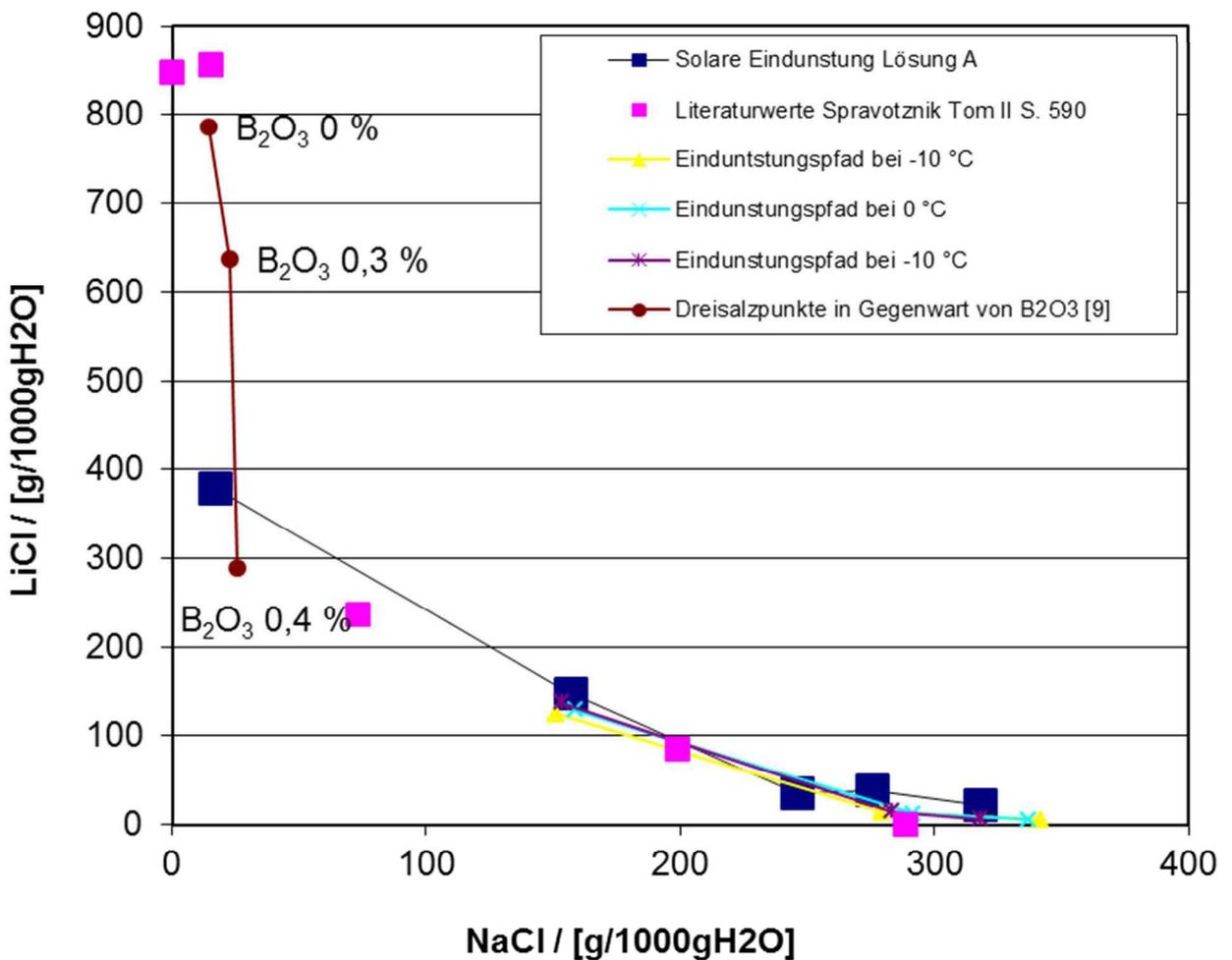


Abbildung 15: Graphische Darstellung des solaren Eindunstungsprozesses der Lösung A im Vergleich mit Literaturdaten des Lösungssystems LiCl-NaCl-KCl-H₂O für 25 °C und mit der durch Kühlen auf +10°C, 0°C und -10 °C experimentell erhaltenen Lösungszusammensetzung einer ähnlichen Beispiellösung sowie die Entwicklung des Koexistenzpunktes der Salze LiCl·H₂O, NaCl, KCl in Abhängigkeit von der B₂O₃ Konzentration nach [10] als Auftragung LiCl gegen NaCl

6.2.2.1.3 Zusätzlich ermittelte Lösungsgleichgewichte für Testlösung A

Um den Temperatureinfluss bei der solaren Eindunstung abschätzen zu können, wurden drei verschiedene Lösungen des Systems A bei Raumtemperatur synthetisiert. Die Komponente B_2O_3 wurde anstatt mit Borsäure als Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ zur Lösung ergänzt. Die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen wurde so gewählt, dass diese der Sequenz von Lösungen aus einem solaren Eindunstungsprozess entspricht.

Man erkennt in Tabelle 15 deutlich die signifikante Abhängigkeit der KCl-Konzentration von der Temperatur, während die NaCl-Konzentration kaum von dieser beeinflusst wird.

Tabelle 15: Einfluss der Temperatur auf den solaren Eindunstungsprozess einer Lösung des Typs A (LiCl-NaCl-KCl- H_2O) mit B_2O_3 als Begleitkomponente

Temperatur	pH-Wert	Dichte	B_2O_3	Na_2O	KCl	NaCl	LiCl
[°C]	[-]	[g/cm ³]	[g/1000g H_2O]				
+ 10	8,25	1,209	2,9	0,8	26,7	341,9	5,6
	8,73	1,227	5,9	0,3	111,8	279,2	14,1
	9,50	1,210	21,1	9,4	81,6	151,3	124,7
0	8,31	1,212	2,9	0,1	26,6	337,0	5,4
	8,87	1,225	5,9	0,3	89,9	291,7	12,7
	9,24	1,198	11,5	5,1	68,7	158,9	128,6
- 10	8,26	1,207	3,3	0,2	30,2	318,2	6,3
	9,05	1,219	6,1	0,3	77,5	283,5	14,7
	8,55	1,192	6,1	2,7	56,9	153,3	136,9

Da das Lösungssystem LiCl-NaCl-KCl- H_2O in der Literatur nicht ausreichend beschrieben ist, wurden als Orientierungshilfe zusätzlich die sogenannten Dreisalzpunkte, d. h. die Koexistenz der Salze LiCl- H_2O , NaCl und KCl, bestimmt. Hierfür wurden alle drei Salze in einer solchen Menge in Wasser gegeben, in der sie mit Sicherheit auch im Bodenkörper vertreten sind. Die Lösung wurde anschließend bei verschiedenen Temperaturen (100 °C, 90 °C, 75 °C, 55 °C und 25 °C) beprobt und chemisch analysiert.

In der nachfolgenden Tabelle 16 sind die auf diese Weise experimentell ermittelten Daten der Dreisalzpunkte zusammengestellt. Man erkennt eine signifikante Temperaturabhängigkeit dieser

Punkte. Es ist jedoch nicht damit zu rechnen, dass ein solcher Punkt durch die Aufkonzentrierung der Lösung mittels solarer Eindunstung in der großtechnischen Praxis in der Andenregion überall erreicht wird. Dies bedeutet, dass zur Kristallisation von LiCl eine Weiterbehandlung der aufkonzentrierten Sole durch industrielle Eindampfung erforderlich ist.

Tabelle 16: Experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen von NaCl, KCl und LiCl in g/1000gH₂O bei Koexistenz von NaCl, KCl und LiCl·H₂O

T [°C]	LiCl [g/1000gH ₂ O]	NaCl [g/1000gH ₂ O]	KCl [g/1000gH ₂ O]
100	772,88	13,43	149,67
90	752,21	11,84	135,32
75	630,15	8,53	104,74
55	494,30	4,32	52,09
25	440,41	2,56	36,49

6.2.2.2 Eindunstungsversuch mit Testlösung B

6.2.2.2.1 Massenbilanz der Testlösung B

Die aus dem Eindunstungsversuch mit der Testlösung B resultierende Massenbilanz ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt. Da in dem hier gegebenen, komplex zusammengesetzten Lösungssystem die Entwicklung der Mineralphasen von der Tatsache abhängt, ob die bis zu einem vorgegebenen Eindunstungsstadium kristallisierten Salze vollständig entfernt werden oder nicht, bezieht sich die vorliegende Massenbilanz ausschließlich auf hier dargestellten Massenrelationen. Abweichungen davon können zu Veränderungen in den Massenrelationen und insbesondere in den Mineralphasen führen. Beispielsweise löst sich ab einer ausreichend hohen Konzentration an MgCl₂ im Bereich der Sättigung von Carnallit zuvor kristallisiertes KCl auf und wandelt sich mit dem in der Lösung vorhandenen MgCl₂ in Carnallit. Möchte man unmittelbar aus einem solaren Verdunstungsprozess KCl gewinnen, so muss diese Komponente von der Lösung getrennt werden bevor die Carnallit-Sättigung erreicht wird.

Der Versuch wurde in insgesamt vier Phasen durchgeführt. Nach Durchführung dieser 4 Phasen hatte sich die Masse der Lösung auf 3,5 % der Startlösung reduziert. Insgesamt wurden ca. 222 kg Wasser verdampft, was 74,5 % der ursprünglichen Gesamtmasse entspricht. Etwa 22 % der ursprünglichen Masse wurden als Salze kristallisiert.

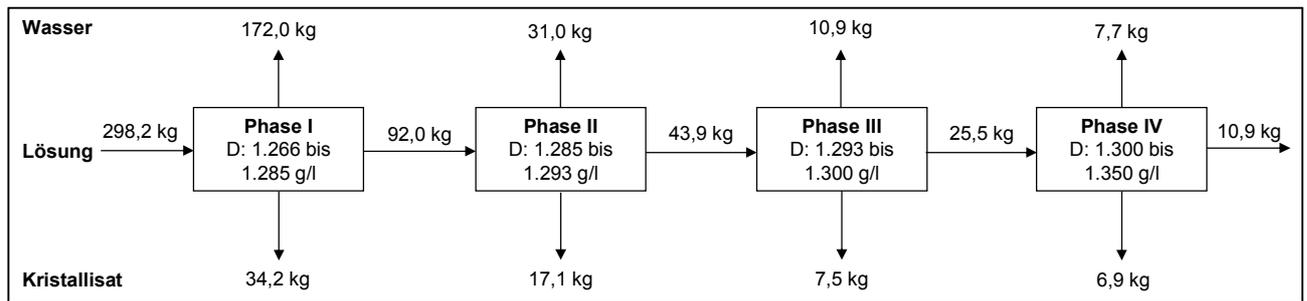


Abbildung 16: Eindunstungsversuch Testlösung B - Massenbilanz

6.2.2.2 Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung B

In Tabelle 17 und in Tabelle 18 ist die Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung während der Eindunstung der Testlösung B zusammengestellt. In Abbildung 17 und in Tabelle 19 ist das Eindunstungsverhalten dieser Testlösung graphisch dargestellt.

Die hohe Konzentration von $MgSO_4$ in der Lösung bereits zu Beginn des solaren Verdunstungsprozesses bedingt, dass in Abhängigkeit von der Initialkonzentration von $LiCl$ und $MgSO_4$ bereits nach einem vergleichsweise frühen Eindunstungsstadium mit der Kristallisation von Lithiumsalzen (als Sulfate) gerechnet werden muss. Dies wurde durch diesen Versuch auch bestätigt. Zur Vermeidung von Lithiumverlusten müssen in diesem Fall die anfallenden Bodenkörper entsprechend aufbereitet werden.

Tabelle 17: Eindunstungsversuch Testlösung B - Entwicklung der Lösungszusammensetzung

Parameter	Dimension	Start	Phase I	Zwischenprobe	Phase II	Phase III	Phase IV
$MgSO_4$	g/kgH ₂ O	128,90	131,07	113,10	117,97	81,66	24,63
$MgCl_2$	g/kgH ₂ O	0,00	72,62	56,61	193,23	307,20	529,13
$NaCl$	g/kgH ₂ O	332,66	172,22	151,49	56,35	16,66	5,56
KCl	g/kgH ₂ O	143,33	141,70	123,82	71,85	23,92	4,50
H_3BO_3	g/kgH ₂ O	3,17	5,38	4,74	10,34	17,27	39,98
$LiCl$	g/kgH ₂ O	23,86	40,19	35,55	58,58	68,76	56,13
Dichte	g/l	1.266	1.285	1.279	1.293	1.302	1.351

Tabelle 18: Eindunstungsversuch Testlösung B - Entwicklung der Salzzusammensetzung
(haftlaugenfrei gerechnet)

Parameter	Dimension	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
KCl	%	5,7	22,0	< 0,1	< 0,1
NaCl	%	77,9	52,6	17,1	2,9
3K ₂ SO ₄ ·Na ₂ SO ₄	%	16,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	%	< 0,1	5,3	10,5	14,2
K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	%	< 0,1	20,1	< 0,1	< 0,1
KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	%	< 0,1	< 0,1	29,0	< 0,1
KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	%	< 0,1	< 0,1	43,4	20,5
MgSO ₄ ·6H ₂ O	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	59,4

Entsprechend dem Gleichgewichtsdiagramm in Abbildung 17 und der Zusammensetzung der Salze in Tabelle 18 kristallisiert neben NaCl zuerst das Mineral Glaserit 3K₂SO₄·Na₂SO₄ (Phase I). Metastabil kristallisierender Schönit, der ebenfalls denkbar ist, war anhand der chemischen Analysen nicht nachweisbar. Im zweiten Schritt (Phase II) wurden neben KCl und NaCl Schönit und in geringer Konzentration Li₂SO₄·H₂O gefunden. Im darauf folgenden Schritt kristallisierten neben NaCl die Minerale Kainit KCl·MgSO₄·3H₂O, Carnallit KCl·MgCl₂·6H₂O und Li₂SO₄·H₂O. Wie die Tabelle 18 zeigt ist Li₂SO₄ in den Phasen II bis IV auskristallisiert. Dieses äußert sich in Abbildung 17 dadurch, dass die Entwicklung der LiCl-Konzentration in Abhängigkeit von der MgCl₂-Konzentration vom Verlauf einer Ursprungsgeraden abweicht und ein Maximum durchläuft. Immer dann, wenn die Massen zweier Lösungskomponenten bei einem Konzentrierungsprozess durch Wasserverdunstung in der entstehenden Lösung konstant bleiben, resultiert bei der Auftragung der Konzentrationen beider Komponenten gegeneinander eine Gerade durch den Ursprung. Da dies für die Auftragung LiCl gegen MgSO₄ nicht der Fall war und zusätzlich Lithium in relevanten Konzentrationen im Kristallisat nachweisbar war, kann man davon ausgehen, dass Li₂SO₄ auskristallisiert ist.

B₂O₃ ist nicht in den auf Haftlaugenfreiheit berechneten Mineralsalzgemischen nachweisbar gewesen. Dennoch zeigt auch der Verlauf der B₂O₃-Konzentration bei der Auftragung gegen MgCl₂ keine Ursprungsgerade. Dies ist im Wesentlichen dadurch zu begründen, dass die Kristallisation

von K_2SO_4 , Na_2SO_4 und Li_2SO_4 in Form der in Tabelle 18 aufgeführten Minerale eine Umwandlung von $MgSO_4$ in $MgCl_2$ bedingt. Dadurch wird die Gesamtmasse an $MgCl_2$ in Lösung erhöht und es ändert sich das Verhältnis von $MgCl_2$ zu B_2O_3 . Eine Ursprungsgerade erfordert jedoch ein konstantes Verhältnis dieser beiden Komponenten.

Mit der beginnenden Kristallisation von Carnallit, wodurch $MgCl_2$ aus der Lösung entzogen wird, ist bei der Auftragung von Lösungskomponenten gegen $MgCl_2$ keine Ursprungsgerade mehr zu erwarten. Die Komponenten KCl und $NaCl$ lagen bereits zu Beginn des Eindunstungsprozesses gesättigt vor, was durch den konstanten bzw. fallenden Verlauf dieser Komponenten bei der Auftragung gegen $MgCl_2$ deutlich wird (siehe Abbildung 18).

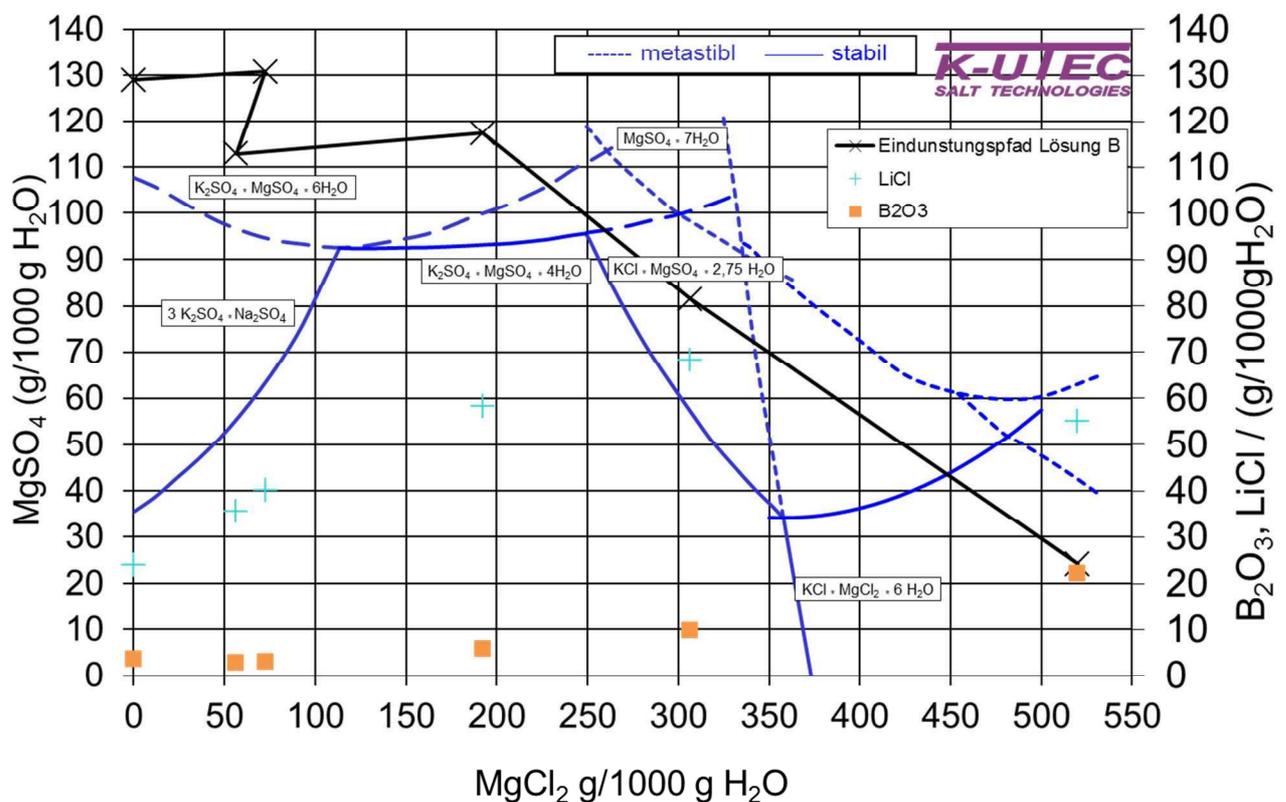


Abbildung 17: Eindunstungspfad der Testlösung B im Gleichgewichtsdiagramm $MgSO_4$ gegen $MgCl_2$ des quinären Systems der ozeanischen salze bei 25 °C und $NaCl$ sowie KCl Sättigung (modifiziertes Authenrieth Diagramm) und die Entwicklung der Konzentration von $LiCl$ und B_2O_3 in Lösung B in Abhängigkeit von der $MgCl_2$ Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess

