

Abschlussbericht zum FuE-Projekt

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

- Phase 2 -

Aktenzeichen: 29240-31
Laufzeit: 01.10.2011 - 30.09.2014

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

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

Sondershausen, den 30. Juni 2015

Dr. Heiner Marx
Vorstand

Dr. Bernd Schultheis
stellv. Abteilungsleiter CPV

Dipl.-Geogr. Franziska Koch
Projektleiterin

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	29240	Referat	31	Fördersumme	292.250,00 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel **Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen - Phase 2**

Stichworte Bergbau, Verfahren
Chemikalie, chemisches Verfahren, Salz

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
30 Monate	01.10.2011	30.06.2014	2
Zwischenbericht	23.01.2013		

Bewilligungsempfänger K-UTEC AG Salt Technologies Am Petersenschacht 7 99706 Sondershausen	Tel	0 36 32/6 10-1 01
	Fax	0 36 32/6 10-1 05
	Projektleitung	Franziska Koch
	Bearbeiter	Dr. Bernd Schultheis Dipl.-Ing. Michael Rößler Dipl.-Geogr. Franziska Koch und andere

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Das Ziel des Gesamtvorhabens war die Entwicklung eines ressourcenschonenden Verfahrens zur direkten Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze LiCl bzw. Li₂SO₄ aus Natursolen. In der Regel ist Li₂CO₃ der Ausgangsstoff zur Herstellung dieser Verbindungen. 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 mit einer Laugenreinigung, u. a durch Fällung von Magnesiumhydroxid und nachfolgend von Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat, nach vorheriger Laugenkonzentrierung verbunden.

Die Entwicklung eines direkten Verfahrens zur Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze LiCl bzw. Li₂SO₄, bei dem die bisher notwendigen energie- und rohstoffintensiven Aufbereitungsschritte eingespart werden können, war Gegenstand des Forschungsvorhabens.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Versuchskonzeption orientierte sich an den Hauptverfahrensschritten, die für die ressourceneffiziente Gewinnung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen angedacht waren. Für den Kernprozess war eine fraktionierte Kristallisation von LiCl bzw. Li₂SO₄ vorgesehen. Da sich die Arbeiten auf die am Salar de Salinas Grandes / Argentinien vorkommende Natursole konzentrierten, stand die Gewinnung von LiCl im Vordergrund. Hierfür muss zunächst die Lithiumkonzentration in der Lösung durch Wasserentzug in ausreichendem Maße angehoben werden. Dies sollte unter Ausnutzung der an den Standorten vorherrschenden klimatischen Bedingungen geschehen und nach Erreichen des Endpunktes der solaren Eindunstung durch eine technische Eindampfung fortgeführt werden.

Dabei sollten im Rahmen der solaren und technischen Konzentrierung die Lithiumverluste durch eine Co-Kristallisation mit anderen Mineralien und anhaftende Lauge minimiert werden und das letztendlich resultierende kristalline Produkt nur geringe Verunreinigungen aufweisen.

Für die Untersuchung des Evaporationsprozesses unter realen klimatischen Bedingungen wurde der Salar de Salinas Grandes in Argentinien als Standort ausgewählt. Aus diesem Grund orientierten sich die Planung und Durchführung der Labor- und Technikumsversuche sowie die sich anschließende Verfahrensentwicklung an den dort gegebenen Standortbedingungen. Folgende Versuche wurden mit Originallösung bzw. vergleichbaren synthetisch hergestellten Lösungen durchgeführt:

1. Solare Eindunstung unter definierten sowie unter realen klimatischen Bedingungen zur Ermittlung des Endpunktes der Evaporation
2. Verdrängung der solar vorkonzentrierten Lösung aus den interkristallinen Hohlräumen der Bodenkörper der vorderen Eindunstungsbecken mittels einer spezifisch schwereren Lösung zur Reduzierung der Lithiumverluste durch Haftlauge
3. Ermittlung der Lösungsgleichgewichte des Systems $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Temperaturen von $>100\text{ }^\circ\text{C}$ zur Auslegung der technischen Eindampfung
4. Zweistufige technische Eindampfung der solar vorkonzentrierten Lösung zur Kristallisation von Bischofit in der ersten Stufe und Lithiumchlorid in der zweiten Stufe
5. Entborung der Lösung in verschiedenen Stadien der Konzentrierung zur Ermittlung der optimalen Bedingungen
6. Nachbehandlung der erhaltenen Kristallisate mittels Waschen und Umlösen

Basierend auf den Versuchsergebnissen erfolgten die Verfahrensentwicklung sowie die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für eine entsprechende Anlage. Die Produktionskapazität wurde auf ca. 1 t/h batterie-taugliches LiCl festgelegt.

Ergebnisse und Diskussion

Das bei der technischen Eindampfung der solar vorkonzentrierten Lösung kristallisierte LiCl konnte durch einen nachfolgenden Waschprozess bis zur technischen Qualität von 99 % gereinigt werden. Damit konnte im Rahmen der experimentellen Arbeiten die prinzipielle Machbarkeit der angedachten Prozessroute nachgewiesen werden. Batteriequalität ist durch ergänzende Reinigungsschritte erreichbar.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergab, dass eine nach dem Verfahren arbeitende Anlage bei einem Kapitaldienst von 50 % und einem Verkaufspreis von 7.500 €/t LiCl bereits nach ca. 3 Jahren refinanziert ist. Auch bei ungünstigen Randbedingungen muss die Wirtschaftlichkeit nicht infrage gestellt werden.

Darüber hinaus ist gegenüber dem konventionellen Verfahren sowohl der Verbrauch an Chemikalien als auch an Prozesswasser deutlich geringer. Aus der Einsparung an Fällungschemikalien resultieren gleichzeitig deutlich geringere Mengen an Fällungsrückständen. Der mit dem höheren Energiebedarf verbundene erhöhte Ausstoß an CO_2 kann durch eine Verwendung von regenerativen Energieträgern kompensiert werden.

Zur Sicherung der Rechte an den erhaltenen Ergebnissen erfolgten drei Patentanmeldungen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das im Rahmen des Forschungsvorhabens gewonnene und erweiterte Know-how bezüglich der direkten Gewinnung von Lithiumverbindungen aus wässrigen Lösungen wird bei der weltweiten Akquisition von Projekten mit vergleichbarer Aufgabenstellung einfließen. Darüber hinaus ist die Bekanntmachung der Ergebnisse auf Messen und Tagungen sowie durch Veröffentlichungen vorgesehen.

Fazit

Am Beispiel der am Salar de Salinas Grandes / Argentinien vorkommenden Natursole konnten für die ausgearbeitete neuartige Prozessroute zur Herstellung von Lithiumchlorid sowohl die technisch-ökonomische Machbarkeit als auch eine ressourcen- und umweltschonende Betriebsweise demonstriert werden. Eine Übertragung des gewählten Ansatzes auf andere lithiumchloridhaltige Natursolen ist möglich, setzt aber, wie bei jeder Prozessentwicklung, lösungs- und standortspezifische Untersuchungen sowie eine ausreichend hohe Startkonzentration an Lithium voraus.

„Man braucht in Südamerika keine große Erfindungsgabe.
Man steht eher vor dem Problem, das, was man in der Wirklichkeit vorfindet,
glaubhaft zu machen.“

Gabriel García Márquez

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	9
2	Technologische Zielstellung	11
2.1	Stand der Wissenschaft und Technik.....	11
2.2	Neuheit des Lösungsansatzes.....	13
3	Bearbeitungskonzept	15
3.1	Arbeitsstand nach Projektphase 1	15
3.2	Bearbeitungskonzept für Projektphase 2	16
4	Literatur- und Datenrecherche	17
5	Experimentelle Arbeiten	22
5.1	Versuchskonzeption	22
5.2	Versuche zur solaren Eindunstung	25
5.2.1	Durchführung der Versuche zur solaren Eindunstung.....	25
5.2.2	Auswertung der Versuche zur solaren Eindunstung	32
5.2.3	Schlussfolgerungen für die solare Eindunstung	36
5.3	Versuche zur technischen Eindampfung.....	37
5.3.1	Untersuchung der Lösungsgleichgewichte.....	37
5.3.1.1	Durchführung der Versuche zu den Lösungsgleichgewichten.....	37
5.3.1.2	Auswertung der Versuche zu den Lösungsgleichgewichten.....	39
5.3.2	Eindampfversuch im Technikumsmaßstab	41
5.3.2.1	Durchführung des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab.....	41
5.3.2.2	Auswertung des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab	43
5.3.3	Schlussfolgerungen für die technische Eindampfung.....	46
5.4	Versuche zur Nachbehandlung der Kristallisate.....	47
5.4.1	Durchführung der Versuche zur Nachbehandlung der Kristallisate	47
5.4.2	Auswertung der Versuche zur Nachbehandlung der Kristallisate.....	48
5.4.3	Schlussfolgerungen für die Nachbehandlung der Kristallisate.....	50
6	Verfahrensentwicklung (Process Design)	51
6.1	Aufgabenstellung und Herangehensweise.....	51
6.2	Festlegung der Designparameter.....	51
6.3	Prozessbeschreibung	52
6.4	Stoffströme und Verbrauchskennziffern.....	56
6.5	Investitions- und Betriebskostenschätzung.....	57
6.6	Kapitalfluss und Sensitivitätsanalyse	60
6.7	Verfahrensvergleich.....	61
7	Öffentlichkeitsarbeit	64
8	Fazit und Ausblick	65
9	Quellen	66

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verarbeitung der sulfatarmen Lösung aus dem Salar de Atacama / Chile	11
Abbildung 2: Herstellungsprozess von Li_2CO_3 nach dem Stand der Technik	12
Abbildung 3: Lösungsansatz zur Gewinnung von LiCl aus sulfatarmen Natursolen	14
Abbildung 4: Prinzipschema zur Herstellung von Li_2CO_3 aus dem gewonnenen LiCl	14
Abbildung 5: Gleichgewichtsdiagramm für das System $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25 °C [24]	17
Abbildung 6: Polythermes Gleichgewichtsdiagramm für das System $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; nach GARRETT [5]	19
Abbildung 7: Gleichgewichtsdiagramm für das System $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; nach GARRETT [5] und ergänzt durch Gleichgewichtsdaten bei Temperaturen von -10 °C, 0 °C, 20 °C, 35 °C, 50 °C, 60 °C und 75 °C [13; 14; 15; 16; 17; 18]	20
Abbildung 8: Gleichgewichtsdiagramm für das System $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ [5]	21
Abbildung 9: Schematische Darstellung der vorgesehenen Hauptverfahrensschritte zur Gewinnung von Lithiumchlorid einschließlich der in Phase 2 durchgeführten Versuche	22
Abbildung 10: Schematische und fotografische Darstellung Eindunstungswanne im Innenraum der Klimakammer; Technikum K-UTEC AG	25
Abbildung 11: Salar de Salinas Grandes / Arg. einschließlich Standort der Pilotanlage sowie Entnahmestelle der Originallösung; Satellitenbild ohne Maßstab [7; 8]	26
Abbildung 12: Schürfe im Bereich der Mina Daniela / Salar de Salinas Grandes zur Entnahme der Originallösung; Befüllen von Eindunstungsbecken 1 (4 m x 8 m x 1 m) am Standort der Pilotanlage im Bereich des Campamento „Esquina de Huancar“	28
Abbildung 13: Kristallisation, Ernte, Beprobung und Lagerung der resultierenden Salze	30
Abbildung 14: Eindunstungsbecken 6 (1,05 m x 1,50 m x 0,30 m); Umfüllen der aus der letzten Phase der Eindunstung resultierenden Lösung in Kanister (Bilder unten)	31
Abbildung 15: Ablauf und Massenbilanz des Versuches zur solaren Eindunstung am Standort Salar de Salinas Grandes / Arg.	32
Abbildung 16: Eindampfapparatur im Labormaßstab; Technikum K-UTEC AG	38
Abbildung 17: Gleichgewichtsdiagramm für das System $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach GARRETT et al. [5; 13; 14; 16]; ergänzt durch experimentell ermittelte Gleichgewichtsdaten im Temperaturbereich von 100 °C bis 140 °C (Mittelwerte)	40
Abbildung 18: Eindampfapparatur im Technikumsmaßstab (40 L); Technikum K-UTEC AG	41
Abbildung 19: Ablauf und Massenbilanz des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab	43
Abbildung 20: Vereinfachtes Grundfließbild des neuentwickelten Verfahrens zur Herstellung von batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.	53

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anzahl und Dimensionen der Eindunstungsbecken für den Versuch zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.....	27
Tabelle 2:	Abbruchkriterien für das Erreichen der jeweiligen Phasenenden beim Versuch zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.; abgeleitet aus den in Projektphase 1 erhaltenen Ergebnissen [3]	29
Tabelle 3:	Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des Versuches zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.....	34
Tabelle 4:	Zusammensetzung der Bodenkörper nach dem Versuch zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.; haftlaugenfrei gerechnet	35
Tabelle 5:	Startkonzentrationen zur Bestimmung der Isothermen des ternären Lösungssystems LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O	37
Tabelle 6:	Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab.....	44
Tabelle 7:	Zusammensetzung der Bodenkörper nach dem Eindampfversuch im Technikumsmaßstab; haftlaugenfrei gerechnet	44
Tabelle 8:	Zusammensetzung der Waschlösung vor und nach der Wäsche des aus der technischen Eindampfung resultierenden Bischofite	48
Tabelle 9:	Zusammensetzung des aus der technischen Eindampfung resultierenden Bischofite vor und nach der Wäsche; haftlaugenfrei gerechnet.....	49
Tabelle 10:	Zusammensetzung des LiCl vor und nach dem Aufbereitungsversuch nach Trocknung und unter Berücksichtigung der Haftlauge.....	50
Tabelle 11:	Hauptstoffströme des neuentwickelten Verfahrens zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.....	56
Tabelle 12:	Verbrauchskennziffern des neuentwickelten Verfahrens zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.	57
Tabelle 13:	Schätzung der Investitionskosten für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg. (Genauigkeit ±50 %).....	58
Tabelle 14:	Schätzung der Betriebskosten für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.....	59
Tabelle 15:	Schätzung der Betriebskosten für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg. unter Berücksichtigung der Herstellung von KCl und Borsäure als Nebenprodukte	59
Tabelle 16:	Szenarien der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.....	60
Tabelle 17:	Verbrauch an Chemikalien und Betriebsmitteln für die Herstellung von 1 t LiCl in Batteriequalität nach dem neuentwickelten und dem konventionellen Verfahren.....	62

Liste der verwendeten Salzminerale

Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Borsäure	H_3BO_3
Bortrioxid	B_2O_3
Brom	Br
Calciumchlorid	CaCl_2
Calciumhydrogencarbonat	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
Calciumhydroxid (Kalkmilch)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Calciumsulfat	CaSO_4
Calciumsulfat-Dihydrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Calciumsulfat-Zweidrittelhydrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$
Carnallit	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kaliumchlorid	KCl (MOP)
Kaliumsulfat	K_2SO_4 (SOP)
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3
Lithiumcarnallit	$\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Lithiumchlorid	LiCl
Lithiumchloridmonohydrat	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Lithiumsulfat	Li_2SO_4
Magnesiumchloridoctahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Magnesiumhydroxid	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Natriumcarbonat (Soda)	Na_2CO_3
Natriumchlorid	NaCl
Natriumsulfat	Na_2SO_4
Natronlauge	NaOH
Salzsäure	HCl
Tachydit	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

1 Zusammenfassung

Lithium und Lithiumverbindungen gehören zu den Produkten, bei denen weltweit ein stetig wachsender Bedarf zu erwarten 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 Natursolen bereits in gelöster Form vor. Die Gewinnung von Lithiumchlorid bzw. Lithiumsulfat (in Batteriequalität) ist dabei i. d. R. an die Herstellung von Lithiumcarbonat 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 Kalkmilch und Soda gefällt werden. In der Praxis ist dieser Herstellungsweg mit einer Laugenreinigung, u. a. durch Fällung von Magnesiumhydroxid und nachfolgend von Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat, nach vorheriger Laugenkonzentrierung verbunden.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines Verfahrens zur Gewinnung der leicht wasserlöslichen Lithiumsalze Lithiumchlorid bzw. Lithiumsulfat durch fraktionierte Kristallisation aus der Natursole, bei dem die bisher notwendigen energie- und rohstoffintensiven Aufbereitungsschritte eingespart werden können. Dazu muss die Lithiumkonzentration in der Lösung durch Wasserentzug in ausreichendem Maße angehoben werden, was in der Regel durch Solarevaporation erfolgt. Darüber hinaus sollten zur nahezu vollständigen Verwertung der wertstoffreichen und bis dato nur wenig genutzten Natursolen auch vermarktungsfähige Nebenprodukte gewonnen werden.

Die für die Entwicklung eines entsprechenden Verfahrens erforderlichen experimentellen Arbeiten wurden am Beispiel der am Salar de Salinas Grandes / Argentinien (Arg.) anstehenden lithiumchloridhaltigen Natursole durchgeführt. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag deshalb auf der Herstellung von Lithiumchlorid. Die Aufbereitung und Vermarktung der potentiellen Nebenprodukte ist Stand der Technik und wurde daher nicht betrachtet.

Basierend auf umfangreichen Labor- und Technikumsversuchen sowie unter Einbeziehung des Originalstandortes sollte zunächst die Machbarkeit des gewählten Ansatzes nachgewiesen werden. Die experimentellen Arbeiten bezogen sich auf die Hauptprozessschritte und begannen mit Untersuchungen zur solaren Eindunstung. Hierbei war es herauszufinden, inwieweit sich unter den gegebenen klimatischen Standortbedingungen die Lithiumkonzentration anheben lässt und wann der Endpunkt der solaren Eindunstung erreicht wird. Letzteres war für die Abschätzung des für die nachfolgende technische Eindampfung erforderlichen Energieaufwandes und damit für eine erste

orientierende Wirtschaftlichkeitsprüfung entscheidend. Für die Auslegung der technischen Eindampfung war insbesondere die Kenntnis der Lösungsgleichgewichte des ternären Systems $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von $>100\text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich, um das Lithiumchlorid mit einem möglichst geringen Anteil an Magnesiumchlorid kristallisieren zu können. Hierzu wurden umfangreiche Versuche durchgeführt. Das bei der technischen Eindampfung letztendlich erhaltene Lithiumchlorid konnte durch einen nachfolgenden Waschprozess bis zur technischen Qualität von 99 % aufgereinigt werden. Batteriequalität kann durch eine weitere Aufreinigung erreicht werden.

Basierend auf den Ergebnissen der experimentellen Arbeiten, in denen die technische Machbarkeit der angedachten Prozessroute nachgewiesen werden konnte, wurden die Designparameter abgeleitet und das Verfahren entwickelt. Die Produktionskapazität wurde auf 1 t/h batterietaugliches Lithiumchlorid festgelegt. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergab, dass eine nach dem Verfahren arbeitende Anlage bei einem Kapitaldienst von 50 % und einem Verkaufspreis von 7.500 €/t LiCl bereits nach knapp 3 Jahren refinanziert ist. Die Betrachtung verschiedener Szenarien zeigte, dass die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auch bei ungünstigen Randbedingungen nicht infrage gestellt werden muss.