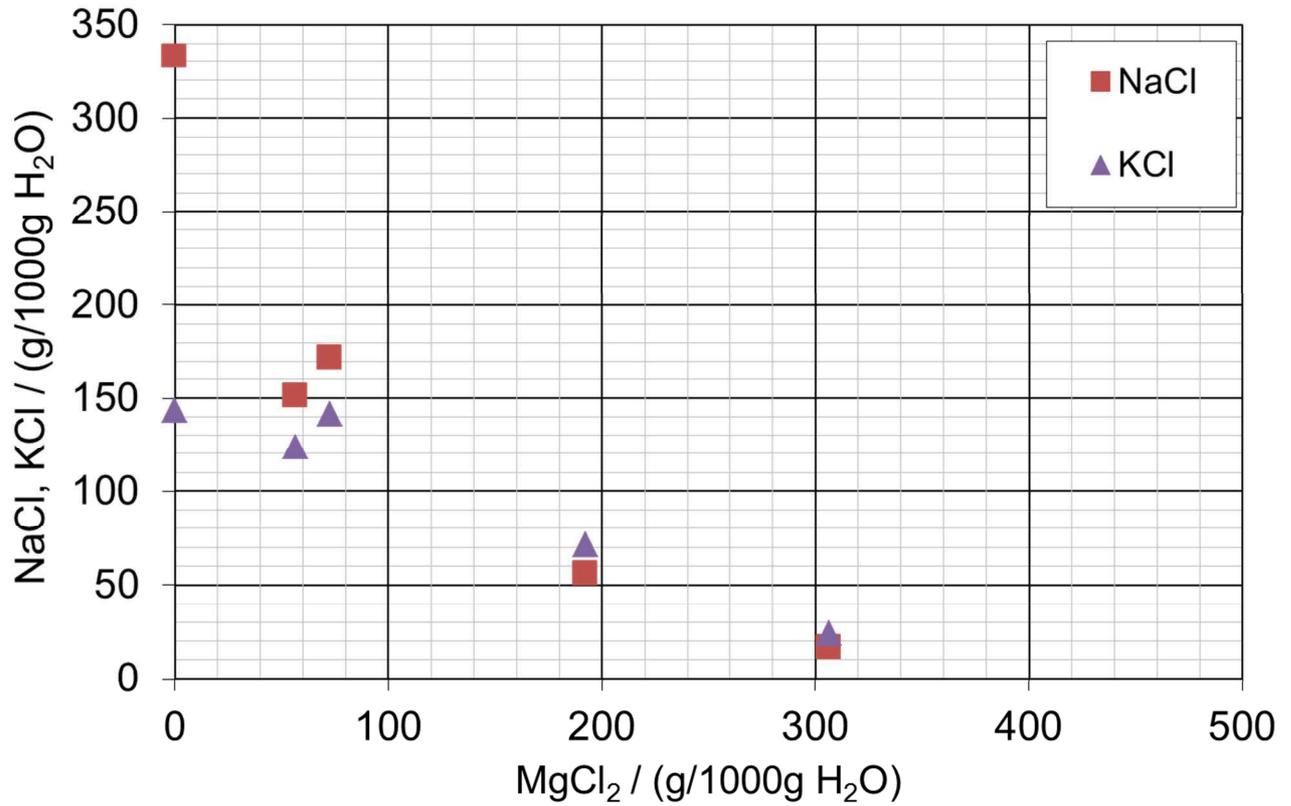


Abbildung 18: Entwicklung der Konzentration von NaCl und KCl in Testlösung B in Abhängigkeit von der MgCl₂ Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess

6.2.2.3 Eindunstungsversuch mit Testlösung C

6.2.2.3.1 Massenbilanz der Testlösung C

Die aus dem Eindunstungsversuch mit der Testlösung C resultierende Massenbilanz ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Der Versuch wurde in insgesamt zwei Phasen durchgeführt.

Der Versuch wurde in insgesamt vier Phasen durchgeführt. Nach Abschluss der vierten Phase betrug die Masse der Lösung nur noch etwa 41 % der Startlösung. Insgesamt wurden ca. 140 kg Wasser verdampft, was ca. 43 % der ursprünglichen Gesamtmasse entspricht. Etwa 17 % von der ursprünglichen Gesamtmasse wurden als Salze kristallisiert.

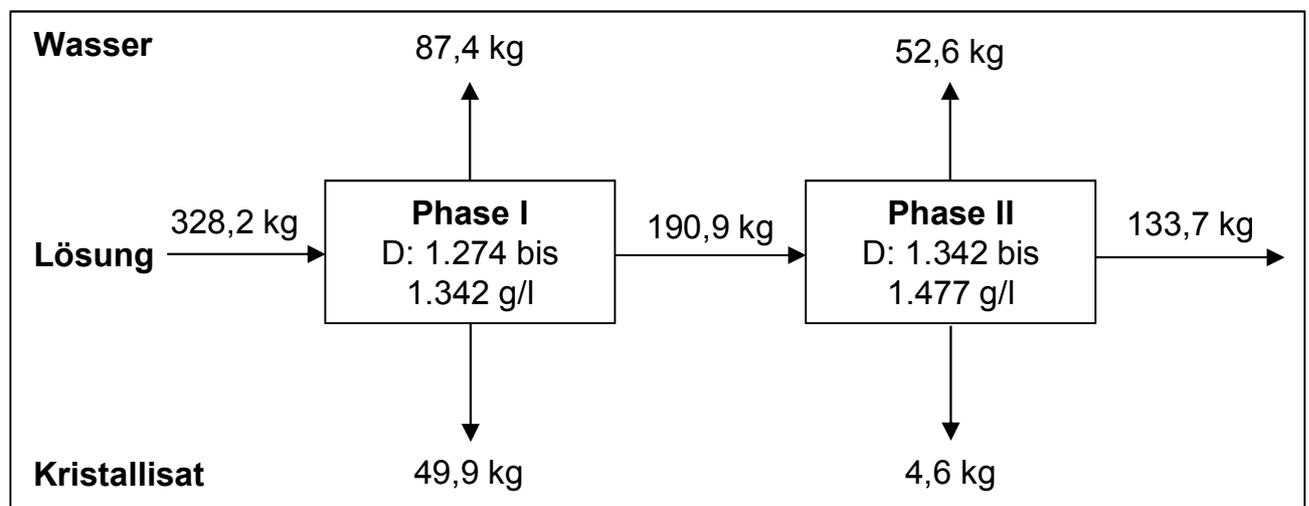


Abbildung 19: Eindunstungsversuch Testlösung C - Massenbilanz

6.2.2.3.2 Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung C

In Tabelle 19 und in Tabelle 20 ist die Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung während der Eindunstung der Testlösung C zusammengestellt.

Zur Verdeutlichung des Eindunstungsprozesses im Verhältnis zur theoretischen Entwicklung einer reinen Lösung des Typs NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O sind Abbildung 20 und Abbildung 21 beigelegt. Daraus geht hervor, dass der Eindunstungspfad der Testlösung C keinem Verlauf der Isothermen exakt entspricht, tendenziell aber den Sachverhalt in Bezug auf die Lösungsgleichgewichte für das entsprechende System widerspiegelt. Es zeigt sich auch, dass der Eindunstungsprozess bis in den Bereich der Kristallisation von CaCl₂ betrieben wurde. Die Abbildung 23 und die Tabelle 20 zeigen jedoch, dass das CaCl₂ nicht in relevanten Ausmaßen kristallisiert ist.

Die vollständig in Lösung gebliebenen Bestandteile LiCl und B₂O₃ entsprechen in der Auftragung gegen CaCl₂ im Verlauf einer Geraden durch den Ursprung, was nur dann möglich ist, wenn keine der Komponenten kristallisiert oder durch Umwandlung bzw. durch Löseprozesse gebildet wird.

Die Gegenwart von CaCl₂ verändert zwar die Gleichgewichtskonzentrationen von KCl und NaCl, nicht aber die prinzipielle Abfolge der kristallisierenden Salze NaCl und KCl gegenüber dem Lösungstyp A.

Tabelle 19: Eindunstungsversuch Testlösung C - Entwicklung der Lösungszusammensetzung

Parameter	Dimension	Start	Phase I	Phase II
LiCl	g/kgH ₂ O	23,70	42,28	84,77
KCl	g/kgH ₂ O	140,83	71,87	79,84
NaCl	g/kgH ₂ O	147,32	26,02	11,96
B ₂ O ₃	g/kgH ₂ O	1,81	3,21	5,76
CaCl ₂	g/kgH ₂ O	320,07	565,58	1.133,98
Dichte	g/l	1.274	1.342	1.477

Tabelle 20: Eindunstungsversuch Testlösung C - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)

Parameter	Dimension	Phase I	Phase II
LiCl	%	< 0,1	< 0,1
KCl	%	45,03	46,07
NaCl	%	54,97	53,76
B ₂ O ₃	%	< 0,1	< 0,1
CaCl ₂	%	< 0,1	0,17

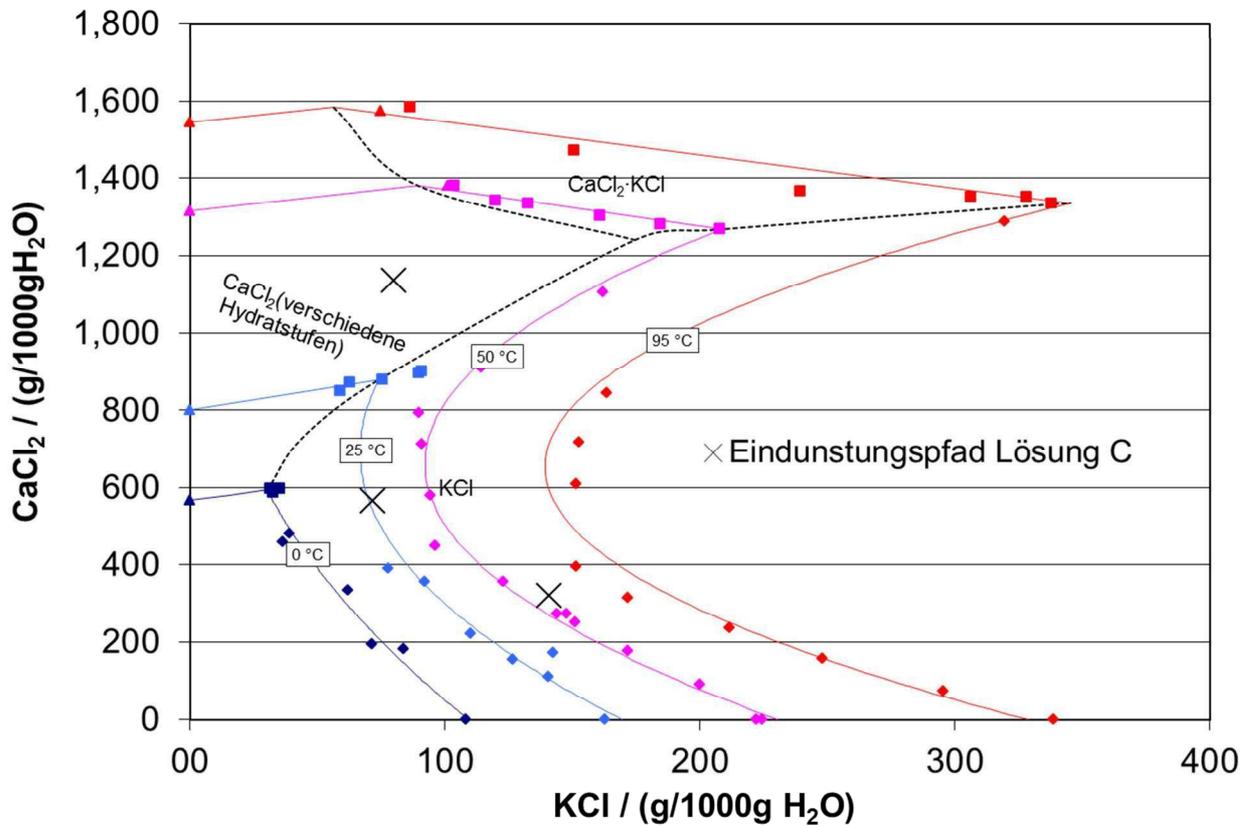


Abbildung 20: Eindunstungspfad der Testlösung C (schwarze Kreuze), dargestellt in der Auftragung CaCl₂ gegen KCl und im Vergleich mit ausgewählten Isothermen des Lösungssystems NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O [16]

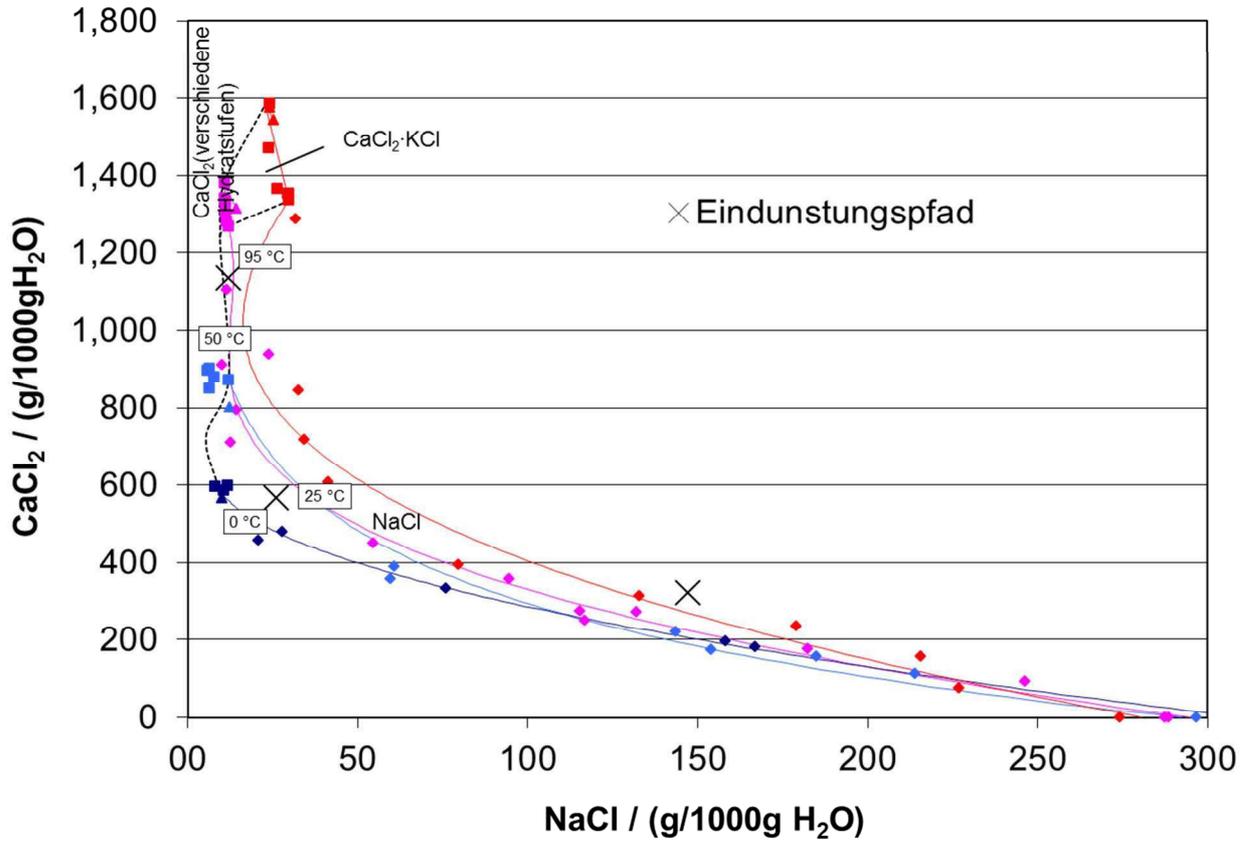


Abbildung 21: Eindunstungspfad der Testlösung C (schwarze Kreuze), dargestellt in der Auftragung CaCl₂ gegen NaCl und im Vergleich mit ausgewählten Isothermen des Lösungssystems NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O [16]

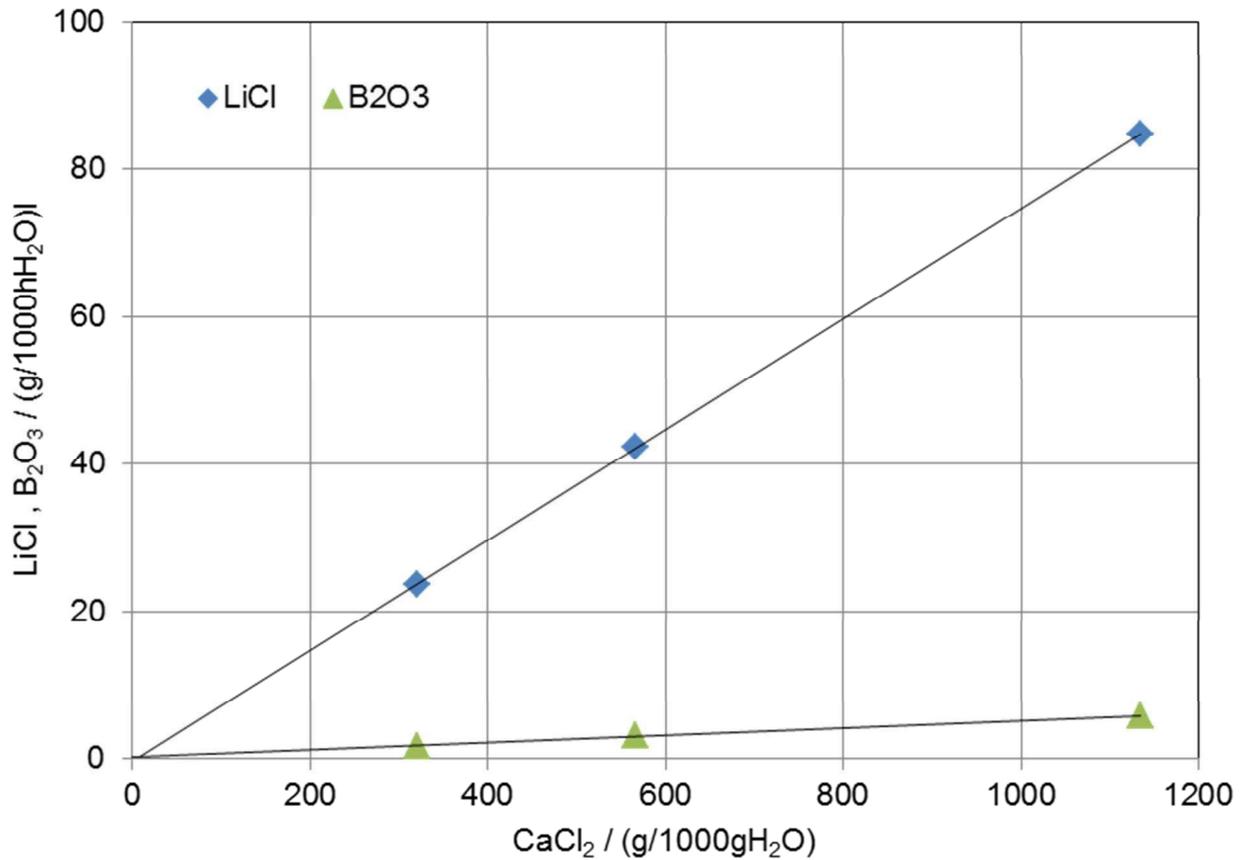


Abbildung 22: Eindunstungspfad der Testlösung C, dargestellt in der Auftragung LiCl bzw. B₂O₃ gegen CaCl₂ und im Vergleich mit den aus den Messdaten ermittelten Regressionsgeraden

6.2.2.4 Eindunstungsversuch mit Testlösung D

6.2.2.4.1 Massenbilanz der Testlösung D

Der Eindunstungsversuch mit Testlösung D wurde aus praktischen Erwägungen in einem kleineren Maßstab durchgeführt. Da parallel mit der gleichen Lösung in situ die Temperaturabhängigkeit des Eindunstungspfades untersucht werden sollte, waren die geringeren Massen einfacher zu handhaben. Die aus diesem Eindunstungsversuch resultierende Massenbilanz ist in Abbildung 23 schematisch dargestellt. Da in dem hier gegebenen, komplex zusammengesetzten Lösungssystem die Entwicklung der Mineralphasen von der Tatsache abhängt, ob die bis zu einem vorgegebenen Eindunstungsstadium kristallisierten Salze vollständig entfernt werden oder nicht, bezieht sich diese Massenbilanz ausschließlich auf die in Abbildung 23 dargestellten Massenrelationen (siehe auch Kapitel 6.2.2.2.1).

Der Versuch wurde in insgesamt vier Phasen durchgeführt. Nach Versuchsende hatte sich die Masse der Lösung auf ca. 6,8 % der Startlösung reduziert. Insgesamt wurden ca. 12,6 kg Wasser verdampft, was ca. 63 % der ursprünglichen Gesamtmasse entspricht. Etwa 30 % der ursprünglichen Masse wurden als Salze kristallisiert.

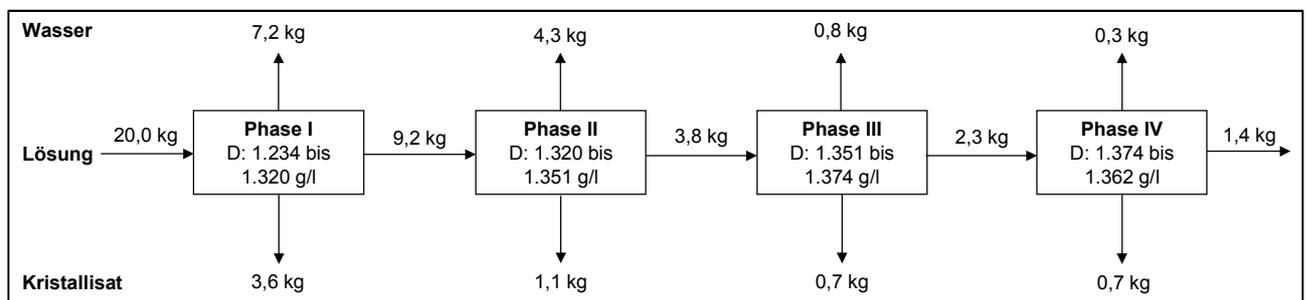


Abbildung 23: Eindunstungsversuch Testlösung D - Massenbilanz

6.2.2.4.2 Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei Testlösung D

In Tabelle 21 und in Tabelle 22 ist die Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung während der Eindunstung der Testlösung B zusammengestellt.

Im Unterschied zur Testlösung B ist die Konzentration an $MgSO_4$ zu Versuchsbeginn vergleichsweise gering. Dies hat Konsequenzen auf den Eindunstungspfad und die dazu korrespondierenden Bodenkörper. Es kristallisiert kein Li_2SO_4 . Dies wird durch die Entwicklung der $LiCl$ -Konzentration im Verhältnis zur $MgCl_2$ -Konzentration deutlich. Die Tatsache, dass $MgCl_2$ beim Eindunstungsprozess zuerst als Bestandteil des Carnallits und später als Bischofit kristallisiert, führt

dazu, dass der Verlauf der LiCl- und B₂O₃-Konzentration bei der Auftragung gegen MgCl₂ parabelartig nach oben von der anfänglichen Ursprungsgeraden abweicht.

Abbildung 24, Abbildung 25, Abbildung 27 und Abbildung 27 zeigen den Verlauf der Konzentration von KCl, NaCl und Na₂CO₃ während des Eindunstungsprozesses in Abhängigkeit von der MgCl₂-Konzentration für verschiedene konstant eingestellte Temperaturen (+35 °C, +25 °C und + 5 °C). Lediglich der Verlauf der KCl-Konzentration zeigt eine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 21: Eindunstungsversuch Testlösung D - Entwicklung der Lösungszusammensetzung

Parameter	Dimension	Start	Zwischenprobe	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
B ₂ O ₃	g/kgH ₂ O	3,24	7,5	11,9	19,9	28,2	36,6
CaCO ₃	g/kgH ₂ O	0,12	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Na ₂ CO ₃	g/kgH ₂ O	5,59	5,1	5,2	3,1	2,3	1,6
MgSO ₄	g/kgH ₂ O	35,08	80,7	42,8	55,0	33,0	11,0
MgCl ₂	g/kgH ₂ O	108,94	244,5	404,3	482,6	499,9	517,1
KCl	g/kgH ₂ O	39,29	77,1	72,0	4,9	3,3	1,6
NaCl	g/kgH ₂ O	182,03	60,9	33,8	8,4	6,2	4,1
LiCl	g/kgH ₂ O	5,03	13,2	22,4	50,8	75,9	101,0
Dichte	g/kgH ₂ O	1.234	1.297	1.324	1.353	1.374	1.362

Tabelle 22: Eindunstungsversuch Testlösung D - Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)

Parameter	Dimension	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
B ₂ O ₃	%	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1
MgCO ₃	%	0,2	1,9	0,8	< 0,1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	%	16,0	8,3	9,0	3,0
KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	%	29,5	46,8	28,8	0,5

Parameter	Dimension	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
MgCl ₂ ·6H ₂ O	%	< 0,1	30,7	56,6	96,3
NaCl	%	54,0	12,2	4,6	0,2
Unlös.	%	0,2	0,2	0,2	< 0,1

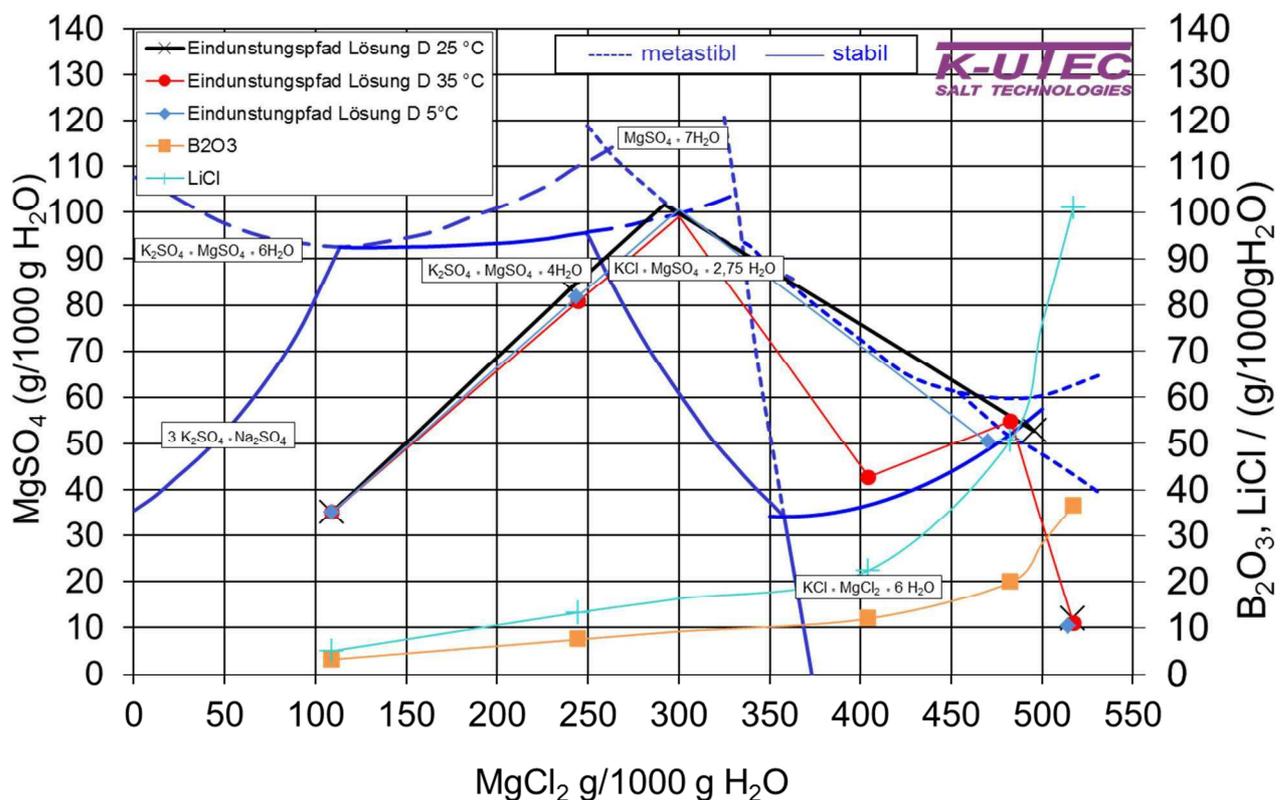


Abbildung 24: Eindunstungspfad der Testlösung D im Gleichgewichtsdiagramm MgSO₄ gegen MgCl₂ des quinären Systems der ozeanischen Salze bei 25 °C und NaCl sowie KCl Sättigung (modifiziertes Authenrieth Diagramm) und die Entwicklung der Konzentration von LiCl und B₂O₃ in Lösung D in Abhängigkeit von der MgCl₂ Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess

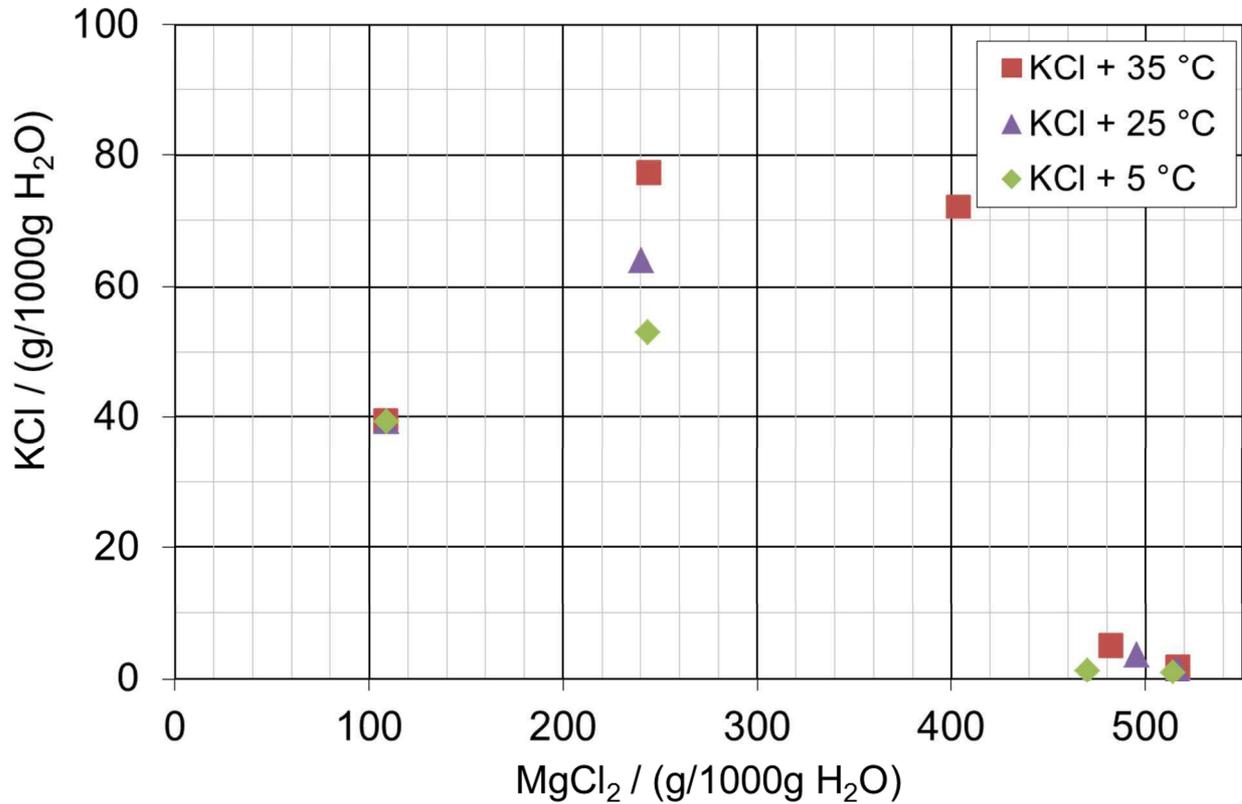


Abbildung 25: Entwicklung der Konzentration von KCl in Testlösung D in Abhängigkeit von der MgCl₂ Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess und der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfad

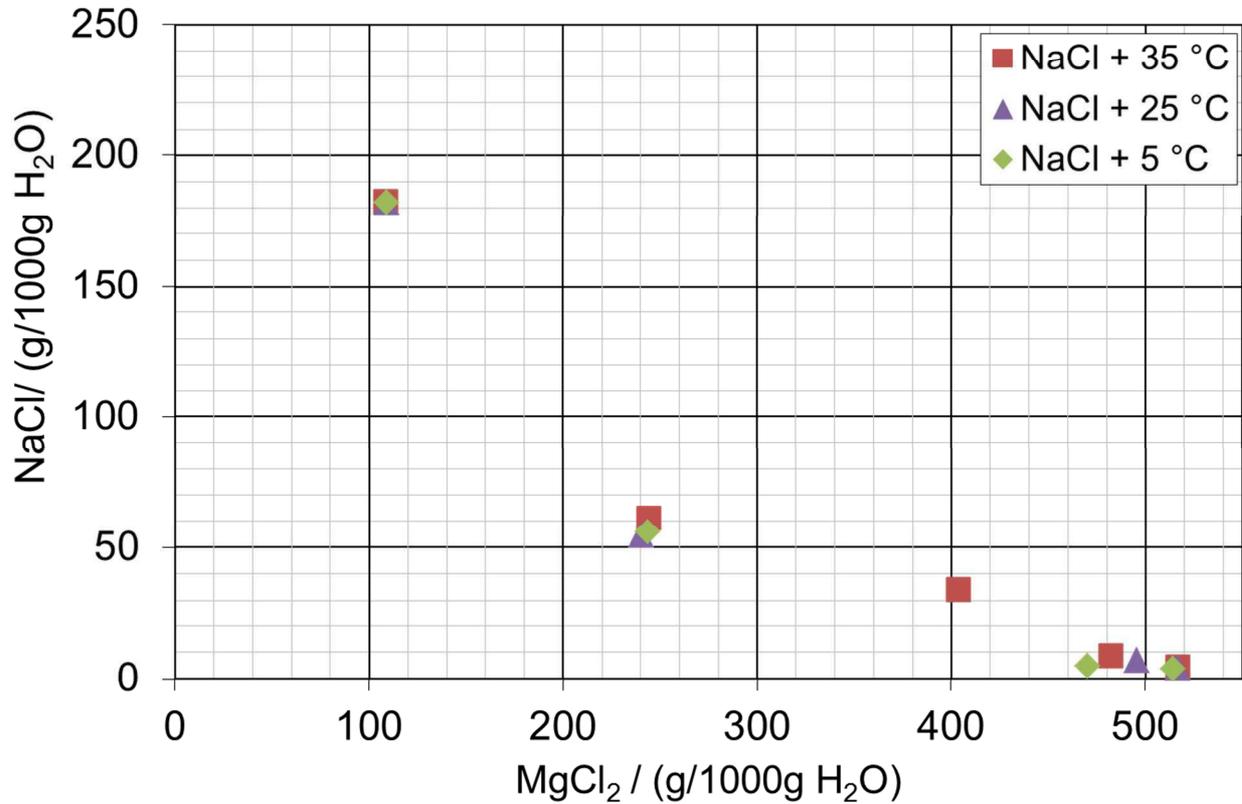


Abbildung 26: Entwicklung der Konzentration von NaCl in Testlösung D in Abhängigkeit von der MgCl₂ Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess und der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfades

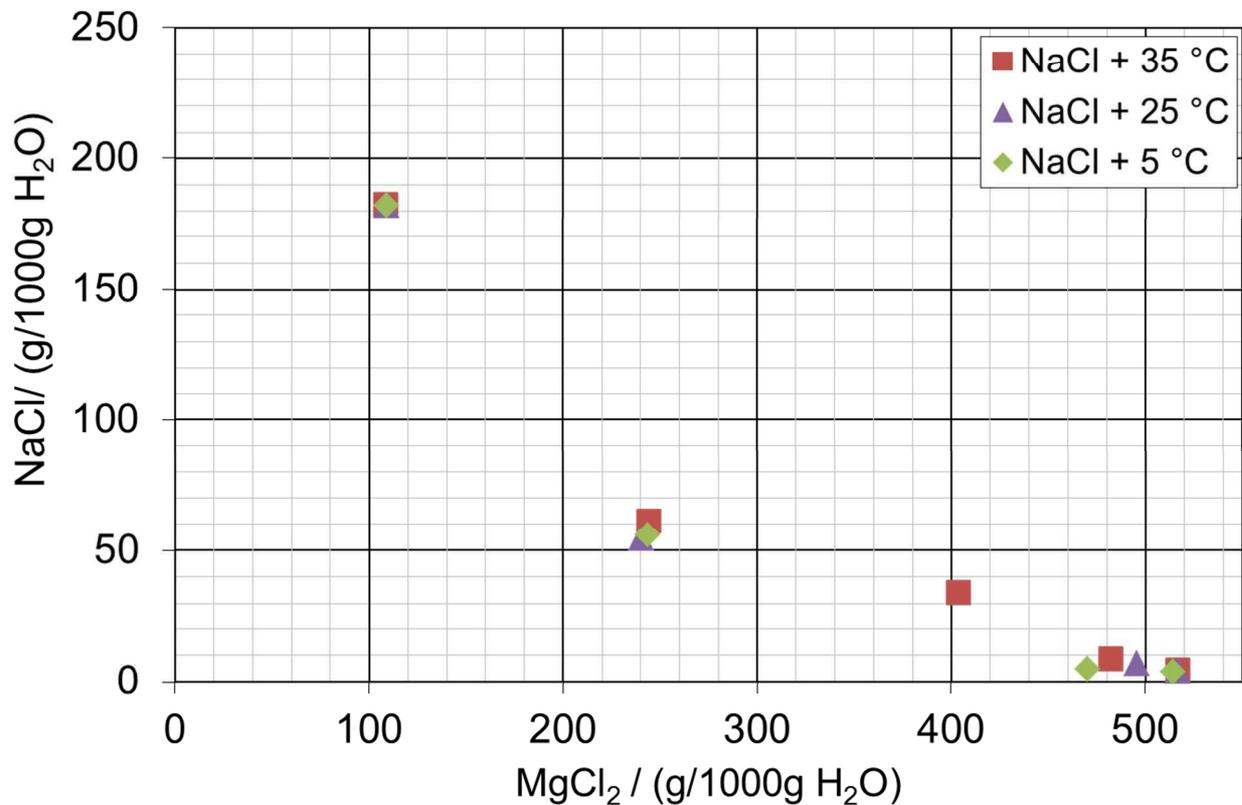


Abbildung 27: Entwicklung der Konzentration von NaCl in Testlösung D in Abhängigkeit von der MgCl₂ Konzentration beim solaren Verdunstungsprozess und der Einfluss der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfades

6.2.2.4.3 Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf den Verlauf des Eindunstungspfades von Testlösung D

Grundlage für die in Abbildung 24 bis Abbildung 27 dargestellte Temperaturabhängigkeit im Verlauf des Eindunstungsgrades waren Versuche bei denen parallel zur beschriebenen Prozedur der Probenahme eine Teilmenge Lösung auf + 25 °C und + 5 °C abgekühlt, diese von den dabei kristallisierten Feststoffen getrennt und chemisch analysiert wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind tabellarisch in Tabelle 23 und in Tabelle 24 zusammengefasst. Bis zum Ende des Eindunstungsprozesses scheint eine Verringerung der Temperatur bis + 5 °C noch keine signifikante Kristallisation von LiCl oder B₂O₃ auszulösen. Lediglich ein durch den Wasserentzug infolge der Kristallisation von Salzhidraten (Carnallit, Bischofit, Epsomit etc.) bedingter geringfügiger Anstieg der Konzentration von LiCl und B₂O₃ ist zu verzeichnen.