Darüber hinaus ist gegenüber dem konventionellen Verfahren sowohl der Verbrauch an Chemikalien als auch an Prozesswasser deutlich geringer. Aus der Einsparung an Fällungschemikalien resultiert eine deutlich geringere Menge an Prozessrückständen, woraus sich sowohl ein geringerer Kostenaufwand für deren Beseitigung als auch eine geringere Umweltbelastung ergeben. Der höhere Verbrauch an thermischer Energie und Nutzkälte kann in ökonomisch sinnvollen Maßen durch regenerative Energiequellen abgedeckt werden. Dies ist bei der weiteren Projektentwicklung zu berücksichtigen.

Zusammenfassend konnten am Beispiel für die am Salar de Salinas Grandes vorkommende Natursole für die ausgearbeitete neuartige Prozessroute zur Herstellung von Lithiumchlorid sowohl die technisch-ökonomische Machbarkeit als auch eine ressourcenschonende Betriebsweise demonstriert werden. Eine Übertragung des gewählten Ansatzes auf andere lithiumchloridhaltige Natursolen ist möglich, setzt aber, wie bei jeder Prozessentwicklung, lösungs- und standort-spezifische Untersuchungen sowie eine ausreichend hohe Startkonzentration an Lithium voraus.

Das Forschungsvorhaben wurde in insgesamt zwei Projektphasen bearbeitet. Nachdem in der ersten Projektphase die prinzipielle Machbarkeit der formulierten Zielstellung nachgewiesen werden konnte, konzentrierten sich die Arbeiten der zweiten Projektphase auf die Ermittlung der Designparameter sowie die sich anschließende Verfahrensentwicklung.

2 Technologische Zielstellung

2.1 Stand der Wissenschaft und Technik

Prozesse zur Gewinnung von Lithiumsalzen aus Natursole existieren bereits. Nach dem Stand der Technik sind diese bei zu hohen Magnesiumgehalten jedoch an die Fällung großer Mengen von Magnesiumhydroxid und Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat gebunden.

Als Vergleichsbeispiel gegenüber dem zu entwickelnden Verfahrensweg soll nachfolgend der Gewinnungsprozess von Lithiumcarbonat 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.

Im Salar de Atacama wird sowohl eine sulfatreiche als auch eine sulfatarme Lösung gefördert. Beide Lösungen werden unterschiedlich verarbeitet. Die sulfatreiche Lösung wird nur für die Herstellung von Kaliumsulfat (SOP bzw. K_2SO_4) und Borsäure (H_3BO_3) genutzt; die Gewinnung von Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) erfolgt nicht. Basierend auf der sulfatarmen Lösung wird neben Kaliumchlorid (KCl) auch Lithiumcarbonat hergestellt.

Nach nachfolgend wird nur die Herstellung von Lithiumcarbonat aus sulfatarmer Lösung mit relevanter Lithiumkonzentration näher beschrieben, da sich die Arbeiten des Forschungsvorhabens auf diesen Lösungstyp konzentrierten. Die hierbei angewandten Prozessschritte sind in Abbildung 1 und Abbildung 2 schematisch dargestellt.

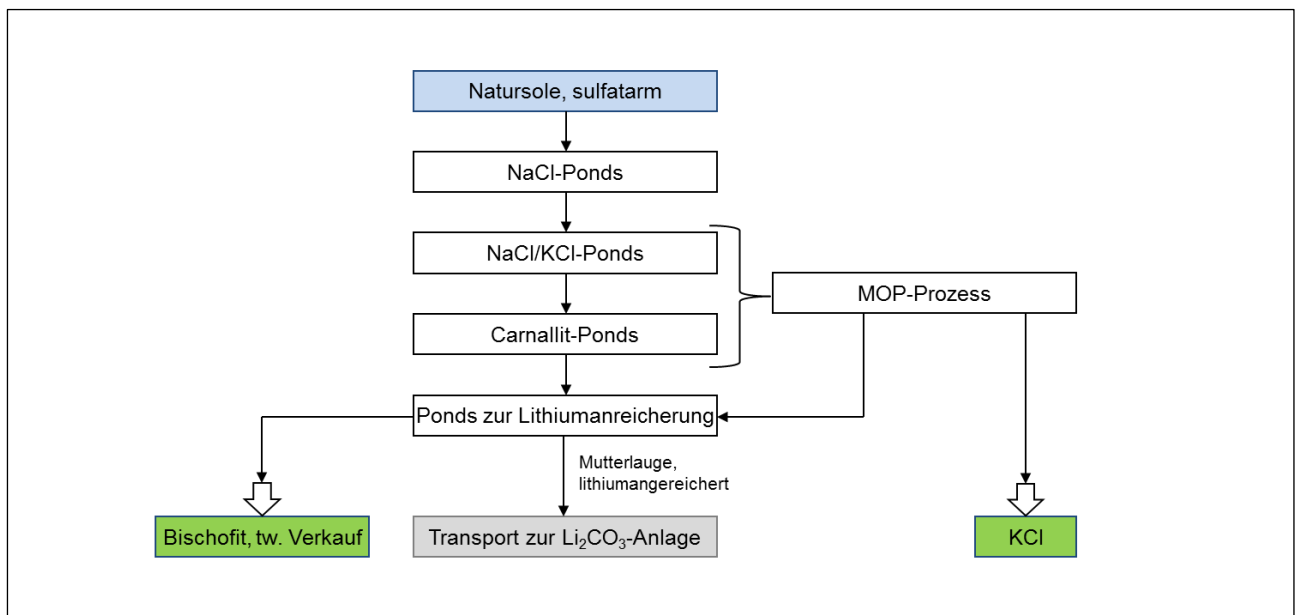


Abbildung 1: Verarbeitung der sulfatarmen Lösung aus dem Salar de Atacama / Chile

Für die Herstellung von ca. 60.000 t Li_2CO_3 müssen ca. 7,9 Mio. t/a sulfatarme Natursole aus dem Salar de Atacama gefördert und durch Solarevaporation aufkonzentriert werden. Hierbei werden zunächst Kaliumchlorid und teilweise auch Bischofit als Handelsprodukte gewonnen. Das ebenfalls sehr rein anfallende Natriumchlorid bleibt weitgehend ungenutzt.

Für die Verarbeitung der lithiumangereicherten Mutterlauge sind weitere Verfahrensschritte erforderlich, um das Li_2CO_3 durch Fällung mit Soda gewinnen zu können (siehe Abbildung 2).

Zunächst muss die Lösung durch die Anwendung von Selektivionaustauschern oder mittels Solventextraktion 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. Dies erfolgt durch Zugabe von Soda. Die Umwandlung von Li_2CO_3 in LiCl kann durch Auflösen mit Salzsäure und nachfolgender Verdampfungskristallisation erfolgen.

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.

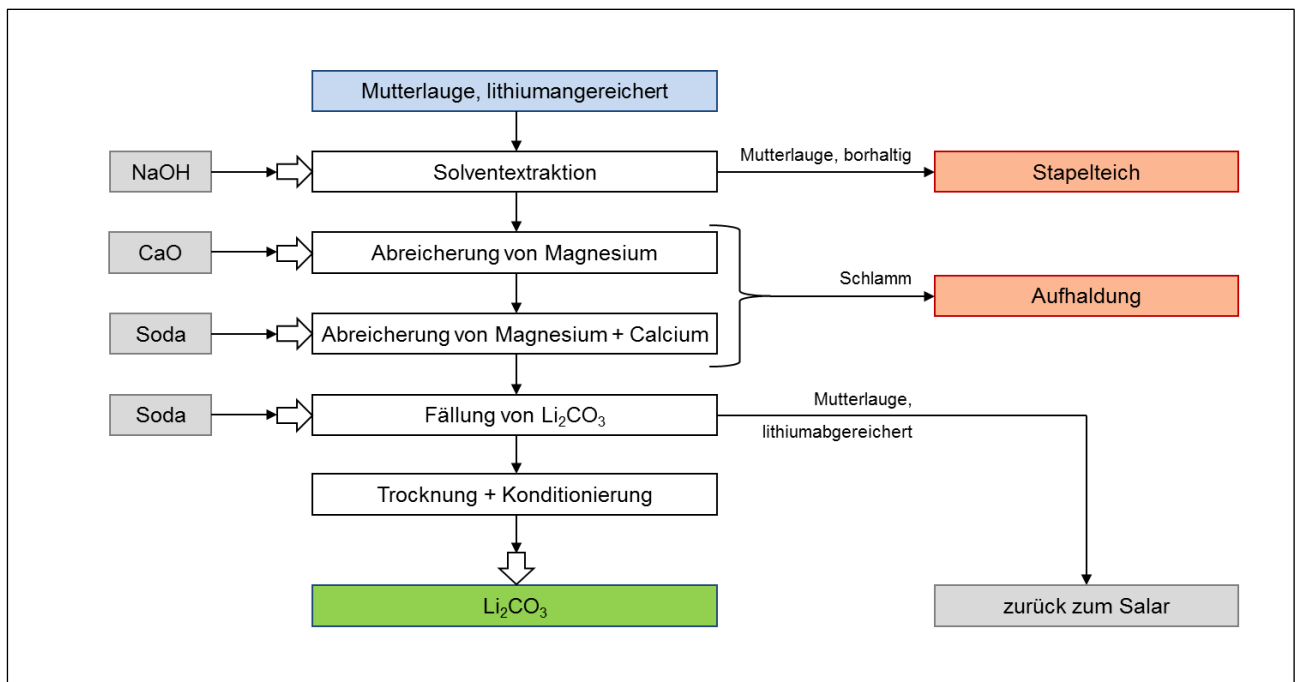


Abbildung 2: Herstellungsprozess von Li_2CO_3 nach dem Stand der Technik

2.2 Neuheit des Lösungsansatzes

In Abweichung zu den bei den Herstellern von Lithiumsalzen praktizierten Verfahren soll aus den Natursolen nicht Lithiumcarbonat sondern Lithiumchlorid bzw. Lithiumsulfat als Primärprodukt gewonnen werden. Der Kernprozess beinhaltet eine fraktionierte Kristallisation der Lithiumsalze unmittelbar aus den komplex zusammengesetzten Natursolen, deren Lithiumkonzentration zuvor durch Wasserentzug in ausreichendem Maße angehoben wurde.