Tabelle 23: Zusammensetzung der Proben von Testlösung D im Verlauf des solaren Eindunstungsprozesses nach Abkühlen der Lösung auf +25°C und Abtrennung des dabei kristallisierten Feststoffes

Parameter	Dimension	Startlösung	Zwischen- probe	Phase II	Phase IV
B ₂ O ₃	g/1000gH ₂ O	3,24	7,22	19,88	39,31
CaCO ₃	g/1000gH ₂ O	0,12	0,10	0,12	0,16
Na ₂ CO ₃	g/1000gH ₂ O	5,59	4,25	3,18	1,66
MgSO ₄	g/1000gH ₂ O	35,08	83,60	52,84	12,04
MgCl ₂	g/1000gH ₂ O	108,94	240,22	495,60	516,84
KCl	g/1000gH ₂ O	39,29	63,93	3,60	1,42
NaCl	g/1000gH ₂ O	182,03	54,42	6,75	4,21
LiCl	g/1000gH ₂ O	5,03	12,87	51,52	111,18
Dichte	g/l	1.234	1.300	1.361	1.359

Tabelle 24: Zusammensetzung der Proben von Testlösung D im Verlauf des solaren Eindunstungsprozesses nach Abkühlen der Lösung auf +5°C und Abtrennung des dabei kristallisierten Feststoffes

Parameter	Dimension	Startlösung	Zwischen- Probe	Phase II	Phase IV
B ₂ O ₃	g/1000gH ₂ O	3,24	7,26	17,10	39,52
CaCO ₃	g/1000gH ₂ O	0,12	0,10	0,11	0,18
Na ₂ CO ₃	g/1000gH ₂ O	5,59	3,22	2,76	1,61
MgSO ₄	g/1000gH ₂ O	35,08	81,81	50,40	10,44
MgCl ₂	g/1000gH ₂ O	108,94	243,81	470,06	514,04
KCl	g/1000gH ₂ O	39,29	52,89	1,19	0,96
NaCl	g/1000gH ₂ O	182,03	55,90	4,86	3,85
LiCl	g/1000gH ₂ O	5,03	13,22	43,15	112,58
Dichte	g/l	1.234	1.298	1.359	1.358

6.2.2.5 Eindunstungsversuch mit einer Originallösung

6.2.2.5.1 Massenbilanz der Originallösung

Die aus dem Eindunstungsversuch mit der Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien resultierende Massenbilanz ist in Abbildung 28 schematisch dargestellt. Daraus geht hervor, dass der Versuch in insgesamt fünf Phasen durchgeführt wurde.

Nach dem Versuchsende hatte sich die Masse der Lösung auf 1,7 % der Startlösung reduziert. Insgesamt wurden ca. 151 kg Wasser verdampft, was ca. 71 % der ursprünglichen Gesamtmasse entspricht. Etwa 27 % der ursprünglichen Masse wurden als Salze kristallisiert.

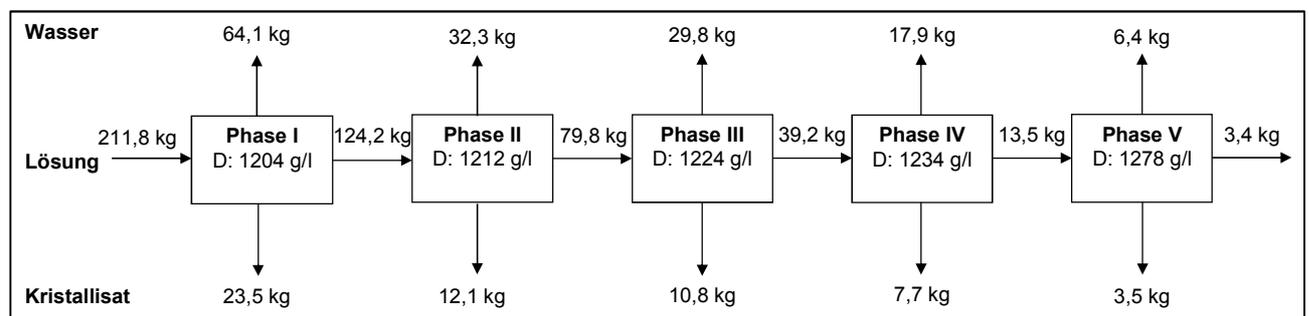


Abbildung 28: Eindunstungsversuch mit Originallösung vom Salar de Salinas Grandes/Argentinien - Massenbilanz

6.2.2.5.2 Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung bei der Originallösung

In Tabelle 25 und in Tabelle 26 ist die Entwicklung der Lösungs- und Salzzusammensetzung während der Eindunstung der aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien stammenden Originallösung zusammengestellt.

Die Natursole aus dem Salar de Salinas Grandes/Argentinien entspricht näherungsweise dem Lösungssystem $\text{LiCl-NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit B_2O_3 und CaSO_4 als Nebenkomponenten. Wenn man von Spurenkomponenten absieht, ist diese Lösung näherungsweise äquivalent zu einer durch Vermischen der Lösungen des Typs A, C und D hergestellten synthetischen Lösung. Das Magnesiumsulfat der Lösung D wird dabei in CaSO_4 umgewandelt und fällt zum größten Teil als Gips aus. Die gedachte Addition des Lösungstyps A führt zu einer niedrigen Massenrelation Mg/Li , was in der Originallösung mit einem Wert von ca. 3 der Fall ist.

Bis zu einer Konzentration von ca. 24 g/1000g H_2O LiCl kristallisiert beim solaren Eindunstungsprozess lediglich NaCl mit einer geringen Menge an Gips. Im LiCl Konzentrationsbereich von

24 g/1000g H₂O bis 66 g/1000g H₂O kristallisiert KCl neben NaCl und einer geringen Menge Gips aus der Lösung aus. Im LiCl Konzentrationsbereich 66 g/1.000gH₂O bis 250 g/1.000gH₂O kristallisieren schließlich zusätzlich Carnallit und eine geringe Menge an B₂O₃ aus. Das Vorhandensein von Sylvit (KCl) neben Carnallit deutet darauf hin, dass bei der weiteren Aufkonzentrierung noch über einen relevanten Bereich KCl kristallisiert ist. Die so gefundene Kristallisationsabfolge entspricht der des LiCl-freien Systems NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O, jedoch mit veränderten Gleichgewichtskonzentrationen. Eine Kristallisation von Lithiumsalz wurde nicht beobachtet. Diese Sachverhalte werden auch durch die graphische Darstellung des Eindunstungsprozesses in Abbildung 29 bis Abbildung 31 deutlich.

Auch die Kristallisation von Boraten war von untergeordneter Bedeutung. Die Komponente B₂O₃ reicherte sich neben LiCl und CaCl₂ in der Lösung an. Wie in Abbildung 31 zu erkennen ist, verlaufen diese Komponenten bei der Auftragung gegen CaCl₂ entlang einer Ursprungsgeraden. Demgegenüber reicherte sich die Komponente MgCl₂ lediglich bis zur Kristallisation von Carnallit entlang einer Ursprungsgeraden an (siehe Abbildung 31).

Bei der Entwicklung der Konzentrationen von KCl und NaCl besteht eine gewisse Ähnlichkeit zum stark vereinfachten Lösungssystem LiCl-NaCl-KCl-H₂O (Testlösung A; siehe Kapitel 6.2.2.1). Diese Ähnlichkeit ist in Abbildung 29 und in Abbildung 30 sowie im Vergleich mit Abbildung 14 und Abbildung 15 gut zu erkennen. Jedoch werden die Abweichungen von dem Verlauf der Gleichgewichtskonzentrationen in diesem System mit zunehmender Konzentration von MgCl₂ und CaCl₂ immer größer.

Tabelle 25: Eindunstungsversuch mit Originallösung vom Salar de Salinas Grandes/Argentinien
- Entwicklung der Lösungszusammensetzung

Parameter	Dimension	Start	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV	Phase V
Ca(HCO ₃) ₂	g/kgH ₂ O	1,29	1,46	1,48	1,73	1,77	1,62
CaSO ₄	g/kgH ₂ O	5,25	5,79	5,15	4,13	2,58	0,30
CaCl ₂	g/kgH ₂ O	3,62	1,94	2,94	6,98	17,24	58,05
MgCl ₂	g/kgH ₂ O	7,52	14,38	22,97	46,19	134,33	217,98
KCl	g/kgH ₂ O	19,83	35,00	54,16	109,03	89,79	13,83
NaCl	g/kgH ₂ O	312,90	312,05	291,46	243,07	114,04	9,50
LiCl	g/kgH ₂ O	4,59	8,27	11,94	23,55	66,35	248,04
B ₂ O ₃	g/kgH ₂ O	0,87	1,46	2,17	4,80	12,58	23,78
Dichte	g/l	1.201	1.204	1.212	1.224	1.234	1.278

Tabelle 26: Eindunstungsversuch mit Originallösung vom Salar de Salinas Grandes/Argentinien
- Entwicklung der Salzzusammensetzung (haftlaugenfrei gerechnet)

Parameter	Dimension	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV	Phase V
CaSO ₄ ·2H ₂ O	%	1,7	1,9	1,8	1,4	0,7
NaCl	%	96,5	98,00	98,1	71,8	28,5
KCl	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	26,8	6,7
KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	63,5
B ₂ O ₃	%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,6
Unlös.	%	1,9	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

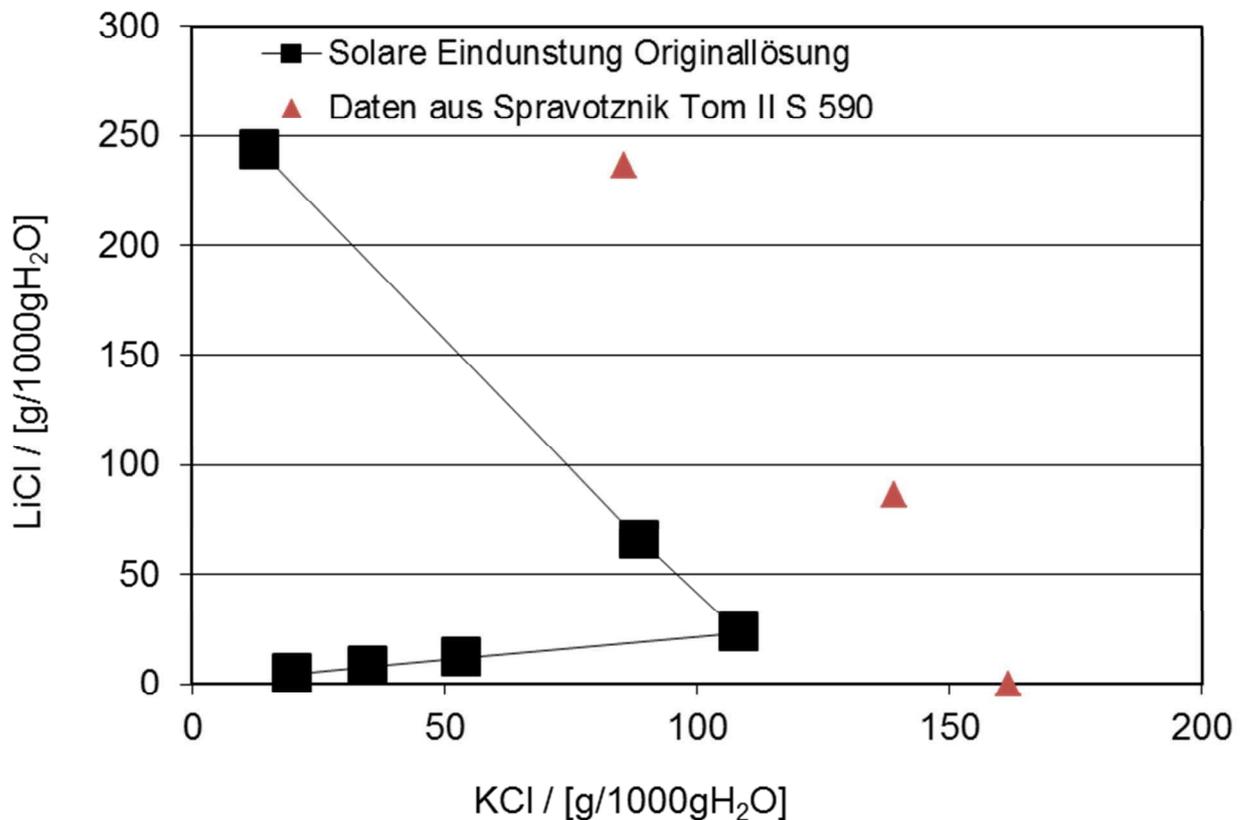


Abbildung 29: Eindunstungspfad der Originallösung in der Auftragung LiCl gegen KCl im Vergleich mit Gleichgewichtsdaten des Systems LiCl-NaCl-KCl-H₂O bei gleichzeitiger Sättigung von NaCl und KCl bei 25 °C

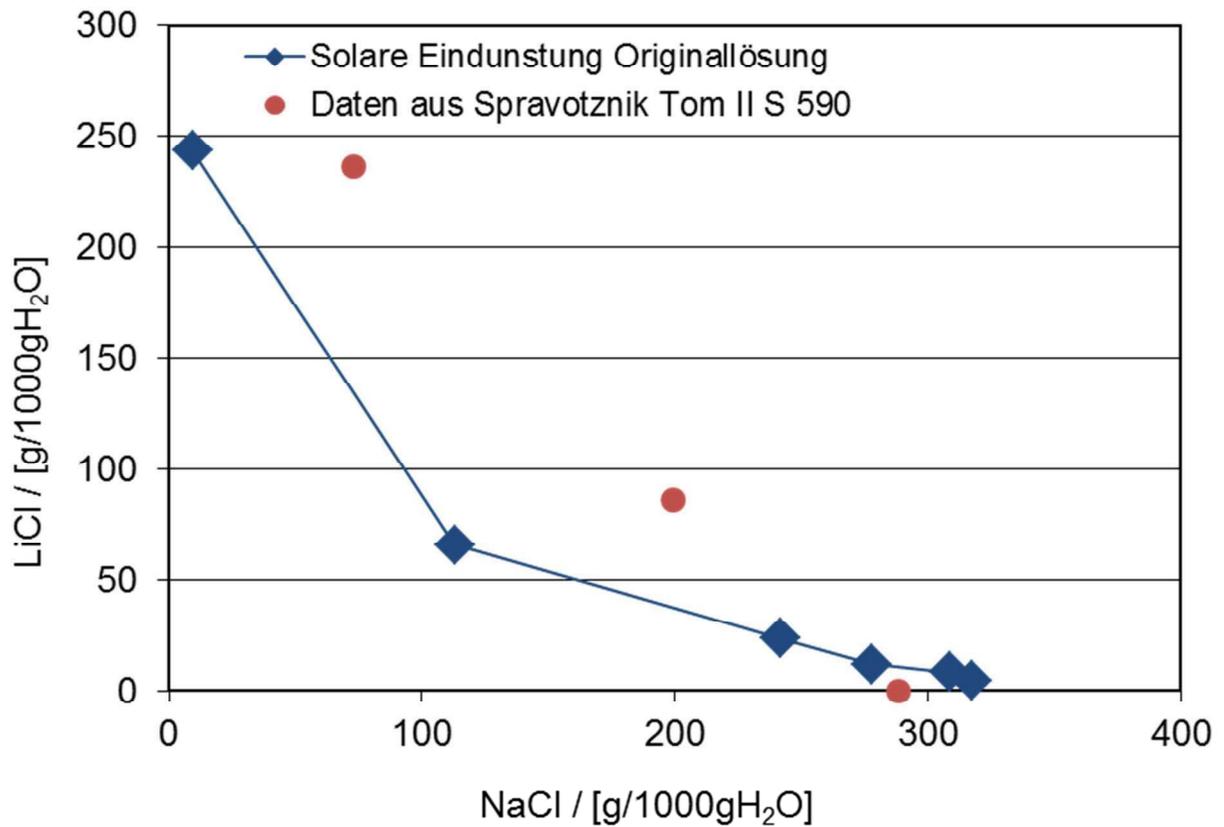


Abbildung 30: Eindunstungspfad der Originallösung in der Auftragung LiCl gegen NaCl im Vergleich mit Gleichgewichtsdaten des Systems LiCl-NaCl-KCl-H₂O bei gleichzeitiger Sättigung von NaCl und KCl bei 25 °C

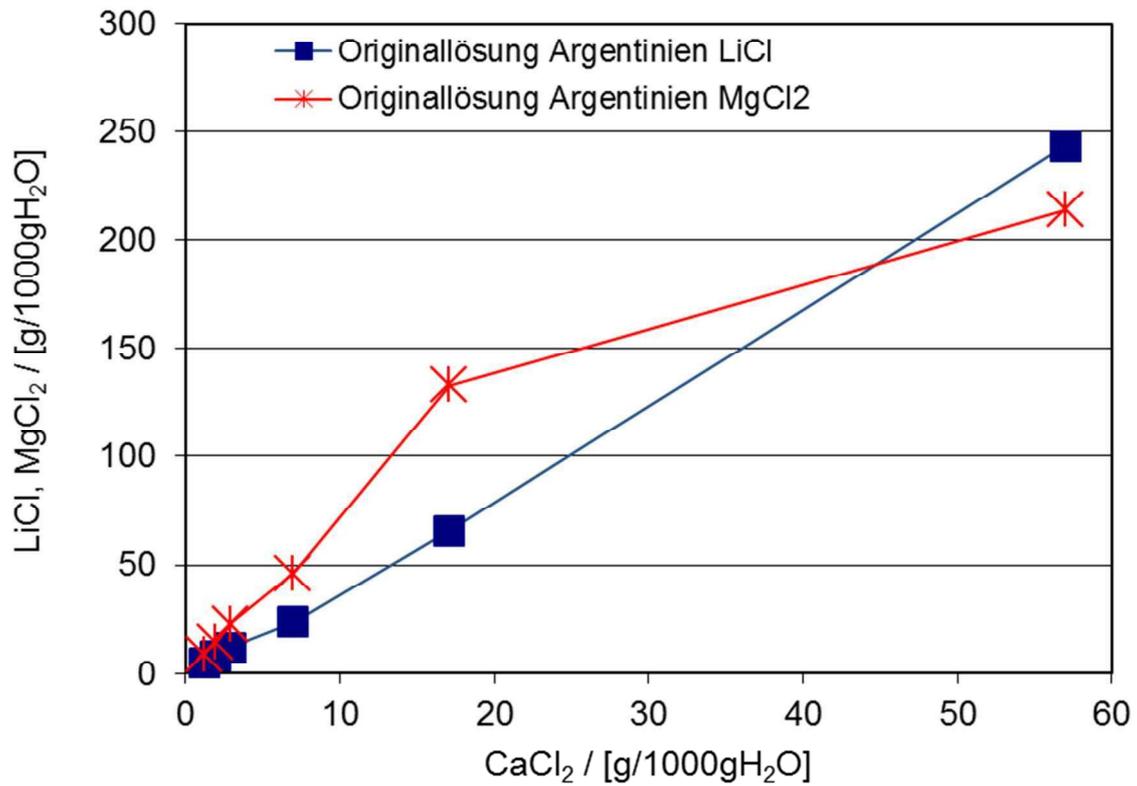


Abbildung 31: Eindunstungspfad der Originallösung in der Auftragung LiCl und MgCl₂ gegen CaCl₂

6.2.3 Zusammenfassende Bewertung der Eindunstungsversuche

Die Kristallisationsabfolge der untersuchten Lösungssysteme lässt sich weitgehend anhand der Daten für die einfacheren Li-freien Systeme vorhersagen. Ausnahmen bilden MgSO_4 -reiche Lösungssysteme, bei denen bereits zu einem vergleichsweise frühen Eindunstungsstadium neben den zu erwartenden ozeanischen Salzen auch die Kristallisation von Li_2SO_4 berücksichtigt werden muss. Bei tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen an LiCl und B_2O_3 ist die Kristallisation von Lithiumboraten zu berücksichtigen.

Die solare Eindunstung wurde bis dato nur unter künstlichen Bedingungen getestet. Der solare Eindunstungsprozess an Originalstandorten, wie z. B. in der Andenregion, unterliegt jedoch in seiner Gesamtheit einer Vielzahl von Einflussfaktoren. Diese und deren Wechselwirkungen sind in Abbildung 32 schematisch dargestellt. Nur ein Teil dieser Faktoren kann in der Modellanlage der K-UTEC gezielt eingestellt werden (siehe Kapitel 6.2). Andere Faktoren, wie die geographische Lage, die Beckendimension und die Eigenschaften des Untergrundes, können nicht eingestellt werden. Neben der fehlenden Einstellbarkeit sind sie und deren Einfluss auf den Eindunstungsprozess nicht bekannt.

Darüber hinaus sind reale Verdunstungssysteme gegenüber dem Technikumsmaßstab mit deutlich größeren Massen und Massenströmen verbunden. Der Faktor im Größenunterschied bewegt sich hierbei in einer Skala von 10^5 bis 10^6 . Dadurch ergibt sich eine deutlich höhere Trägheit des Systems gegenüber Veränderungen bei den klimatischen Faktoren. Zusätzlich ist mit einer Aufsättigung der über die Oberfläche strömenden Luft mit Wasserdampf zu rechnen. Dies hat Einfluss auf die Verdunstungsraten und die Temperaturen der Lösungen. Die aufgeführten Unterschiede sowie die daraus resultierenden möglichen Konsequenzen sind bislang nur unzureichend bekannt und führen zu einer großen Unsicherheit beim Design solarer Eindunstungsanlagen.

Beispielsweise ist in der Andenregion gegenüber den Bedingungen in der Pilotanlage mit weitaus stärkeren täglichen und auch jährlichen Temperaturschwankungen (Beispiel: Tagestiefstwerte von < -10 °C und Tageshöchstwerte mit ca. $+15$ °C) sowie mit wechselnden Luftfeuchtigkeiten und Windbewegungen zu rechnen. Dieser Sachverhalt kann Auswirkungen auf die Zusammensetzung der kristallisierenden Salze und somit auch auf die Zusammensetzung der Lösungen haben. Das Ausmaß der Auswirkungen hängt sehr stark von der Trägheit des Systems, aber auch von Standortfaktoren ab.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Endpunkt der solaren Eindunstung. Aufgrund der hohen Hygroskopizität von Li- und MgCl_2 -reichen Lösungen ist für den solaren Eindunstungsprozess eine hinreichend niedrige relative Luftfeuchtigkeit erforderlich. Der Endpunkt der solaren Eindunstung kann auf Basis von theoretischen Berechnungen mit mittleren klimatischen Daten als Berech-

nungsgrundlage nur mit einer großen Unsicherheit bestimmt werden. Für die genaue Ermittlung der erforderlichen Verdunstungsfläche, insbesondere für die solare Eindunstung bereits konzentrierter LiCl-MgCl₂-Lösungen, sind deshalb auch Versuche am Originalstandort erforderlich. Nur auf diese Weise können die Massenströme, die Verdunstungsleistung sowie die Salzquantität und -qualität bezogen auf eine Flächeneinheit zuverlässig und standortbezogen experimentell ermittelt werden.

Die Gesamtheit dieser Aspekte lassen sich im Technikusmaßstab nicht simulieren. Für die Übertragbarkeit der im Rahmen der ersten Projektphase unter künstlichen Bedingungen erzeugten Ergebnisse auf reale Systeme und für das Scale-up des Designs einer großtechnischen solaren Verdunstungsanlage sind Vor-Ort-Versuche in einem größeren Maßstab zwingend erforderlich. Im Rahmen der zweiten Projektphase wird hierbei die quantitative Erfassung folgender Faktoren angestrebt:

- Trägheit des Systems anhand von Lösungstemperatur sowie der Salz- und Lösungszusammensetzung in Bezug auf Tag-Nacht-Rhythmus und Wetterschwankungen
- Massen- und Energiebilanz des solaren Eindunstungsprozesses
- Verdunstungsraten und Verdunstungsendpunkt (erreichbare LiCl-Konzentration)
- Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der geernteten Salze

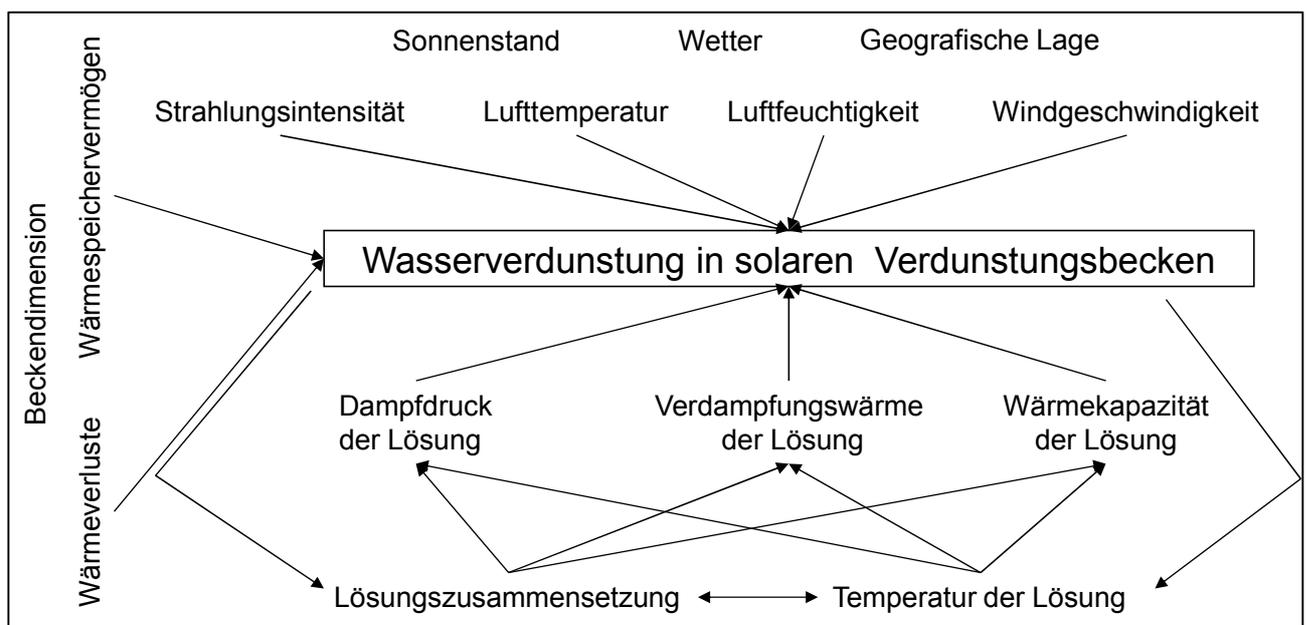


Abbildung 32: Einflussfaktoren und deren Wechselwirkungen beim solaren Eindunstungsprozess

6.3 Dampfdruckbestimmung

6.3.1 Durchführung der Dampfdruckbestimmung

Die Apparatur, die zur Bestimmung der Dampfdrücke aufgebaut wurde, setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten zusammen (siehe Abbildung 33):

- vakuumfestes Reaktionsgefäß aus Glas
- Rückflusskühler
- Vakuumpumpe und Vakuummeter
- Temperaturmessgerät
- Heizplatte mit Magnetrührer

Für die Durchführung der Dampfdruckbestimmung wurden etwa 0,5 l der zu untersuchenden Testlösungen aus LiCl, MgCl₂ und H₂O (siehe Tabelle 27) in das Reaktionsgefäß eingefüllt. Anschließend wurde der Druck in der Apparatur mittels Regelventil auf einen vorgegebenen Wert eingestellt, welcher während des Versuches über ein Manometer kontrolliert wurde. Unter permanenter Energiezufuhr im Reaktionsgefäß und unter ständiger Kühlung des verdampften Wassers im Rückflusskühler stellte sich eine konstante Siedetemperatur ein. Das Wertepaar aus Druck und Temperatur wurde jeweils protokolliert. Anschließend erfolgten die Einstellung eines neuen Druckes und die Wiederholung des Versuches.

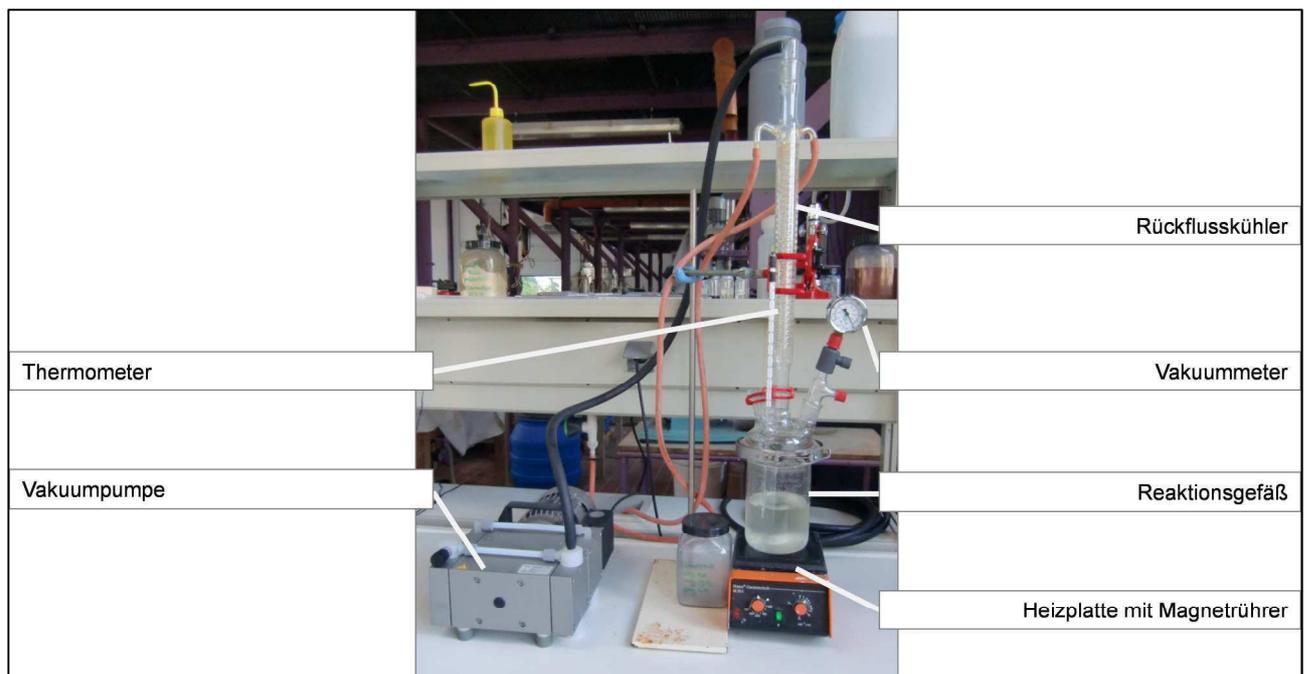


Abbildung 33: Apparatur zur Bestimmung der Dampfdrücke; Technikum K-UTEC

Die resultierenden Reihen aus den Druck-Temperatur-Wertepaaren für die untersuchten Lösungen wurden für die Ermittlung der Antoine-Parameter verwendet. Diese ergeben sich aus der rechnerischen Ermittlung der Regressionsgeraden bei der Auftragung des Logarithmus des Druckes gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur. Die sogenannte Antoine-Gleichung (siehe Kapitel 6.3.2) stellt eine näherungsweise Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Salzlösungen dar.

Obwohl mit der an LiCl angereicherten Lösung, die aus der solaren Eindunstung der Originallösung resultierte (siehe Kapitel 6.2.2.5), eine modellhafte Beispiellösung für diesen Versuch zur Verfügung stand, sollte die prinzipielle Machbarkeit der weiteren technischen Eindampfung zunächst anhand des einfacheren Systems LiCl-MgCl₂-H₂O überprüft werden. Erst danach ist die Erprobung des Lösungsansatzes an realen Systemen mit zusätzlichen Nebenkomponten sinnvoll.

Für die Dampfdruckbestimmung kamen somit zunächst acht künstlich hergestellte Testlösungen des Systems LiCl-MgCl₂-H₂O zum Einsatz. Die Zusammensetzung dieser Testlösungen ist der Tabelle 27 zu entnehmen. Bei einem gleichbleibenden Wassergehalt wurden sowohl die Konzentration an LiCl als auch die Konzentration an MgCl₂ variiert.

Die Ergebnisse der Dampfdruckbestimmung sind im nachfolgenden Kapitel 6.3.2 detailliert beschrieben und ausgewertet.

Tabelle 27: Zusammensetzung der Testlösungen für die Bestimmung der Dampfdrücke

Testlösung	LiCl [g]	MgCl₂ [g]	H₂O [g]
1	20	100	1.000
2	40	200	1.000
3	60	300	1.000
4	80	400	1.000
5	100	500	1.000
6	200	500	1.000
7	300	500	1.000
8	400	500	1.000

6.3.2 Ergebnisse der Dampfdruckbestimmung

Die experimentell gemessenen Siedetemperaturen in Abhängigkeit vom eingestellten Druck wurden für die Bestimmung der Antoine Parameter verwendet. Die Antoine-Parameter dienen dazu, die sogenannte Antoine-Gleichung, eine Näherungsgleichung für den Dampfdruck einer Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, zu beschreiben. Diese Gleichung lehnt sich an die theoretische Beschreibung dieses thermodynamischen Zusammenhangs für reine Lösungen durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung an. Zu den theoretischen Grundlagen sei an dieser Stelle auf Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen. Wie die Clausius-Clapeyronsche Gleichung hat die Antoine Gleichung folgende Struktur:

$$\text{Log}(p) = A + B \cdot \frac{1}{T}$$

Log(P) ist der dekadische Logarithmus des Drucks in SI Einheiten. Der Quotient 1/T beschreibt den Kehrwert der absoluten Temperatur in Kelvin Einheiten. In Abbildung 34 sind die Messwerte und die ermittelten Antoine-Geraden graphisch dargestellt.

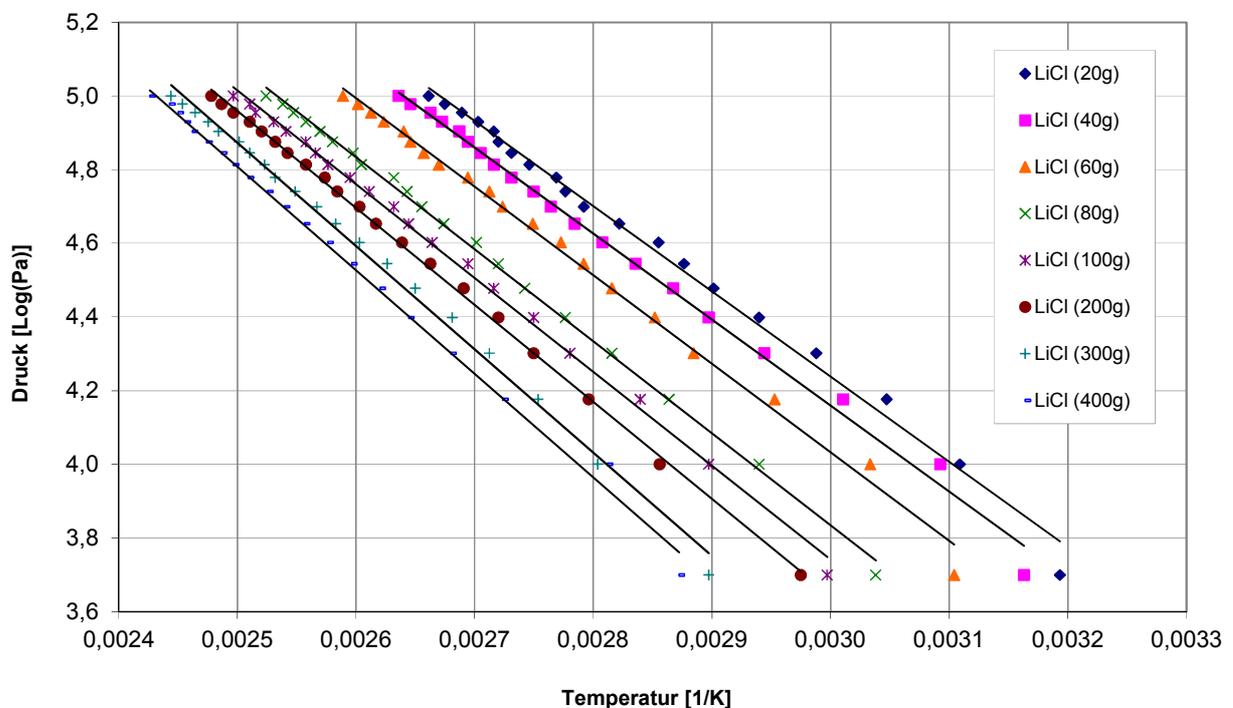


Abbildung 34: Antoine-Geraden aus der Auftragung des Logarithmus des Druckes gegen den Kehrwert des absoluten Temperatur

In der Tabelle 28 sind die mittels Minimierung der Fehlerquadratsumme berechneten Antoine-Parameter in Abhängigkeit von der LiCl- und MgCl₂-Konzentration aufgelistet. Der für 20 °C mittels der ermittelten Antoine-Parameter berechnete Dampfdruck wurde mit dem Wasseraufnahmevermögen von Luft bei 20 °C verglichen. Man erkennt sehr deutlich, dass zur solaren Eindunstung konzentrierter Lösungen klimatisch sehr trockene Bedingungen herrschen müssen, um einen Eindunstungsfortschritt zu erzielen. Auch die Siedetemperatur erhöht sich hinsichtlich steigender LiCl- und MgCl₂-Konzentrationen dramatisch, was bei der Anwendung thermischer Eindampfverfahren von Bedeutung ist.

Die Dampfdruckbestimmung wird bei Bedarf in der zweiten Projektphase weitergeführt.

Tabelle 28: Ermittelte Antoine-Parameter in Abhängigkeit von der LiCl und MgCl₂ Konzentration

Parameter	Einheit	Testlösung				
		1	2	3	4	5
MgCl ₂	g/1.000gH ₂ O	100	200	300	400	500
LiCl	g/1.000gH ₂ O	20	40	60	80	100
Steigung	B	-2.312	-2.334	-2.405	-2.499	-2.548
Achsenabschnitt	A	11,2	11,2	11,2	11,3	11,4
Siedepunktserhöhung	°C	2	7	13	23	27
entspr. rel. Luftfeuchtigkeit bei 20 °C	%	83	68	47	27	21
Parameter	Einheit	Testlösung				
		6	7	8	Wasser	
MgCl ₂	g/1.000gH ₂ O	500	500	500	---	
LiCl	g/1.000gH ₂ O	200	300	400	---	
Steigung	B	-2.632	-2.805	-2.811	-2.251	
Achsenabschnitt	A	11,5	11,9	11,8	11,0	
Siedepunktserhöhung	°C	30	35	39	0	
entspr. rel. Luftfeuchtigkeit bei 20 °C	%	16	9	8	100	

6.4 Ermittlung von Lösungsgleichgewichten

6.4.1 Versuchsdurchführung zur Ermittlung von Lösungsgleichgewichten

Für die Ermittlung von Lösungsgleichgewichten des Systems $\text{MgCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ wurden insgesamt vier verschieden zusammengesetzte Testlösungen (auch als Ansätze bezeichnet) hergestellt. Die jeweiligen Einwaagen von Bischofit, LiCl und Wasser sowie die auf wasserfreies MgCl_2 umgerechneten Werte sind der Tabelle 29 zu entnehmen. Während die Einwaagen von LiCl konstante 200 g betragen, wurde die Menge an Bischofit sukzessive von 400 g auf 100 g reduziert.

Das Lösungsverhalten der in diesen Testlösungen enthaltenen Mineralsalze wurde bei insgesamt fünf verschiedenen Temperaturen (110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C und 150 °C) ermittelt. Hierfür wurde die jeweilige Testlösung in einem Heizbad auf zunächst 110 °C erhitzt und unter Rühren für 1 bis 1,5 Stunden auf diesem Temperaturniveau gehalten. Anschließend wurde der Rührer ausgeschaltet, um ein Absetzen des gebildeten Kristallisats zu ermöglichen. Die überstehende klare Lösung wurde beprobt.