Hierfür war es vorgesehen, bereits bekannte bzw. noch zu ermittelnde Löslichkeitsdaten der einzelnen Lösungskomponenten anzuwenden bzw. die Lösungsgleichgewichte dieser komplex zusammengesetzten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und Salinitäten zu nutzen. Zusätzlich sollten auch die Schmelzgleichgewichte der mit den Lösungskomponenten korrespondierenden Salzhydrate für eine eventuelle Nutzbarkeit berücksichtigt werden.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde insbesondere die am Salar de Salinas Grandes / Argentinien vorkommende lithiumchloridhaltige, sulfatarme Natursole betrachtet. Für die Aufbereitung solcher sulfatarmer Lösungen mit relevanten Lithiumkonzentrationen war folgendes Verarbeitungsprinzip vorgesehen:

Bei der Gewinnung von Lithiumchlorid aus sulfatarmen Natursolen (siehe Abbildung 3) ist die Lösung zunächst bis zur beginnenden Kristallisation von MgCl_2 solar einzudunsten. Dabei kristallisierende Mineralsalze werden entsprechend ihrer Kristallisationsfolge separiert. Im nachfolgenden Schritt wird durch Wasserentzug (wenn möglich solar) Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kristallisiert. 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, bei der die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation von LiCl aufkonzentriert wird. Danach wird die Verdampfung bei hoher Temperatur fortgesetzt, um LiCl zu kristallisieren. Die Temperatur ist so hoch zu wählen, dass die Kristallisation von Li-Carnallit sicher vermieden wird.

Eine optimierte fraktionierte Kristallisation von LiCl aus Salzhydratschmelzen kann ergänzend zur Erhöhung der Verfahrenseffizienz bzw. der Produktreinheit angewendet werden. Es ist bekannt, dass mehrfaches Aufschmelzen von Feststoffgemischen zu deren Separation bzw. zu deren Reinigung führt.

Die Umwandlung des gewonnenen LiCl in Lithiumcarbonat kann in vereinfachter Weise erfolgen. Der Verfahrensweg ist in Abbildung 4 dargestellt. Gegenüber dem aufwändigen Prozess der Laugereinigung ist lediglich die fraktionierte Kristallisation von Natriumchlorid aus einer im Kreislauf geführten Mutterlauge erforderlich, da sich diese Reaktionsprodukte sonst in der Lösung anreichern und das Zielprodukt Lithiumcarbonat verunreinigen würden.

Die in den Natursolen 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 auch vermarktungsfähige Nebenprodukte gewonnen werden. Durch diese nahezu vollständige Nutzung der Natursolen kann gleichzeitig die Wertschöpfung erhöht werden.

Kann die Aufgabenstellung gelöst somit ein entsprechendes Verfahren entwickelt werden, ist eine Übertragung des Ansatzes auf andere lithiumchloridhaltige Lösungen möglich. Eine wesentliche Voraussetzung für die ökonomische Machbarkeit ist eine ausreichend hohe Lithiumkonzentration, die in einem für gegenwärtig praktizierte Prozesse üblichen Bereich liegen sollte.

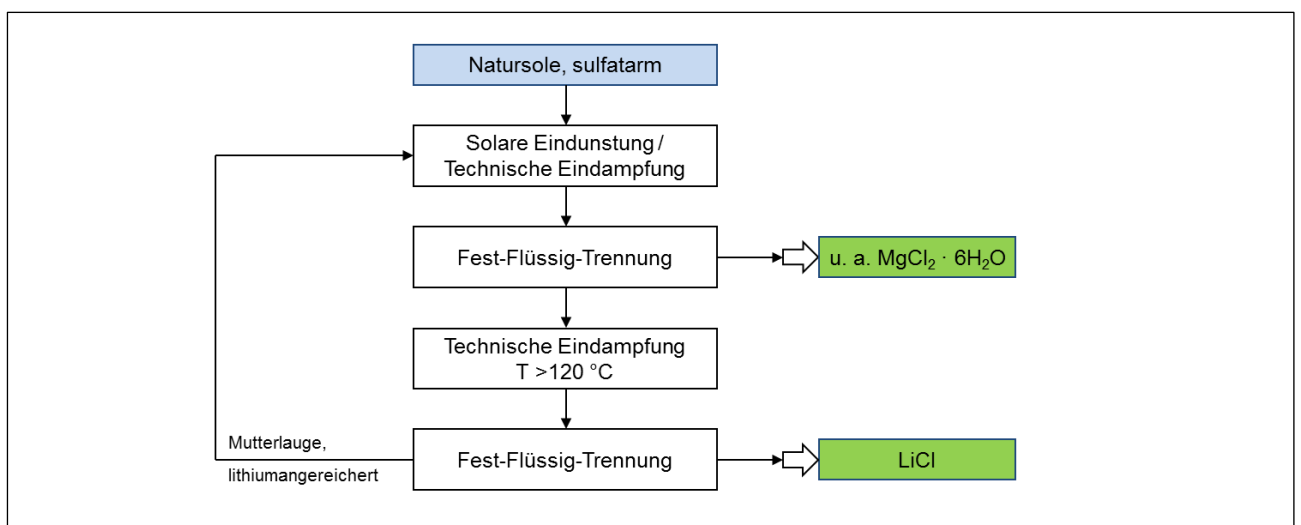


Abbildung 3: Lösungsansatz zur Gewinnung von LiCl aus sulfatarmen Natursolen

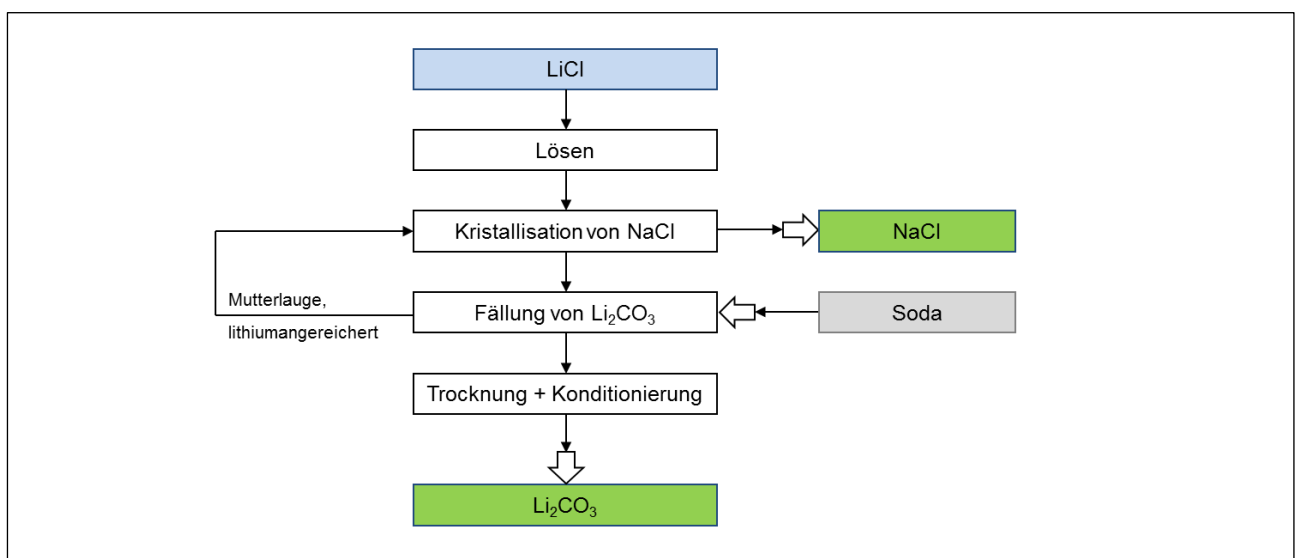


Abbildung 4: Prinzipschema zur Herstellung von Li₂CO₃ aus dem gewonnenen LiCl

3 Bearbeitungskonzept

3.1 Arbeitsstand nach Projektphase 1

Im Rahmen der ersten Projektphase wurden unter Verwendung künstlich hergestellter Testlösungen und Salzgemische sowie einer Originallösung aus dem Salar de Salinas Grandes / Argentinien insgesamt folgende Labor- und Technikumsversuche durchgeführt [3]:

- Eindunstungsversuche
- Dampfdruckbestimmung
- Untersuchung zu den Lösungsgleichgewichten
- Eindampfversuche
- Schmelzpunktbestimmung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf den lithiumchloridhaltigen Lösungen. Basierend auf den dabei erhaltenen Ergebnissen konnte die prinzipielle Machbarkeit des Vorhabens nachgewiesen werden. Folgende Schlussfolgerungen wurden abgeleitet [2; 3]:

1. Die solare Eindunstung ist als technischer Prozess zur Anwendung an den untersuchten Lösungssystemen beherrschbar.
2. Unsicherheiten ergaben sich bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdaten hochkonzentrierter Lösungsgemische mit LiCl bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, deren Kenntnis für die Auslegung der weiteren technischen Eindampfung relevant ist. Weder die Dichtebestimmung noch die Probenahme konnten mit Standardmethoden durchgeführt werden.
3. Obwohl im technischen Verdampfungsprozess noch kein reines LiCl gewonnen werden konnte, wurde der Lösungsansatz aus folgenden Gründen insgesamt als machbar eingeschätzt:
 - A) Es ist sehr wahrscheinlich, dass $MgCl_2$ und ggf. auch andere Salze, wie NaCl oder KCl, die in geringer Konzentration im LiCl enthalten sind, durch die in der Kaliindustrie üblichen Reinigungsmaßnahmen (Deckprozess, Umkristallisation) selektiv entfernt werden können.
 - B) Vielversprechend ist in diesem Zusammenhang das Prinzip der Kolonnenkristallisation.
 - C) Selbst für den Fall, dass LiCl nicht vollständig frei von $MgCl_2$ gewonnen werden kann, ist gegenüber dem Stand der Technik zumindest eine deutliche Einsparung an Chemikalien (z. B. Branntkalk) zur chemischen Entfernung von $MgCl_2$ als $Mg(OH)_2$ erreichbar.
4. Ein abschließendes Ergebnis zum Zonenschmelzen bzw. zur Kolonnenkristallisation konnte nicht erzielt werden.
5. Mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und der Titrationsmethode lässt sich der Gehalt an Lithium in hochkonzentrierten Lösungen schnell und präzise ermitteln.

3.2 Bearbeitungskonzept für Projektphase 2

Der Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit des Vorhabens wurde in der ersten Projektphase erbracht. In der zweiten Projektphase lag der Schwerpunkt insbesondere auf der Entwicklung des Verfahrens zur ressourceneffizienten Gewinnung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen. Die Bearbeitung orientierte sich an den bisher erreichten Ergebnissen sowie am ursprünglich für das Gesamtvorhaben aufgestellten Arbeitsplan [2]. Im Vordergrund stand nun die Ermittlung der Designparameter für alle relevanten Gewinnungs- und Aufbereitungsschritte. Für die weiterführenden Labor- und Technikversuche ergaben sich deshalb folgende Aufgabenstellungen:

- Durchführung weiterer Versuche zur solaren Eindunstung unter Einbeziehung eines Originalstandortes, um auf diese Weise die reale Evaporation abbilden und die Erreichbarkeit der Zielstellung belegen zu können. Um das Risiko eines Scheiterns dieser Versuche zu minimieren, war vorab in einer Klimakammer unter definierten klimatischen Bedingungen der Endpunkt der solaren Eindunstung zu ermitteln und darauf aufbauend der Energiebedarf für die weitere technische Eindampfung abzuschätzen. Anhand dieser Ergebnisse war über die Fortführung des Vorhabens zu entscheiden.
- Schaffung einer besseren Datenlage für die Lösungsgleichgewichte des ternären Systems $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Temperaturen von $>100\text{ °C}$. Dies ist für die Auslegung der weiteren technischen Eindampfung relevant. In Bezug auf die Versuchsdurchführung waren die Methoden zur Bestimmung der Dichte sowie zur Beprobung zu optimieren.
- Ermittlung und Erprobung einer geeigneten Methode zur Reinigung des bei der technischen Eindampfung erhaltenen LiCl .

Aus der Gesamtheit der im Labor, im Technikum sowie an einem Originalstandort durchgeführten Versuche waren die verfahrenstechnischen Grundlagen zur Herstellung von Lithiumverbindungen abzuleiten und darauf aufbauend ein entsprechendes Verfahren auszuarbeiten. Dies war anschließend hinsichtlich seiner Wirtschaftlichkeit zu bewerten und mit einem konventionellen Verfahren bezüglich seines Ressourcenbedarfs zu vergleichen.

Bedingt durch die Einbeziehung des argentinischen Salars de Salinas Grandes, an dessen lithiumchloridhaltiger Natursole beispielhaft alle prozessrelevanten Verfahrensschritte experimentell erprobt wurden, lag auch in Projektphase 2 der Schwerpunkt der Arbeit auf der Gewinnung von technischem bzw. batterietauglichem LiCl .

4 Literatur- und Datenrecherche

Der Schwerpunkt der in Projektphase 2 durchgeführten Literatur- und Datenrecherche lag auf den Löslichkeitsdaten lithiumchloridhaltiger Systeme, um für die Ermittlung der Designparameter für den Aufbereitungsprozess am Beispiel von Salinas Grandes eine Datenbasis zu schaffen.

Die Aufbereitung von Natursolen zu Gewinnung von Lithiumchlorid und Nebenprodukten beginnt mit dem Prozessschritt der mehrstufigen solaren Eindunstung. Daraus resultiert eine konzentrierte Lösung, die neben LiCl und MgCl₂ auch NaCl, KCl, CaSO₄, CaCl₂ und B₂O₃ enthält. Die Komponenten NaCl, KCl und CaSO₄ liegen in dieser Lösung gesättigt, aber in geringer Konzentration vor, so dass sie zwar zur Verunreinigung des zu kristallisierenden Lithiumchlorids führen, die Lösungsgleichgewichte jedoch nur unwesentlich beeinflussen. Das enthaltene Bor soll noch vor der technischen Eindampfung aus der Lösung entfernt werden und liegt danach ebenfalls in so geringer Konzentration vor, dass die Lösungsgleichgewichte dadurch nicht wesentlich beeinflusst werden.

Anders verhält es sich mit dem CaCl₂, welches während der solaren Eindunstung analog zum LiCl und MgCl₂ stets weiter angereichert wird und ab einem gewissen Verhältnis von CaCl₂ zu MgCl₂ in der Startlösung bei der Betrachtung der Lösungsgleichgewichte nicht mehr vernachlässigt werden kann. Ein Beispiel für den Einfluss der Konzentration des CaCl₂ auf die Löslichkeit von MgCl₂ ist in Abbildung 5 gegeben. Hier wird das Gleichgewichtsdiagramm des quarternäre Lösungssystems LiCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O für eine Temperatur von 25 °C beschrieben [23].

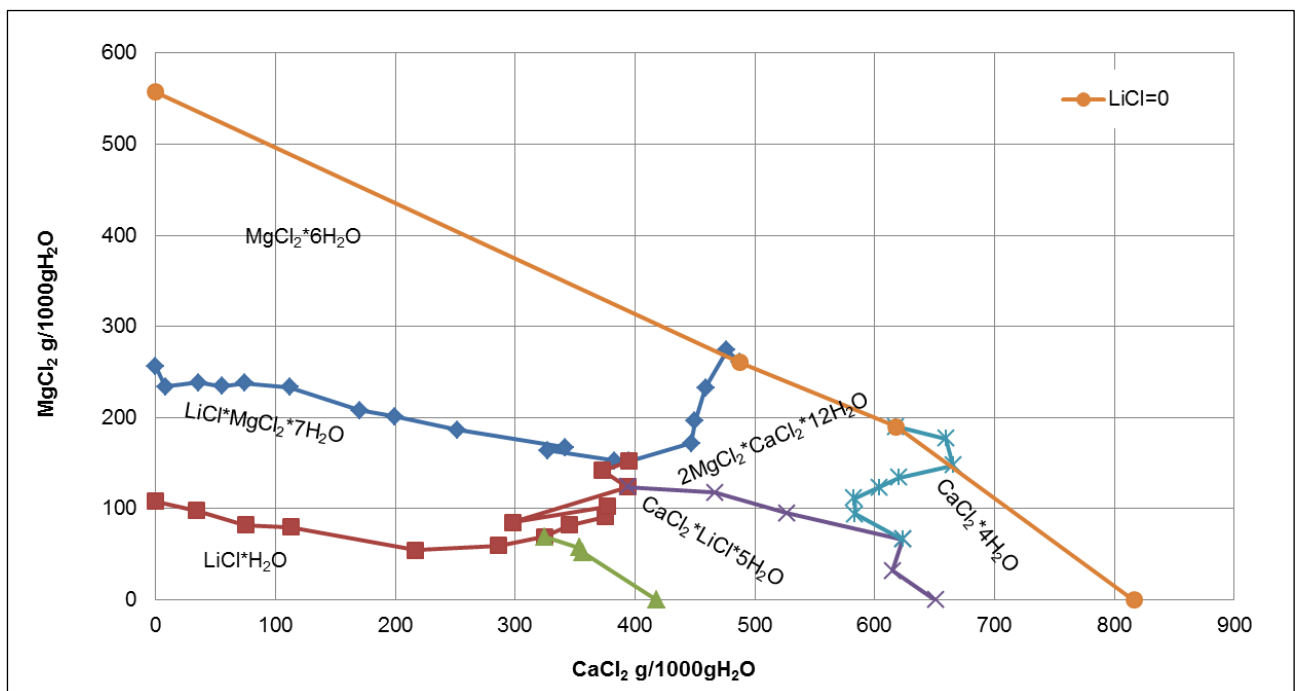


Abbildung 5: Gleichgewichtsdiagramm für das System LiCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O bei 25 °C [23]

Da die verfügbare Information für dieses Lösungssystem für die Auslegung der technischen Eindampfung nicht ausreichend ist und die Durchführung umfangreicher Versuche im Rahmen des Projektes nicht vorgesehen war, musste an dieser Stelle eine Näherung eingeführt werden. Zu diesem Zweck wurden die Gleichgewichtskonzentrationen von LiCl und MgCl₂ als lineare Funktionen von der Temperatur und der Konzentration von CaCl₂ angesehen. Die Faktoren für die Berechnung der Funktionswerte wurden aus den in der Literatur für die Systeme LiCl-MgCl₂-H₂O und MgCl₂-CaCl₂-H₂O bei jeweils verschiedenen Temperaturen angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen und unter Verwendung der für das System LiCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O für 25 °C vorliegenden Daten sowie der im Rahmen dieses Vorhabens experimentell erhaltenen Ergebnisse berechnet.