Die hohen Temperaturen führten dazu, dass mit den üblicherweise eingesetzten Laborgeräten keine exakte Beprobung der Lösung erfolgen konnte. Die Pyknometer zur Dichtebestimmung hielten den Temperaturen nicht stand und zersprangen. Darüber hinaus waren die Pipetten für die Entnahme der Lösung aufgrund einer teilweise einsetzenden Erstarrung der Probe nicht mehr volumenkaliert. Stattdessen wurde ein im Volumen kalibrierter, kugelförmiger Becher verwendet, den man zur Probenahme in die Lösung eingetaucht hat. Nach der erfolgten Entnahme wurde die über den oberen Rand des Gefäßes stehende Lösung mit einem Streifer abgeschert. Nach deren Erstarrung wurde das Gefäß samt Inhalt gewogen. Aus der Einwägung und dem Gefäßvolumen erfolgte eine Dichteberechnung; der Gefäßinhalt selbst wurde zur chemischen Analyse in Wasser gelöst. Diese komplizierte Probenahmeprozedur, die u. U. zu Ungenauigkeiten der Ergebnisse führte, bedarf zwingend einer Verbesserung. Dies soll in der sich anschließenden zweiten Projektphase erfolgen.

Nach der Beprobung wurde der jeweilige Ansatz erneut erhitzt und der Vorgang für alle angegebenen Temperaturstufen wiederholt.

Die Ergebnisse werden im nachfolgenden Kapitel 6.4.2 diskutiert.

Tabelle 29: Gewählte Ansätze für die Durchführung der Versuchsreihe zur Ermittlung von Lösungsgleichgewichten

Ansatz	Einwaage, original			Einwaagen, umgerechnet		
	Bischofit [g]	LiCl [g]	H ₂ O [g]	MgCl ₂ [g]	LiCl [g]	H ₂ O [g]
Ansatz 1	400	200	50	188	200	262
Ansatz 2	300	200	102,5	141	200	261,5
Ansatz 3	200	200	155	94	200	261
Ansatz 4	100	200	207,5	47	200	260,5

6.4.2 Ergebnisse der Ermittlung von Lösungsgleichgewichten

Die Analysenergebnisse des Versuchs sind in Tabelle 30 zusammengefasst und in Abbildung 35 graphisch dargestellt.

Die Streuung der Analysenergebnisse erlaubt keine gesicherte Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von LiCl in Abhängigkeit von der Konzentration an MgCl₂. Die ermittelten Daten erlauben jedoch eine qualitative Aussage für den Bereich > 100 °C.

Bei niedrigen MgCl₂-Konzentrationen ist die Gleichgewichtskonzentration von LiCl höher als bei hohen MgCl₂-Konzentrationen. In Gegenwart von LiCl stellte sich bei den gewählten Ansätzen keine höhere Konzentration als 450 g/l MgCl₂ ein. Mit Ansatz 1 wäre die theoretisch höchste MgCl₂-Konzentration dieser Messreihe zu erreichen gewesen. Stattdessen reduzierten sich die LiCl und MgCl₂ Konzentrationen teilweise beträchtlich. Offensichtlich entsteht hier wegen der starken Umkehrung des o. g. Trends neben oder anstelle von LiCl ein weiterer oder ein anderer Bodenkörper.

Für die Projektphase 2 ist die die Wiederholung der Versuchsreihe mit folgender Verbesserung vorgesehen:

- Steigerung der Versuchsgenauigkeit durch Verbesserung der Probenahme-prozedur
- Analyse der Bodenkörper chemisch und mineralogisch
- Höhere Datendichte

Tabelle 30: Bei verschiedenen Temperaturen für die verschiedenen Ansätze ermittelte Konzentration von LiCl und MgCl₂ in der Lösung

Temperatur	Parameter	Einheit	Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4
110 °C	MgCl ₂	g/l	310	384	261	127
	LiCl	g/l	111	410	444	425
120 °C	MgCl ₂	g/l	447	411	263	145
	LiCl	g/l	177	409	492	484
130 °C	MgCl ₂	g/l	372	396	285	128
	LiCl	g/l	206	414	503	539
140 °C	MgCl ₂	g/l	298	411	234	144
	LiCl	g/l	235	404	554	481
150 °C	MgCl ₂	g/l	287	415	217	151
	LiCl	g/l	191	442	446	561

Bemerkungen: Die Dichtebestimmung nach den üblichen Labormethoden führte zu unsicheren Werten, weshalb auf die Angabe der Dichte verzichtet wurde.
Ansatz 4: bei T > 120 °C kein Feststoff mehr nachweisbar.

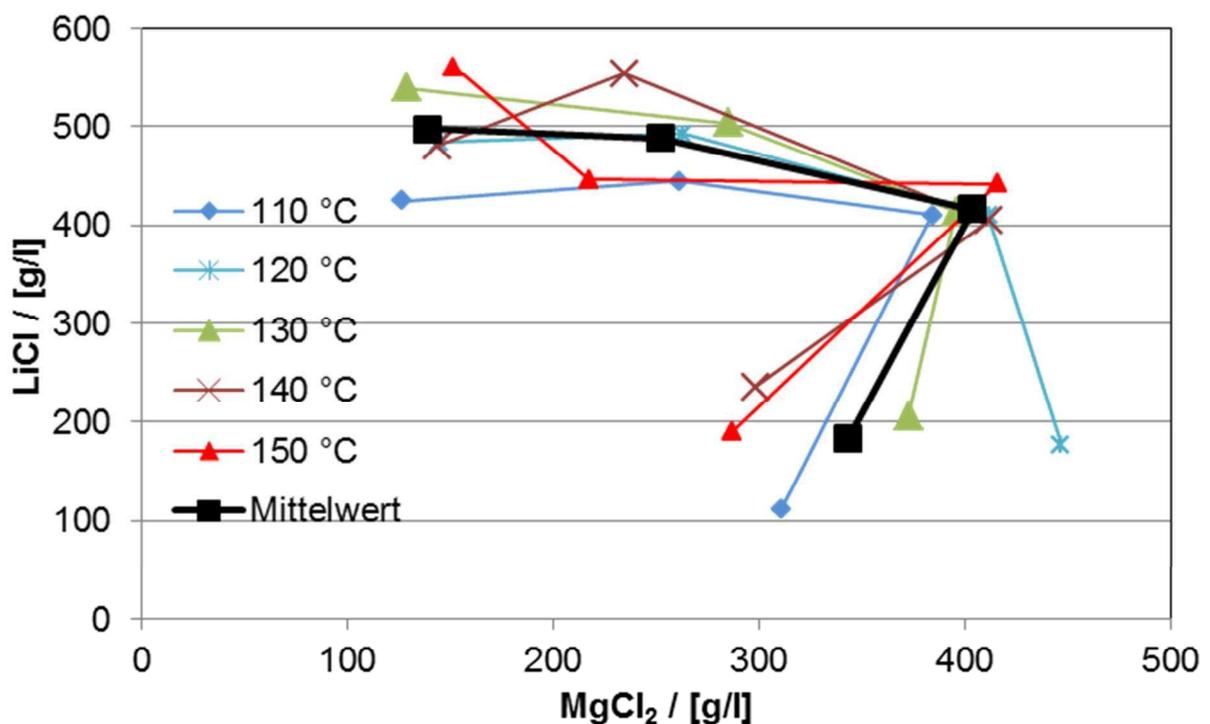


Abbildung 35: Analysenergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen aus den einzelnen Ansätzen gewonnenen Lösungsproben und der Mittelwert der Konzentration für LiCl und MgCl₂ des jeweiligen Ansatzes in der Auftragung LiCl gegen MgCl₂

6.5 Eindampfversuche

6.5.1 Durchführung der Eindampfversuche

6.5.1.1 Versuchsaufbau und Versuchsgegenstand

Die Apparatur, die für die Durchführung der Eindampfversuche aufgebaut wurde, setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten zusammen (siehe Abbildung 36):

- vakuumfestes Reaktionsgefäß aus Glas
- Rückflusskühler
- Vakuumpumpe und Vakuummeter
- Temperaturmessgerät
- Heizplatte mit Magnetrührer

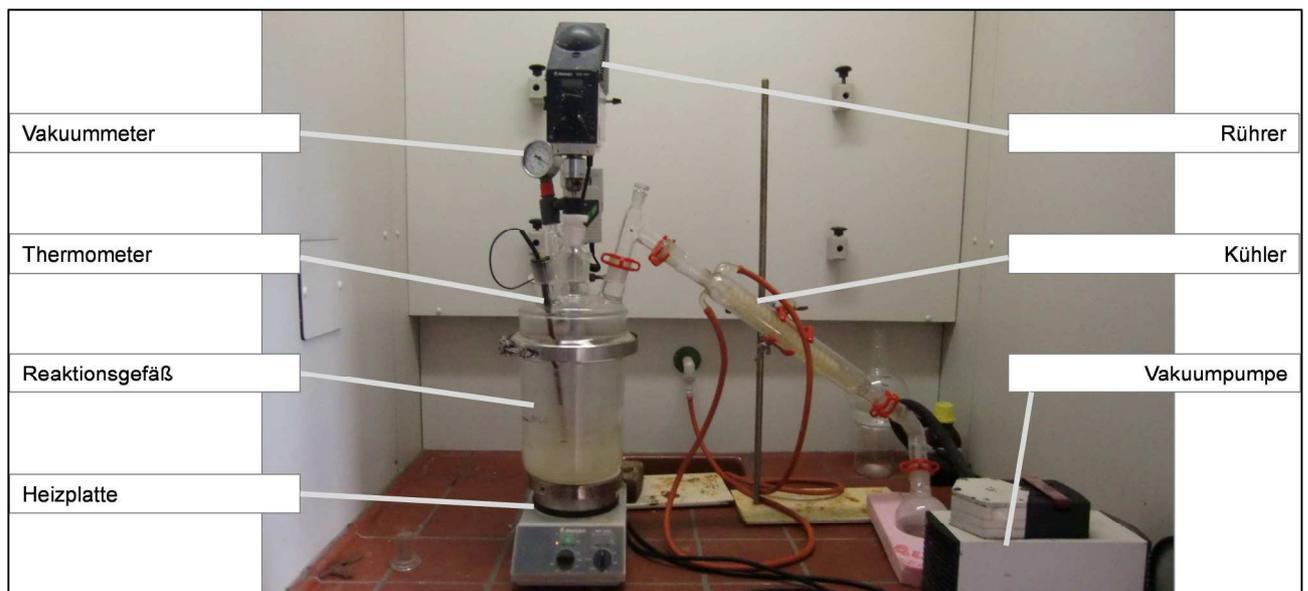


Abbildung 36: Eindampfapparatur im Labormaßstab; Technikum K-UTEC

Die Eindampfversuche (Verdampfungskristallisation) wurden mit folgenden Lösungssystemen durchgeführt:

LiCl-MgCl₂-H₂O

-siehe Kapitel 6.5.1.2 und 6.5.2.1

NaCl-KCl-LiCl-B₂O₃-H₂O

-siehe Kapitel 6.5.1.3 und 6.5.2.2

6.5.1.2 Durchführung der Eindampfversuche mit einer LiCl-MgCl₂-H₂O Testlösung (Eindampfversuche 1 und 2)

Die Eindampfversuche mit dem Lösungssystem LiCl-MgCl₂-H₂O erfolgten je Versuch ca. 1,3 l einer künstlich hergestellten Testlösung. Diese wurde in das Reaktionsgefäß eingefüllt und unter folgenden Bedingungen eingedampft:

Eindampfversuch 1: bei 120 °C und 200 mbar

Eindampfversuch 2: bei 133 °C und Umgebungsdruck (ca. 1.000 mbar)

die Eindampfung erfolgte mit der Zielstellung eine Separation von LiCl und MgCl₂ mit möglichst hoher Trennschärfe zu erzielen.

Dazu wurden die Versuchstemperaturen > 100 °C gewählt. Unter diesen Bedingungen sollte ein möglichst reines LiCl kristallisieren. Die Temperaturvorgaben wurden durch Einstellung des Druckes erreicht, wobei dieser beim Versuch 1 mittels Regelventil und Manometer konstant auf 200 mbar gehalten wurde.

Die verwendete Testlösung setzte sich aus 200 g MgCl₂, 400 g LiCl und 1.000 g H₂O zusammen; die Dichte lag bei 1,3 g/cm³. Der durch das Erhitzen dieser Lösung entstehende Wasserdampf wurde über einen Rückflusskühler geführt. Das hier kondensierte Wasser wurde gesammelt und dessen Masse in regelmäßigen zeitlichen Abständen ermittelt.

Der Eindampfprozess sollte bis zu dem Punkt betrieben werden, bis zu dem das LiCl kristallisiert und das MgCl₂ seine Sättigungskonzentration noch nicht erreicht hat. Bei der Auswahl dieses Punktes dienten die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche in 6.4.2 als Orientierung.

Dementsprechend wurde nach der Verdampfung von ca. 66 % des eingesetzten Wassers der Versuch beendet und die Suspension aus Lösung und Kristallinat filtriert. Das Kristallinat wurde anschließend bei Raumtemperatur mit Wasser gewaschen.

Die aus beiden Eindampfversuchen resultierenden Lösungen sowie die ungewaschenen und gewaschenen Salze wurden quantitativ erfasst und chemisch analysiert. Die Ergebnisse werden im nachfolgenden Kapitel 6.5.2.1 diskutiert.

6.5.1.3 Durchführung eines mehrstufigen Eindampfversuchs mit einer LiCl-NaCl-KCl-B₂O₃-H₂O Testlösung (Eindampfversuch 3)

Für diesen Eindampfversuch wurde eine Testlösung des Typs NaCl-KCl-LiCl-B₂O₃-H₂O synthetisiert. Die Zusammensetzung dieser Testlösung ist in Tabelle 31 aufgelistet. Die Lösung enthält als Nebenkomponenten CaSO₄ und MgCl₂, die zusätzlich Schritte zur Reinigung erforderlich machten.

Die Verdampfung der künstlich hergestellten Testlösung erfolgte deshalb in Kombination mit verschiedenen Kristallisations- und Fällungsprozessen, um die neben dem LiCl in der Lösung enthaltenen Salze voneinander trennen zu können. In der Abbildung 37 sind die hierfür durchgeführten einzelnen Versuchsschritte schematisch dargestellt.

Tabelle 31: Zusammensetzung der im Eindampfversuch 3 eingesetzten Testlösung (Lösungssystem NaCl-KCl-LiCl-B₂O₃-H₂O mit Nebenkomponenten)

Parameter	Dimension	Wert
Na ₂ O·4B ₂ O ₃	g/1.000gH ₂ O	21,84
CaSO ₄	g/1.000gH ₂ O	5,20
MgCl ₂	g/1.000gH ₂ O	0,04
LiCl	g/1.000gH ₂ O	32,22
NaCl	g/1.000gH ₂ O	239,30
KCl	g/1.000gH ₂ O	43,52

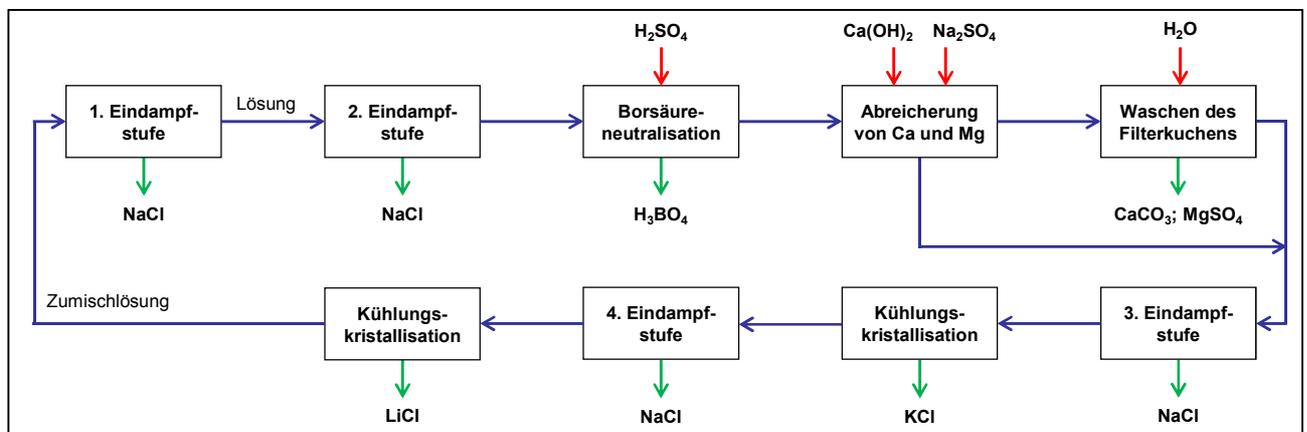


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Eindampfversuches 3

Im ersten Schritt des Eindampfversuches 3 wurde diese Lösung (ca. 22 kg) durch Erhitzen zum Sieden gebracht. Dies erfolgte bei Umgebungsdruck und somit bei Temperaturen von $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analog zu den Eindampfversuchen 1 und 2 wurde der hierbei entstehende Wasserdampf über einen Rückflusskühler geführt. Die Masse des kondensierten wurde in regelmäßigen zeitlichen Abständen erfasst. Nach der Verdampfung von 47% des eingesetzten Wassers wurde die resultierende Suspension zur Trennung von Kristallisat und Lösung filtriert.

Das Filtrat wurde in die Eindampfanlage zurückgeführt. In der folgenden zweiten Eindampfstufe wurden bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitere 34% des eingesetzten Wassers verdampft. Analog zur ersten Eindampfstufe erfolgte die Filtration der hierbei entstandenen Suspension.

Die Lösung (2.485g) wurde zur Entfernung der noch enthaltenen Borsäure mit 96%iger Schwefelsäure (110 g) versetzt und anschließend bei Raumtemperatur abgekühlt. Die hierbei entstandenen Borsäurekristalle wurden durch Filtration von der Lösung abgetrennt.

Für die Abscheidung der in der Lösung noch enthaltenen Komponenten Calcium und Magnesium wurden einer Teilmenge des Filtrates (ca. 500 ml) bei Raumtemperatur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Na_2SO_4 (280 g bzw. 150 g) zugegeben. Die hieraus resultierende Suspension wurde anschließend mit der restlichen Lösungsmenge verrührt. Nach einer Rührdauer von etwa vier Stunden erfolgte eine Filtration. Der Filterkuchen (CaSO_4 und $\text{Mg}(\text{OH})_2$) wurde mit Wasser (700 g) durch Anmischen und erneutes Filtrieren gewaschen. Das Waschfiltrat wurde der klaren, filtrierten Mutterlösung zugeschlagen.

Dieser Lösung wurden in einer dritten Eindampfstufe bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 34 % Wasser entzogen. Die daraus resultierende Suspension wurde anschließend unter Rühren schrittweise auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt (Kühlungskristallisation), danach erfolgte die Abtrennung des hierbei kristallisierten Kaliumchlorids durch Filtration.

Das Filtrat wurde im nachfolgenden Prozessschritt analog zu den vorangehenden Eindampfstufen bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zu einem Wasserverlust von 60 % weiter eingedampft und die resultierende Suspension heiß filtriert. Abschließend wurde das Filtrat auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt (Kühlungskristallisation) und das hierbei entstandene Kristallisat (LiCl) durch Filtration von der Lösung abgetrennt. Das Filtrat kann mit der Ausgangslösung vermischt und somit wieder in den Prozess zurückgeführt werden.

Alle aus dem Versuch resultierenden Lösungen Salze wurden quantitativ erfasst und chemisch analysiert. Die Ergebnisse werden im nachfolgenden Kapitel 6.5.2 diskutiert.

6.5.2 Auswertung der Eindampfversuche

6.5.2.1 Auswertung der Eindampfversuche mit einer LiCl-MgCl₂-H₂O Testlösung (Eindampfversuche 1 und 2)

Die Zusammensetzung der aus den beiden Eindampfversuchen mit einer Testlösung des Systems LiCl-MgCl₂-H₂O jeweils resultierenden Lösungen und Salze ist der Tabelle 32 bzw. der Tabelle 33 zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass sich nach der technischen Eindampfung das Verhältnis von MgCl₂ zu LiCl in der Lösung deutlich zugunsten von MgCl₂ verschoben hat (siehe Tabelle 32). Beim Eindampfen erhöhte sich das Verhältnis MgCl₂ : LiCl von 0,46 in der Startlösung auf 0,59 in der Mutterlauge bei Versuch 1 bzw. auf 0,54 bei Versuch 2.

Demgegenüber enthalten die aus der technischen Eindampfung gewonnenen Kristallisate vorwiegend LiCl und nur in relativ geringen Anteilen MgCl₂ (siehe Tabelle 33). Beim Versuch 1 erhielt man ein Salzgemisch aus LiCl und MgCl₂ mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 11 : 1. Durch Waschen des Kristallisates konnte das Verhältnis auf ca. 17 : 1 verbessert werden, allerdings nahm das kristallisierte LiCl jeweils 1 Mol Wasser auf. Dies führte dazu, dass die LiCl-Konzentration im Kristallisat von ursprünglich 65 % auf 61 % abgenommen hat. Während die im ungewaschenen Kristallisat enthaltenen 21 % Wasser vollständig dem MgCl₂ zugeordnet werden können, sind die nach dem Waschprozess enthaltenen 31 % Wasser beiden Komponenten entsprechend den bei Raumtemperatur stabilen Salzhydraten zuzuordnen (Bischofit und Lithiummonohydrat).

Das in Versuch 2 bei höherer Temperatur kristallisierte Salz weist gegenüber Versuch 1 mit 24 % einen höheren Haftlaugenanteil auf. Demgegenüber ist im ungewaschenen Kristallisat mit 9,6 % weniger MgCl₂ enthalten. Allerdings konnte sich dieser Gehalt durch den Waschvorgang nicht weiter reduzieren lassen und lag beim gewaschenen Salz immer noch bei 9,5 %. Im Vergleich dazu wurde bei Versuch 1 der MgCl₂-Gehalt durch Waschen von 13,8 % auf 7,9 % verringert.

Bezüglich der Hydratisierung von LiCl zeigte sich bei Versuch 2 der gleiche Effekt wie bei Versuch 1. Allerdings wurde das LiCl durch das Waschen insgesamt stärker hydratisiert, der prozentuale Gesamtanteil an LiCl verringerte sich hierbei von 66 % auf 49 %. Folglich ist der Wascheffekt bei Versuch 2 insgesamt als ungünstig zu bewerten.

Das beste Versuchsergebnis durch technische Eindampfung einer Beispiellösung des Systems MgCl₂-LiCl-H₂O wurde beim gewaschenen Kristallisat des Versuches 1 erzielt.

Zusammenfassend enthalten die aus den beiden Eindampfversuchen gewonnenen Bodenkörper weitgehend LiCl mit nur geringen Anteilen an MgCl₂. Damit wird deutlich, dass durch die tech-

nische Eindampfung eine Disproportionierung der beiden Komponenten LiCl und MgCl₂ bewirkt werden kann. Der Prozess ist jedoch noch hinsichtlich des Grades des Wasserentzuges und bezüglich der Temperatur zu optimieren, damit sowohl ein optimales Ergebnis hinsichtlich der Reinheit des Lithiumchlorids als auch eine Kreislaufführung der anfallenden Mutterlauge möglich werden. Die entsprechenden weiterführenden Versuche sind in der zweiten Projektphase eingeplant.

Tabelle 32: Zusammensetzung der Start- und Mutterlösungen der Eindampfversuche 1 und 2 (Lösungssystem LiCl-MgCl₂-H₂O)

Parameter	Eindampfversuch 1		Eindampfversuch 2	
	Startlösung	Mutterlauge	Startlösung	Mutterlauge
MgCl ₂ [g/l]	141,9	269,5	141,9	194,4
LiCl [g/l]	310,9	459,6	310,9	360,0

Tabelle 33: Zusammensetzung der aus den Eindampfversuchen 1 und 2 resultierenden ungewaschenen und gewaschenen Salze (Lösungssystem LiCl-MgCl₂-H₂O)

Parameter	Eindampfversuch 1		Eindampfversuch 2	
	Salz, ungewaschen	Salz, gewaschen	Salz, ungewaschen	Salz, gewaschen
MgCl ₂ [%]	13,8	7,9	9,6	9,5
LiCl [%]	65,2	61,3	66,4	49,4
H ₂ O [%]	21,0	30,8	24,0	41,1

6.5.2.2 Auswertung des mehrstufigen Eindampfversuchs mit einer LiCl-NaCl-KCl-B₂O₃-H₂O Testlösung (Eindampfversuch 3)

Das Mengengerüst des Eindampfversuches ist in Tabelle 34 ersichtlich. Die Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des mehrstufigen Eindampfversuches mit einer Testlösung des Systems NaCl-KCl-LiCl-B₂O₃-H₂O ist in Tabelle 35 zusammengestellt. Die Zusammensetzung des am Ende dieses Eindampfversuches vorliegenden Salzes ist der Tabelle 36 zu entnehmen.

Es zeigt sich anhand Tabelle 34, dass mit zunehmender Anzahl der Prozessstufen die Massenströme immer geringer werden als theoretisch zu erwarten war. Die Hauptursache hierfür sind Materialverluste durch und bei der Probenahme sowie die bei der Berechnung der Massenströme

nicht berücksichtigter Haftlösungsanteile der kristallisierten Salze. Diese Unterschiede sollten jedoch keine Auswirkung auf die Abfolge der kristallisierenden Salze haben.

Aus der Entwicklung der Lösungszusammensetzung ist zu erkennen, dass Natriumchlorid bei den einzelnen Eindampfschritten 1 und 2 aus der Lösung auskristallisiert. Demgegenüber nimmt die Konzentration von KCl, LiCl und B₂O₃ in der Lösung kontinuierlich zu.

Die Borsäurekristallisation erfolgte durch die Zugabe von 96%iger Schwefelsäure. Es ist zu beobachten, dass neben der Konzentration von B₂O₃ auch die Konzentrationen an LiCl und KCl in der Lösung deutlich abgenommen haben. Offensichtlich fand hier eine Mitfällung von Lithium und Kalium statt. Dieser Verfahrensschritt ist daher im weiteren Projektverlauf noch zu optimieren.

Die Fällung von Mg(OH)₂ und CaSO₄ erfolgte ohne, dass nennenswerte Einbußen an LiCl oder KCl durch Mitfällung zu verzeichnen waren. Jedoch machte die bereits erhöhte Konzentration an LiCl und KCl ein Waschen des Filterkuchens notwendig. Aufgrund der Rückführung des Waschwassers in den Prozess fand eine Verdünnung der Prozesslösung statt.

Tabelle 34: Mengengerüst des Eindampfversuches 3

Schritt	Salz (gewonnen)	Menge [g]		
		Filter- kuchen	Filtrat	relative Wasserverdampfung
Startlösung	/	/	22.000	bzgl. Wasserwert
1. Eindampfschritt	NaCl	4.178	7.039	47 %
2. Eindampfschritt	NaCl	1.891	2.083	34 %
Borsäurekristallisation Zugabe 110g H ₂ SO (96 %-ig)	H ₃ BO ₄	268	1.701	
Abreicherung Mg, Ca Filterkuchen mit 700ml H ₂ O gewaschen	CaSO ₄ ; Mg(OH) ₂	639	1.474	Ergänzung von 3 % Wasser
3. Eindampfschritt und Kühlungskristallisation	KCl	144	409	10 %
4. Eindampfschritt	NaCl	5	313	5.4 %
Kühlungskristallisation	LiCl	17	240	

Während des 3. Eindampfschrittes kristallisierte zunächst NaCl. Das KCl wurde durch die sich anschließende Kühlungskristallisation auf eine Kühlendtemperatur von 0 °C gewonnen. Die LiCl-Konzentration erreichte danach einen Wert von ca. 640 g/kg H₂O, was einer Anreicherung um ca. den Faktor 21 gegenüber dem Versuchsanfang entspricht.

Nach erneuter Eindampfung (Eindampfschritt 4) und Abtrennung des dabei kristallisierten NaCl wurde ein Gemisch, das im Wesentlichen aus LiCl, NaCl besteht nach Abkühlen auf 50 °C kristallisiert. Wie aus Tabelle 36 ersichtlich wird, enthält dieses LiCl-Konzentrat neben 48,0 % LiCl mit 47,9 % noch erhebliche Anteile an NaCl. Die Trennung derartiger Gemische sind Stand der Technik.

Tabelle 35: Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des Eindampfversuches 3 (Lösungssystem NaCl-KCl-LiCl-B₂O₃-H₂O)

Verfahrensschritt	NaCl	KCl	LiCl	B ₂ O ₃
	[g/1.000gH ₂ O]	[g/1.000gH ₂ O]	[g/1.000gH ₂ O]	[g/1.000gH ₂ O]
Start	239,30	43,52	32,22	17,87
1. Eindampfstufe	126,79	136,13	84,58	44,59
2. Eindampfstufe	36,12	144,10	247,88	79,23
Borsäurekristallisation	11,48	60,67	185,79	15,40
Abreicherung von Ca und Mg	97,97	86,11	208,02	8,60
3. Eindampfstufe	20,99	72,95	638,71	19,04
4. Eindampfstufe	6,75	101,31	683,85	29,53

Tabelle 36: Zusammensetzung des aus dem Eindampfversuch 3 resultierenden haftlaugenfrei gerechneten Salzes (Lösungssystem NaCl-KCl-LiCl-B₂O₃-H₂O)

Verfahrensschritt	NaCl	KCl	LiCl	B ₂ O ₃
	[%]	[%]	[%]	[%]
4. Eindampfstufe, heiß	93,8	0,6	< 0,1	< 0,1
Kühlungskristallisation nach der 4. Eindampfstufe	47,9	2,8	48,0	1,3

6.5.2.3 Zusammenfassende Bewertung der Eindampfversuche

Insgesamt kann man schlussfolgern, dass eine polytherme Verdampfungskristallisation als letzter Schritt in einer Prozesskette zur Gewinnung von LiCl, dieses als Konzentrat gewonnen werden kann. Sowohl im System LiCl-MgCl₂-H₂O als auch im System LiCl-NaCl-KCl-B₂O₃-H₂O konnte durch einen z. T. mehrstufigen Prozess eine Disproportionierung von LiCl, KCl und NaCl erreicht werden.

Von einem Anfänglichen Konzentrationsverhältnis (basierend auf Massen)

von LiCl : MgCl₂ = 2 : 1 in der Testlösung LiCl-MgCl₂-H₂O bzw.

von NaCl : LiCl = 7,5 : 1 in der Testlösung LiCl-NaCl-KCl-B₂O₃-H₂O

konnten nach Anwendung dieses Prinzips Konzentrate mit folgenden Konzentrationsverhältnissen gewonnen werden:

von LiCl : MgCl₂ = 7,8 : 1 in der Testlösung LiCl-MgCl₂-H₂O bzw.

von NaCl : LiCl = 1 : 1 in der Testlösung LiCl-NaCl-KCl-B₂O₃-H₂O

Die Wirksamkeit des Verfahrensprinzips ist somit offensichtlich gewährleistet. In Bezug auf die angestrebte Reingewinnung von LiCl sowie auf eine Verringerung der Verluste an LiCl und KCl ist das Gesamtverfahren jedoch noch zu optimieren.

Anhand dieser Ergebnisse kann man jedoch uneingeschränkt von der Erreichbarkeit der für die Projektphase 2 angestrebten Ziele ausgehen.

6.6 Schmelzpunktbestimmung

6.6.1 Durchführung der Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung für verschiedene Salzgemische aus $MgCl_2$, $LiCl$ und H_2O erfolgte mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät (siehe Abbildung 38). Mittels dieser Apparatur kann durch Erhitzen und der sich anschließenden Abkühlung das Schmelz- und Erstarrungsverhalten von Salzen und Salzgemischen ermittelt werden. Hierfür wird eine geringe Menge der aufgemahlenen Salzprobe in eine Schmelzkapillare eingefüllt und in einem beheizbaren Ofen durch Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Während des Versuches durchläuft die Salzprobe insgesamt folgende fünf Phasen:

- Phase 1: Schrumpfen und Dunkelwerden
- Phase 2: Erste Anzeichen einer Salzsichelze
- Phase 3: Vorliegen einer klaren Lösung (alles ist geschmolzen)
- Phase 4: Sieden der Lösung
- Phase 5: Erstarren der Lösung beim Abkühlen

Das Verhalten der Probe wird über ein Sichtfenster beobachtet; in jeder der oben aufgeführten Phasen erfolgt eine Temperaturmessung.



Abbildung 38: Apparatur zur Schmelzpunktbestimmung; Technikum K-UTEC

Im Rahmen des Vorhabens wurden insgesamt sechs künstlich hergestellte Salzgemische untersucht. Hierbei wurden die Komponenten $\text{LiCl} : \text{MgCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$ entsprechend den molaren Relationen 1 - 2 : 1 : 6 - 8 variiert. Die quantitative Zusammensetzung aller sechs Testmischungen ist der Tabelle 37 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmung sind im nachfolgenden Kapitel 6.6.2 detailliert beschrieben und ausgewertet.

Tabelle 37: Mischungsverhältnisse der Substanzen zur Herstellung der Testmischungen für die Bestimmung der Schmelzpunkte

Testmischung	LiCl [%]	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [%]	H_2O [%]
1	17	83	0
2	16	77	7
3	15	72	13
4	29	71	0
5	26	63	11
6	24	56	20

6.6.2 Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmung

Aus den Mischungsverhältnissen der zur Herstellung der Testmischungen verwendeten Substanzen ergeben sich die in Tabelle 38 bzw. in Tabelle 39 zusammengestellten Konzentrationen und stöchiometrischen Faktoren für LiCl und MgCl_2 .

Die darstellenden Punkte der Testmischungen sind in Abbildung 39 im Jaenecke Diagramm für ternäre Systeme eingezeichnet. Das Jaenecke Diagramm ist eine Darstellungsmethode für ternäre Systeme.

In Abbildung 40 sind die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der Testmischungen gegen die Summe der Molenbrüche von LiCl und MgCl_2 aufgetragen. Die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse $\text{LiCl} : \text{MgCl}_2$ sowie die daraus resultierenden Schmelz- und Erstarrungspunkte sind jeweils unterschiedlich gekennzeichnet. Neben dem erwarteten Ergebnis, dass die Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur mit zunehmender Feststoffkonzentration steigt, ergibt sich ein Unterschied zwischen der Schmelz- und Erstarrungstemperatur von $18\text{ }^\circ\text{C}$ bis $40\text{ }^\circ\text{C}$ (Phase 3 bzw. Phase 5).

Darüber hinaus wird deutlich, dass mit einem steigenden $MgCl_2$ -Anteil im Salzgemisch die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen steigen.

Aufgrund der unterschiedlichen Schmelz- und Erstarrungspunkte bei unterschiedlichen Relationen $LiCl : MgCl$ sowie der Abhängigkeit des Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur vom Wasseranteil, kann man davon ausgehen dass eine Entmischung von $MgCl_2$ und $LiCl$ durch Ausnutzung der unterschiedlichen Schmelz- und Erstarrungstemperaturen möglich ist. Im Allgemeinen könnte ein solcher Prozess folgende Stufen beinhalten:

1. Abkühlung bis zur Bildung eines Kristallbreis
2. Separation von Kristallisat ($MgCl_2$ -reich) und Schmelze ($LiCl$ -reich)
3. Überführung des Kristallisates in den vorherigen Prozessschritt
4. Weiteres Abkühlen der klaren Schmelze bis zur Bildung eines Kristallbreis
5. Wiederholung der Schritte 2 bis 4 bis reines $LiCl$ vorliegt

Diese Prozessschritte sind im Technikumsmaßstab noch zu überprüfen. Hierzu soll in der Projektphase 2 eine Apparatur zur Kolonnenkristallisation von Lithiumchlorid bzw. eines seiner Hydrate, angelehnt an die technischen Beschreibungen von AMMON [4; 5] sowie anhand eigener Expertise zur Reinigung von Salzgemischen, gebaut werden.

Tabelle 38: Die anhand der Mischungsverhältnisse berechneten Konzentrationen von $LiCl$ und $MgCl_2$ in den geschmolzenen Testmischungen

Testmischung	$LiCl$ [g/1000g H_2O]	$MgCl_2$ [g/1000g H_2O]	H_2O [g/1000g H_2O]
1	392	881	1.000
2	336	755	1.000
3	294	661	1.000
4	785	881	1.000
5	588	661	1.000
6	471	529	1.000

Tabelle 39: Die anhand der Mischungsverhältnisse stöchiometrischen Faktoren von LiCl und MgCl₂ in den geschmolzenen Testmischungen

Testmischung	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O
1	1.0	1.0	6.0
2	1.0	1.0	7.0
3	1.0	1.0	8.0
4	2.0	1.0	6.0
5	2.0	1.0	8.0
6	2.0	1.0	10.0

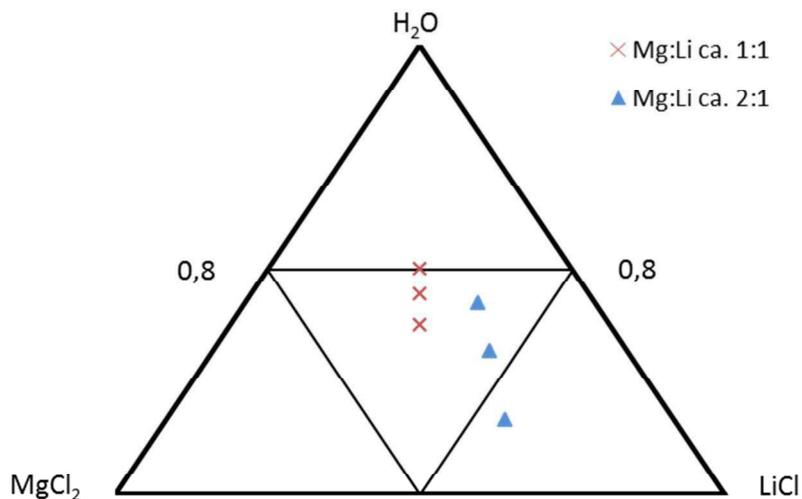


Abbildung 39: Darstellung der Testmischungen in molaren Relationen im Jaenecke Diagramm