Die Basis für die Versuche zur technischen Eindampfung bildete das Löslichkeitsdiagramm für das ternäre Lösungssystem LiCl-MgCl₂-H₂O. Inwieweit das in den Lösungen noch enthaltene CaCl₂ tatsächlich kristallisiert und damit zur Verunreinigung des Produktes führt, sollte im Rahmen der im Technikumsmaßstab durchgeführten Versuche herausgefunden werden.

In Bezug auf das System LiCl-MgCl₂-H₂O lag der Schwerpunkt der Literatur- und Datenrecherche insbesondere auf den Gleichgewichtskonzentrationen im Temperaturbereich von >100 °C. Diese Informationen sind für die Kristallisation von LiCl aus der konzentrierten Lösung mittels technischer Verdampfung relevant und müssen für die Auslegung dieses Prozessschrittes bekannt sein.

Bereits im Rahmen der ersten Projektphase [3] wurden Daten zu den entsprechenden Lösungsgleichgewichten im genannten Temperaturbereich durch Laborversuche ermittelt. Daraus ging hervor, dass durch die technische Eindampfung eine Disproportionierung beider Komponenten erreicht werden kann. Gesicherte Aussagen bezüglich der Temperaturabhängigkeit konnten jedoch nicht abgeleitet werden. Zur Verbesserung der Datenlage und der darauf aufbauenden Ermittlung der Designparameter waren daher für die Projektphase 2 weiterführende Versuche vorgesehen. Die Grundlage für deren Planung bildete eine umfassende Datenrecherche bezüglich aller bekannten und verfügbaren Löslichkeitsdaten zum System LiCl-MgCl₂-H₂O, welche in das nach GARRETT [5] erstellte Löslichkeitsdiagramm eingefügt wurden. Letzteres ist in Abbildung 6 grafisch dargestellt.

Aus dem nach GARRETT [5] dargestellten Löslichkeitsdiagramm wird der stabile Existenzbereich von Lithiumcarnallit (LiCl·MgCl₂·7H₂O) ersichtlich. Dieser erstreckt sich im Wesentlichen über den Temperaturbereich von 0 °C bis 70 °C und erreicht lediglich bei hohen Konzentrationen an Magnesiumchlorid auch die 102 °C-Isotherme. In das Kristallisationsfeld von wasserfreiem Lithiumchlorid gelangt man erst bei Temperaturen von >100 °C.

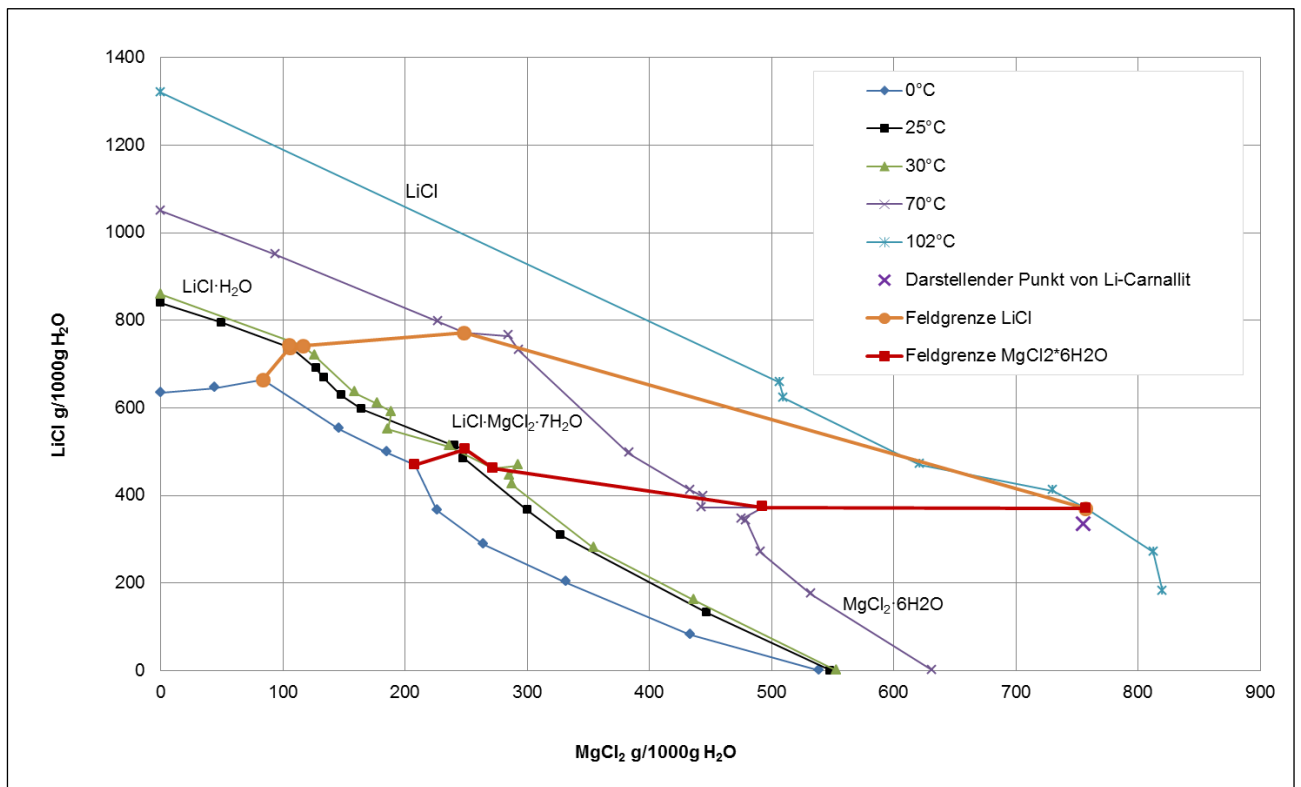


Abbildung 6: Polythermes Gleichgewichtsdiagramm für das System LiCl-MgCl₂-H₂O; nach GARRETT [5]

Im Rahmen der Literatur- und Datenrecherche konnten weitere Gleichgewichtsdaten für die Temperaturen von -10 °C, 0 °C, 20 °C, 35 °C, 50 °C, 60 °C und 75 °C gefunden sowie der Existenzbereich von Lithiumcarnallit weiter eingegrenzt werden.

Bezüglich der 75 °C-Isotherme standen zwei Literaturstellen zur Verfügung. Die Werte von YAHONG et al. [13] decken die Kristallisationsfelder ausgehend von Lithiumchloridmonohydrat (LiCl·H₂O) über Lithiumcarnallit bis zum Bischofit ab, während durch VAISFELD und SHEVCHUK [15] jeweils die Punkte an den Feldgrenzen von Lithiumchloridmonohydrat zu Lithiumcarnallit und von Lithiumcarnallit zu Bischofit beschrieben werden.

Für die bei BRENDLER und VOIGT [18] angegebenen Daten zur 155 °C-Isotherme sind nur die Koeffizienten angegeben, die zur Anwendung eines Modells führen und wurden daher von aus der Betrachtung ausgeschlossenen. Alle anderen recherchierten Werte wurden als Isothermen in das bestehende Löslichkeitsdiagramm eingetragen (siehe Abbildung 7). Daraus geht hervor, dass die Isothermen für 35 °C, 60 °C und 75 °C stark schwanken und teilweise unter den Isothermen niedrigerer Temperaturen liegen. Deshalb wird in den nachfolgenden Betrachtungen auf deren Darstellung und die weitere Verwendung verzichtet.

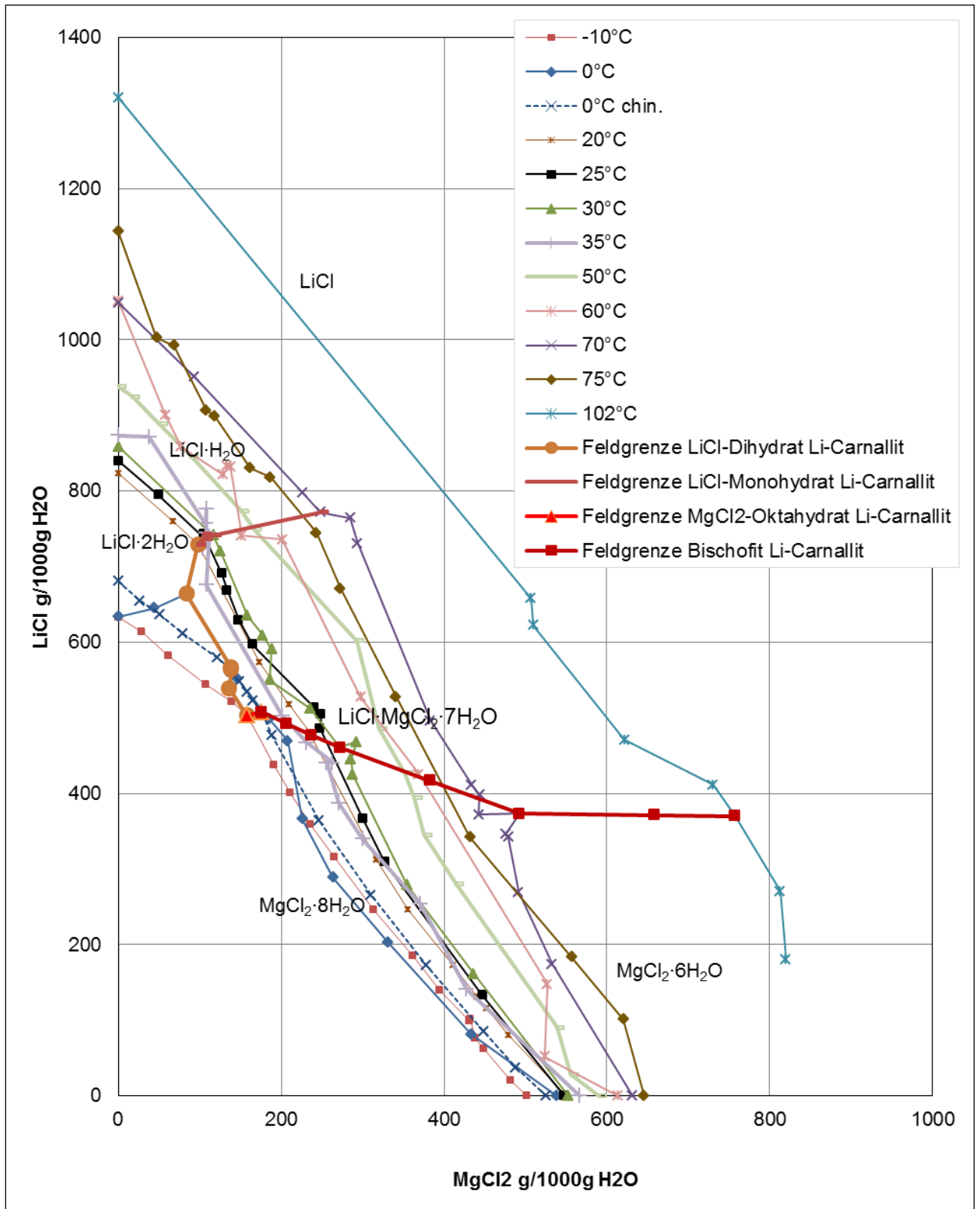


Abbildung 7: Gleichgewichtsdiagramm für das System LiCl-MgCl₂-H₂O; nach GARRETT [5] und ergänzt durch Gleichgewichtsdaten bei Temperaturen von -10 °C, 0 °C, 20 °C, 35 °C, 50 °C, 60 °C und 75 °C [12; 13; 14; 15; 16; 17]

Auch nach der umfangreichen Daten- und Literaturrecherche blieben die Löslichkeitsdaten im Temperaturbereich von $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur unzureichend beschrieben und beschränkten sich auf die $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Isotherme. Da für eine optimale Auslegung der technischen Verdampfung hierzu jedoch detailliertere Informationen erforderlich sind, wurden im Rahmen dieser Projektphase Löslichkeitsdaten für den Temperaturbereich von $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Labormaßstab ermittelt und mit diesen Werten das bestehende Löslichkeitsdiagramm entsprechend ergänzt. Die Vorgehensweise sowie die Ergebnisse sind in Kapitel 5.3.1 beschrieben.

Die Gleichgewichtsdaten für die binären Systeme $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ basieren auf den im Handbuch des Chemikers [20] hierzu gemachten Angaben. Da für die sich experimentell eingestellten Temperaturen keine expliziten Daten vorlagen, wurden diese anhand der vorhandenen Datensätze linear interpoliert.

Die experimentell ermittelten Messwerte für die Abhängigkeit der Löslichkeit von LiCl von der Temperatur und dem MgCl_2 -Gehalt im Temperaturbereich von $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden durch Anwendung einer PITZER-Modellrechnung auf Plausibilität überprüft.

Darüber hinaus waren sowohl für die Versuchsdurchführung als auch für die Prozessentwicklung die Hydratphasen von Lithiumchlorid zu berücksichtigen. Diese sind in Abhängigkeit von der Temperatur für das binäre System $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ in Abbildung 8 dargestellt.

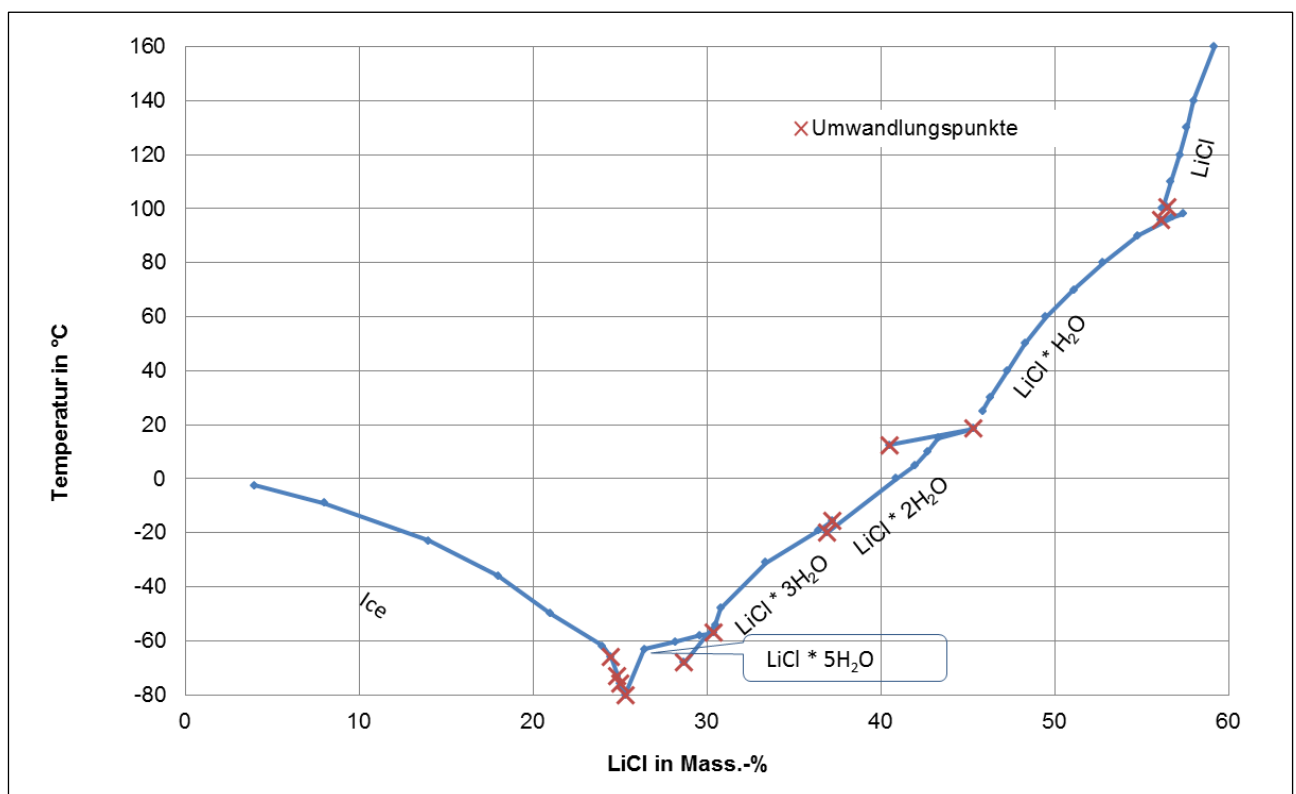


Abbildung 8: Gleichgewichtsdiagramm für das System $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ [5]

5 Experimentelle Arbeiten

5.1 Versuchskonzeption

Auch in der Projektphase 2 orientierte sich die Planung und Abfolge der durchzuführenden Labor- und Technikumsversuche an den Verfahrensschritten, die für den zu entwickelnden Prozess zur ressourceneffizienten Gewinnung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen angedacht waren. Basierend auf der Darstellung in Abbildung 9 wird nachfolgend die Abfolge der Hauptverfahrensschritte beispielhaft für die Herstellung von Lithiumchlorid im Zusammenhang mit den hierfür jeweils durchgeführten Labor- und Technikumsversuchen kurz charakterisiert. Eine Beschreibung der Versuchsdurchführung sowie der erhaltenen Versuchsergebnisse erfolgt in den Kapiteln 5.2 bis 5.4.