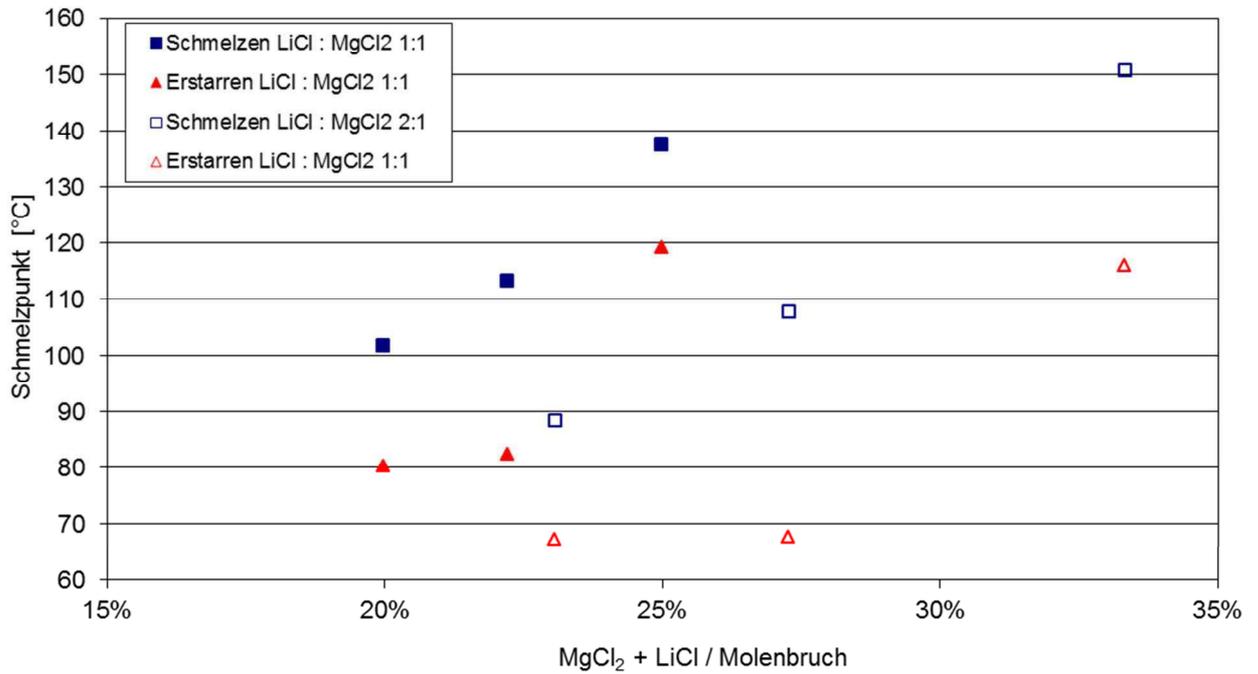


Abbildung 40: Schmelz- und Erstarrungspunkte unterschiedlicher Gemische mit LiCl-MgCl₂-H₂O

7 Zusammenfassung der Ergebnisse und deren Diskussion

Zusammenfassend ergeben sich aus den in der ersten Projektphase durchgeführten Labor- und Technikumsversuchen folgende Schlussfolgerungen:

1. Die solare Eindunstung ist als technischer Prozess zur Anwendung an den untersuchten Systemen beherrschbar. Die zu erwartende Abfolge der Kristallisate bei Natursolen kann mit Ausnahme sulfatreicher Systeme bis zu vergleichsweise hohen Graden der Konzentrierung aus den einfacheren Li-freien Systemen abgeleitet werden.
2. Obwohl im technischen Verdampfungsprozess bislang noch kein reines LiCl gewonnen wurde, wird der Lösungsansatz aus folgenden Gründen insgesamt als machbar eingeschätzt:
 - A) Es konnten je nach Lösungssystem eine hohe Trennschärfe zwischen LiCl und den einzelnen weiteren Lösungskomponenten, z. B. $MgCl_2$, NaCl, KCl, erzielt werden.
 - B) Die erhaltenen LiCl-Konzentrate sind jedoch nicht rein. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Verunreinigungen durch die in der Kaliindustrie üblichen Reinigungsmaßnahmen (Deckprozess, Umkristallisation) selektiv entfernt werden können. Die Trennung von LiCl und NaCl bzw. LiCl und KCl wird großtechnisch bereits betrieben (Chemetall).
 - C) Vielversprechend ist in diesem Zusammenhang das Prinzip der Kolonnenkristallisation.
 - D) Selbst für den Fall, dass LiCl nicht vollständig frei von $MgCl_2$ gewonnen werden kann, ist zumindest eine deutliche Einsparung an Chemikalien bei der Herstellung von Li_2CO_3 in technischer oder batterietauglicher Qualität erreichbar. Der Bedarf an Branntkalk zur chemischen Entfernung von $MgCl_2$ als $Mg(OH)_2$ wird gegenüber dem Stand der Technik deutlich vermindert.
3. Ein abschließendes Ergebnis zum Zonenschmelzen bzw. zur Kolonnenkristallisation konnte bislang noch nicht erzielt werden. Hier sind weitere Untersuchungen erforderlich.
4. Mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und der Titrationsmethode lässt sich der Gehalt an Lithium in hochkonzentrierten Lösungen schnell und präzise ermitteln. Für die Prozesskontrolle eignen sich auch indirekte Methoden, wie die Bestimmung der Dichte und des Brechungsindex. Bei Kenntnis der entsprechenden Gleichgewichtsdaten des Lösungssystems lassen sich sehr sicher Aussagen darüber treffen, welche Zusammensetzung das betreffende Lösungssystem hat.

Unsicherheiten ergaben sich bei der Bestimmung der Lösungsgleichgewichte hochkonzentrierter Lösungsgemische mit LiCl bei Temperaturen oberhalb von 100 °C. Weder die Dichtebestimmung noch die Probenahme konnte mit Standardmethoden durchgeführt werden.

Die Dichtebestimmung soll in Phase 2 über die Messung des Auftriebs von Senkkörpern erfolgen. Weiterhin wird die Durchführung der Probenahme insofern optimiert, dass diese bei verbesserter Temperaturkonstanz der Lösung erfolgt.

Bislang deuten alle während der Projektphase 1 erhaltenen Ergebnisse auf die Erreichbarkeit der mit Abschluss des Gesamtvorhabens angestrebten Zielstellungen hin, so dass nun mit der Erarbeitung des Process Designs begonnen werden kann. Die erforderlichen weiterführenden Untersuchungen sind im Kapitel 8 beschrieben.

8 Fortführung des Projektes

Der Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit des Vorhabens wurde in der ersten Projektphase erbracht (siehe Kapitel 6). In der geplanten zweiten Projektphase soll der Schwerpunkt insbesondere auf der Erarbeitung des Process Designs liegen. Für die Fortführung des Vorhabens ist der Zeitraum vom 01.01.2011 bis zum 31.12.2012 vorgesehen. Ein entsprechender Antrag wurde der DBU bereits im Dezember 2010 vorgelegt [3]. Die Bearbeitung der zweiten Projektphase orientiert sich am ursprünglich für das Gesamtvorhaben aufgestellten Arbeitsplan und sieht insbesondere folgendes vor:

- Durchführung weiterführender Labor- und Technikumsversuche (siehe auch Kapitel 6 und 7).
- Durch die Einbeziehung einer Originallösung soll die Erreichbarkeit der Zielstellung belegt werden. Hierfür sind bezüglich der solaren Eindunstung Untersuchungen an einem Originalstandort zwingend erforderlich (s. u.).
- Der Gewinnungsprozess von reinem LiCl ist noch um eine Methode zur Reinigung der LiCl-Konzentrate zu erweitern. Insbesondere bei der Separation von $MgCl_2$ aus dem LiCl-Konzentrat soll eine an die Kolonnenkristallisation angelehnte Methode erprobt werden. Eine entsprechende Apparatur soll während der zweiten Projektphase aufgebaut und getestet werden.

Wie oben bereits erwähnt, sind neben den weiterführenden Labor- und Technikumsversuchen für die Bearbeitung der zweiten Projektphase die Errichtung und der Betrieb einer Pilotanlage im Salar de Salinas Grandes/Argentinien vorgesehen. Diese Maßnahme ist für einen erfolgreichen Projektabschluss zwingend erforderlich, da die theoretischen Berechnungen und die Versuche unter den künstlichen und somit idealen Bedingungen im Labor- bzw. im Technikumsmaßstab in Deutschland die Realität nur bedingt widerspiegeln können. Die Abbildung der realen Evaporation ist auf diese Weise nicht möglich, so dass die Durchführung umfangreicher vor-Ort-Versuche unabdingbar ist.

Ein Aufrüsten der Modellanlage, die alle Einflussfaktoren berücksichtigt, ist nicht möglich. Insbesondere die größeren zu handhabenden Stoffmengen sprechen dagegen. Die Untersuchung größerer Stoffmengen ist allein aus Gründen eines ausreichenden Vorrats an LiCl für Experimente mit der Originallösung erforderlich. Die Möglichkeiten und Einschränkungen einer Pilotanlage in Argentinien bzw. in Sondershausen sind ausgiebig im Kapitel 6.2.3 diskutiert worden. Daraus geht hervor, dass K-UTEC die Variante einer Pilotanlage zur solaren Eindunstung in Argentinien und

eine Pilotanlage zur weiteren Aufbereitung der gewonnenen Salze und konzentrierten Lösungen (s. u.) in Sondershausen favorisiert.

Für die Durchführung des Gesamtvorhabens war ursprünglich ein Zeitraum von insgesamt zwei Jahren vorgesehen. Die entsprechend dieser Planung für die Bearbeitung der zweiten Projektphase verbleibenden zwölf Monate sind für die geplante und erforderliche Einbeziehung eines Originalstandortes in den Versuchsablauf jedoch nicht ausreichend. Da insbesondere der Bau der Eindunstungsbecken und das Eindunstungsverhalten sehr stark von den saisonal schwankenden Witterungsbedingungen abhängig sind, wurde im Folgeantrag [3] eine kostenneutrale Verlängerung der Gesamtprojektlaufzeit um ein Jahr beantragt.

Allein der Bau der Pilotanlage ist stark von der Situation am Standort abhängig. In der betreffenden Andenregion beginnt die Regenzeit im Oktober und endet im März. Hier kann es aufgrund starker Niederschläge zu langanhaltenden Überflutungen der Salzaroberfläche kommen. In dieser Zeit ist der Bau der Pilotanlage nicht möglich.

Ein weiterer Grund für die Ausdehnung der Projektlaufzeit ist, dass die Eindunstung der Natursole saisonalen Schwankungen unterliegt, deren Erfassung für die Erarbeitung des angestrebten Process Designs erforderlich ist. Darüber hinaus wurde im Rahmen der im Technikumsmaßstab erfolgten Eindunstungsversuche festgestellt, dass der Eindunstungsprozess der Natursole einen längeren Zeitraum beansprucht.

Für den Bau der Verdunstungsbecken ist bis dato die Errichtung von Salzdämmen vorgesehen. Die Möglichkeit einer kostengünstigeren Alternative wird derzeit noch geprüft.

Für die Auswertung des vor Ort zu ermittelnden Eindunstungsverhaltens ist darüber hinaus die Erfassung der mikroklimatischen Bedingungen erforderlich. Hierfür soll am Versuchsstandort zusätzlich eine Wetterstation errichtet werden.

Die Pilotanlage zur solaren Eindunstung wird nach den Vorgaben von K-UTEC von Sales de la Puna S.R.L. betrieben. Die gewonnene aufkonzentrierte Salzlösung sowie die geernteten Salze werden durch die Sales de La Puna S.R.L. für weitere Labor- und Technikumsversuche nach Deutschland verschickt.

Aus der Gesamtheit der im Labor, im Technikum und an einem Originalstandort durchgeführten Versuche werden entsprechend der Vorhabneszielstellung in der zweiten Projektphase die verfahrenstechnischen Grundlagen (Process Design) zur Herstellung von Lithiumchlorid, Lithiumsulfat oder Lithiumcarbonat erarbeitet. Das im Ergebnis der Forschungsarbeit entwickelte Verfahren wird abschließend gegenüber dem Stand der Technik hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit bewertet.

9 Quellen

- [1] Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen. Ergänzende Projektskizze. –Sondershausen: K-UTEC; 26.10.2009
- [2] Schultheis, B.; Koch, F.: Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen. Zwischenbericht zum FuE-Vorhaben Az. 26826-31; gefördert durch DBU. –Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; 11.08.2010; PowerPoint-Präsentation
- [3] Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen - Phase 2. Folgeantrag zum DBU-Vorhaben Az. 26826-31. –Sondershausen: K-UTEC; 09.12.2011
- [4] Ammon v., R.: Studien über die kerntechnische Anwendung der Kolonnenkristallisation und Vergleich mit dem Zonenschmelzverfahren. KFK 502. –Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie; Oktober 1966
Hrsg.: Gesellschaft für Kernforschung M. B. H. Karlsruhe
- [5] Ammon v., R.: Über die Anwendung von Zonenschmelzen und Kolonnenkristallisation zur Reinigung der eutektischen KCl-LiCl Schmelze von gelösten Spaltstoff- und Spaltproduktreinigungen. KFK 728. –Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie; November 1967
Hrsg.: Gesellschaft für Kernforschung M. B. H. Karlsruhe
- [6] Horacio Garkus, persönliche Mitteilung
- [7] J. Chem. Eng. Data 50 (2005); Farello. Fernandes and Avelino
- [8] J. Chem. Thermodynamics 38 (2006); Shi-Hu Sang. Hui-an Yin. Wen-Zheng Xing
- [9] Fluid Phase Equilibria 250 (2006); Pátek. Klomfar
- [10] J. Chem. Eng. Data 49 (2004); Tianlong Deng
- [11] Canadian journal of chemistry 39 (1961); Campell. Kratzmark. Hutton
- [12] Heinz, A. et al. (Autorenkollektiv): Technologie der Mineralsalzverarbeitung.
- [13] J. D’Ans und E. Lax (Hrsg.): Taschenbuch für Chemiker und Physiker. -Berlin: Springer-Verlag; 1924

- [14] Bauer, Richard J., Dr.: Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 16, 4. Auflage, Metallgesellschaft AG, Frankfurt/ Main, Verlag Chemie, Weinheim; 1980
- [15] Gabra, G. G.; Thoma, A. E.: Lithium chloride extraction by n-butanol Hydrometallurgy S. 23-33; 1978
- [16] Spravocnik Po Rasvorimosti Soleyvych Sistem; Goschmizdat, Leningrad 1954, Bd 2 S 754ff
- [17] Kuznetsova, E. M.; Panchenkov, G. M.; Kresova, N. A. (1966): Separation of lithium and sodium chloride by extraktion Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 40, S.688-691
- [18] Ludwig, R.: Persönliche Mitteilung zur Abtrennung von Lithium aus Chloridlösungen, FU Berlin; 2006
- [19] Kommerzielle Lithiumgewinnung aus Meerwasser (03/2004); aus: http://cms.jsps-bonn.de/index.php?option=com_content&task=view&id=84&Itemid=33#2004-3komm (Stand: 9.10.2007)
- [20] Shinji Tsuchiya: Highly Efficient Separation of Lithium Chloride from Seawater, JACS COMMUNICATIONS, Published on Web 04/10/2002; 2000
- [21] Archambault, M.; MacEwan, J. U.; Oliver, C. A.: Verfahren zur Herstellung von Lithiumcarbonats aus Spodumen. Patentnummer: DE1145595; 24.10.1963
- [22] Bördermann, P.; Krüger, G.; Heng, R.: Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat. Patentnummer: DE3622105; 7.01.1988
- [23] Robinson, G. P.: Verfahren zur Gewinnung von Lithiumsulfat durch behandeln von Lithiumerzen mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Patentnummer: DE105826; 20.08.1959
- [24] Robinson, G. P.: Verfahren zur Gewinnung von Lithiumsulfat aus Lithiumerzen. Patentnummer: CH378866; 14.08.1964
- [25] Colten, J. W.; Manor, P.: Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Rubium-, Cäsium-, insbesondere aber von Lithiumchlorid. Patentnummer: DE1076652; 25.08.1960
- [26] Cunningham, G. L.: Verfahren zur Aufbereitung von Lithiumerzen. Patentnummer: DE1093783; 18.05.1961
- [27] Oliver, C. A.; Panneton, J.-J.; Perusse, J.: Verfahren zur Herstellung von Lithiumcarbonat. Patentnummer: DE2735869; 16.02.1978
- [28] Brown, P. M.; Jacob, S. R.: Process for purification of Lithium Chloride. Patentnummer: US4274834; 23.06.1981

- [29] Goodenough, R. D.: Verfahren zur Abtrennung von Lithiumanteilen aus natürlich vorkommenden Salzsolen. Patentnummer: DE1228594; 8.06.1967
- [30] Weidmann, Hans: Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus kaliumsulfathaltigen Endlaugen. Patentnummer: DE431257; 1.07.1926
- [31] Schulze, L. E.; Bauer, D. J.; Arington, R. M.: Separation of Lithium Chloride from impurities. Patentnummer: US4588565; 08.01.1984
- [32] Frianeza-Kullberg; T. C.: Verfahren zur Reinigung von Solen. Patnnummer: DE3712142; 15.10.1987
- [33] Ryabtsev, A. D.; Menzheres, L. T.; Kotsupalo, N. P.; Guschina, E. P.: Process for obtaining Lithium Chloride from solution and device for carrying out the same. Patentnummer: WO94019280; 5.09.1993
- [34] Wussow, K.; Block, H.-D.; Moretto, H.-H.: Verfahren zur Reinigung von Lithiumchlorid-Lösungen. Patentnummer: DE19541558; 15.05.1997
- [35] Brown, P. M.; Boryta, D. A.: Production of low Boron Lithium Carbonate from Lithium-containing brine. Patemntnummer: US521955; 6.12.1990
- [36] Ryabtsev, A. D., Menzheres, L. T.; Kotsupalo, N. P.; Guschina, E. P.: Process for obtaining Lithium Chloride from solution and device for carrying out the same. Patentnummer: WO94019280; 5.09.1993
- [37] Menzheres, L. T.; Rjabtsev, A. D.; Mamylova, E. V.; Kotsupalo, N. P.: Method of Production of Sorbent for Extraction of Lithium from Saline Solutions. Patentnummer: RU2234367; 20.08.2004
- [38] Zhang Shaocheng: Process for extracting Lithium from salt lake brine by adsorptive method. Patentnummer: CN1511964; 27.12.2002
- [39] Ishimori, T.; Uneno, K.; Katsuta, I.: Verfahren zur Gewinnung von Lithium aus Seewasser. Patentnummer: DE2847864; 7.11.1977
- [40] Ishimori, T.; Uneno, K. Katsuta, I.: Method for recovering Lithium from seawater. Patentnummer: US4243641; 6.01.1981
- [41] Brown, Patrick M.; Boryta, Daniel A.: Production of low Boron Lithium Carbonate from Lithium-containing brine. Patentnummer: US5219550; 6.12.1990

- [42] Wilkomirsky, I.: Production of Lithium Carbonate from brines. Patentnummer: US5993759; 30. 11.1999:
- [43] Amouzegar, K.; Harrison, S.; St.Amant, G.: Process for the purification of Lithium Carbonate. Patentnummer: DE69829994; 27.04.2005 / Verfahren zur Reinigung von Lithiumcarbonat. Patentnummer: EP1037854; 27.09.2000
- [44] Arimura Kazataka; Yamazaki Hirosuke: Method and device for producing Lithiumsalt. Patentnummer: JP200522925; 27.01.2005
- [45] Garret, D. E.; Calif, O.; Lahorde, M: Process for recovering Lithium from brine by salting out Lithium Sulphate Monohydrate. Patentnummer: US4287163; 1.09.1981
- [46] Deberitz, J.; Köbele, K.; Schade, K.: Verfahren zur Abtrennung von NaCl aus einer LiCl-Lösung. Patentnummer: WO98/19966; 30.10.1997
- [47] Peter, S.; Romberg, E.: Verfahren zur Gewinnung von Lithiumchlorid bzw. -carbonat und Borax aus Solen, die diese Salze neben Alkali- und Erdalkalochloriden enthalten. Patentnummer: DE1150055; 16.01.1964
- [48] Mehta, V. C.: Process for recovering Lithium from salt brines. Patentnummer: US4723962; 9.20.1988
- [49] Brown, P. M.; Jacob, S. R.; Boryta, D. A.: Production of highly pure Lithium Chloride from impure brines. Patentnummer: US4271131; 2.06.1981
- [50] Boryta, D. A.; Kullberg, T. F.; Thurston, A. M.: Recovery of Lithium compounds from brines. Patentnummer: US6936229; 30.08.2005
- [51] Suzuki, H.; Koyama, Y.: Method for recovering Lithium Chloride. Patentnummer: EP0477964; 1.04.1992
- [52] Mosler, H.; Holldorf, H.; Hoffmann, H.; Pickert, B.; Schmidt, B.; Ziegenbalg, S.; Gärtner, W.; Hünerbein, G.; Metze, K.; Nitschke, E.: Verfahren zur Extraktion Lithiumchlorid aus calciumhaltigen Lösungen. Patentnummer: DD257245; 8.06.1988
- [53] Garrett, D. E.: Handbook of lithium and natural calcium chloride. Their deposits, processing, usus and properties. -1. Edition. –Amsterdam: Elsevier Academic Press; 24