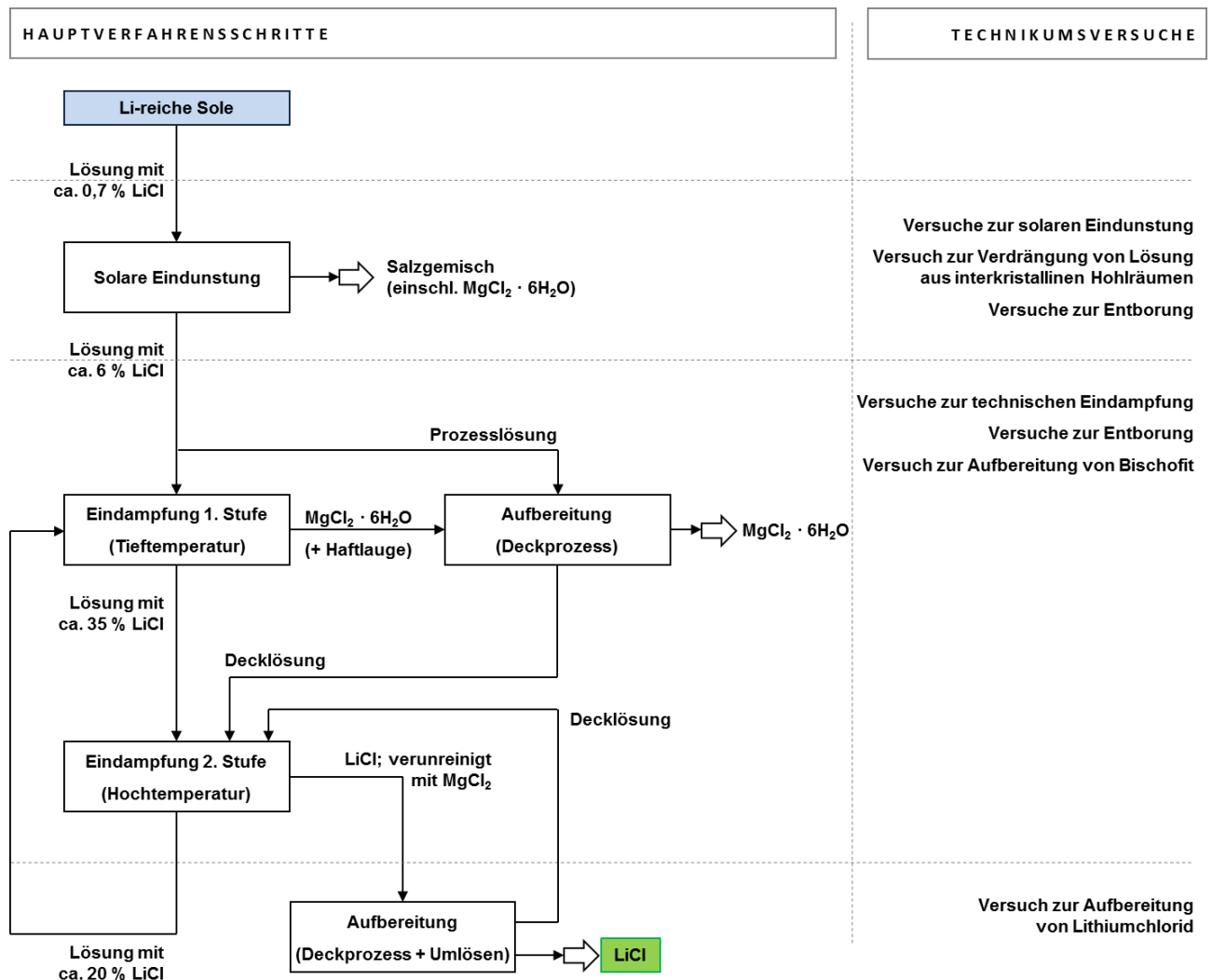


Abbildung 9: Schematische Darstellung der vorgesehenen Hauptverfahrensschritte zur Gewinnung von Lithiumchlorid einschließlich der in Phase 2 durchgeführten Versuche

Die Aufbereitung der Natursolen zur Herstellung von Lithiumchlorid und Nebenprodukten beginnt mit dem Entzug von Wasser. Da Salzseen in ariden Gebieten vorkommen, werden hierfür zunächst die an diesen Standorten herrschenden Klimabedingungen genutzt, mit dem Ziel, die Lösungen in diesem ersten Verfahrensschritt so weit wie möglich aufzukonzentrieren. Diese sogenannte solare Eindunstung ist zumeist mehrstufig und erfolgt in Eindunstungsbecken bzw. Solarponds. Die Auslegung dieser Solarponds ist von verschiedenen Randbedingungen, wie der Zusammensetzung der Lösung, 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.

Bereits in der ersten Projektphase wurde in einer Modellanlage das Eindunstungsverhalten verschiedener Testlösungen untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollten in der hier bearbeiteten zweiten Projektphase an einem Originalstandort mit Originallösung unter realen klimatischen Bedingungen sowie unter Verwendung größerer Massenströme überprüft werden. Um das Risiko des Scheiterns dieser Versuche zu minimieren, wurden vorab in einer Klimakammer, in der die klimatischen Bedingungen den realen Gegebenheiten weitgehend angenähert nachgebildet werden können, Vorversuche durchgeführt. Ein Ziel dieser Versuche war es, für die Originallösung den Endpunkt der solaren Eindunstung zu ermitteln und anhand des abgeschätzten Energieaufwandes, der für die weitere technische Eindampfung erforderlich ist, über die Fortführung des Vorhabens zu entscheiden. Basierend auf den am Originalstandort durchgeführten Versuchen war anschließend zu überprüfen, inwieweit sich die dort erhaltenen Ergebnisse in der Klimakammer tatsächlich nachbilden lassen. Die Durchführung der Eindunstungsversuche sowie die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 5.2 detailliert beschrieben.

Nachdem das jeweilige Phasenende der solaren Eindunstung erreicht ist, werden die Solarponds entleert. Hierzu wird zunächst die konzentrierte Lösung abgepumpt bzw. über Schwerkraft aus den Becken abgeleitet und anschließend das Kristallisat mittels kontinuierlich arbeitender Erntemaschinen geerntet. Wird das Kristallisat (bspw. NaCl) für die weitere Verarbeitung nicht mehr benötigt, kann es alternativ zu Aufhaldung auch im Becken belassen werden.

Die aus der mehrstufigen solaren Eindunstung jeweils 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. Ist aufgrund der Zusammensetzung eine Aufbereitung der Kristallisate zu vermarktungsfähigen Produkten (z. B. KCl) wirtschaftlich sinnvoll, erfolgt diese nach der Abtrennung von der konzentrierten Lösung nach dem Stand der Technik. Aus diesem

Grund wurden die aus den Versuchen zur solaren Eindunstung resultierenden Kristallisate zwar chemisch analysiert, nicht jedoch bezüglich ihrer Weiterverarbeitung experimentell untersucht.

Aus der letzten Phase der solaren Eindunstung resultiert eine an LiCl und MgCl₂ angereicherte Lösung. Die Separation beider Salze soll über eine zweistufige technische Eindampfung erfolgen, wobei in der ersten Stufe bei tiefen Temperaturen das MgCl₂ als Bischofit kristallisiert. Dies erfolgt bis kurz vor Einsetzen der Kristallisation von Lithiumcarnallit (LiCl·MgCl₂·7H₂O). Nach der Abtrennung des Kristallisates wird die verbleibende Lösung bei Temperaturen von >100 °C bis hin zur Kristallisation von Lithiumchlorid weiter technisch eingedampft. Für die Auslegung dieses Prozessschrittes ist insbesondere die Kenntnis der Lösungsgleichgewichte des ternären Systems LiCl-MgCl₂-H₂O im Temperaturbereich von >100 °C erforderlich. Aufgrund der bis dato nur unzureichend vorliegenden Informationen, waren zur Verbesserung der Datenlage und der damit verbundenen Schaffung einer größeren Sicherheit zunächst umfangreiche Laborversuche vorgesehen. Aufbauend auf den dabei erhaltenen Ergebnissen konnten anschließend die Technikumsversuche geplant und durchgeführt werden. Alle Versuche zur technischen Eindampfung sind im Kapitel 5.3 beschrieben und diskutiert.

Der im Rahmen der technischen Eindampfung kristallisierte Bischofit enthält über die Haftlauge Lithiumchlorid und unter Umständen auch kristallinen Lithiumcarnallit, insbesondere beim Vorliegen von CaCl₂ als zusätzlicher Lösungskomponente. Durch eine Wäsche des Bischofits im sogenannten Deckprozess soll das Lithium zurückgewonnen und dem Prozess wieder zugeführt werden. Als Waschlösung ist eine aus der solaren Eindunstung resultierende Lösung vorgesehen.

Das aus der technischen Eindampfung resultierende Lithiumchlorid ist wegen der anhaftenden Mutterlauge mit MgCl₂ verunreinigt und enthält in geringen Konzentrationen auch KCl, NaCl und B₂O₃. Um die angestrebte Reinheit von 99 % zu erreichen, war eine zweistufige Wäsche (Deckprozess) im Gegenstromprinzip, gefolgt von einer anschließenden Umkristallisation vorgesehen. Diese Vorgehensweise wurde gegenüber der ursprünglich angedachten Anwendung der Kolonnenkristallisation (siehe auch [2; 3]) für die Zielstellung als hinreichend und kostengünstiger eingeschätzt. Zur Reduzierung der Verluste an Lithium, sollen die bei der gewählten Methode zur Aufreinigung von Lithiumchlorid anfallenden Lösungen an geeigneter Stelle in den Prozess zurückgeführt werden.

Die zur Nachbehandlung der Kristallisate durchgeführten Versuche sind in Kapitel 5.4 beschrieben.

Da für die Untersuchung des Evaporationsprozesses unter realen klimatischen Bedingungen der Salar de Salinas Grandes in Argentinien als Standort ausgewählt wurde, orientierte sich die Planung und Durchführung aller Labor- und Technikumsversuche an den dort gegebenen Standortbedingungen.

5.2 Versuche zur solaren Eindunstung

5.2.1 Durchführung der Versuche zur solaren Eindunstung

Vor der Durchführung der Eindunstungsversuche an einem Originalstandort war der Nachweis zu erbringen, dass die solare Eindunstung ausreichend weit betrieben werden kann, so dass die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht vornherein durch einen zu hohen Energieaufwand für die nachfolgende technische Eindampfung infrage gestellt werden muss.

Der sogenannte Vorversuch wurde in einer eigens für das Vorhaben angeschafften und modifizierten Klimakammer im Technikum der K-UTEC AG durchgeführt. In dieser können im Gegensatz zur bisher verwendeten Modellanlage zusätzlich zur Einstrahlung und Windeinwirkung auch die Lufttemperatur sowie die Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit von der Zeit simuliert werden. Die Abbildung 10 gibt einen Einblick in den Innenausbau des Prüfraums.

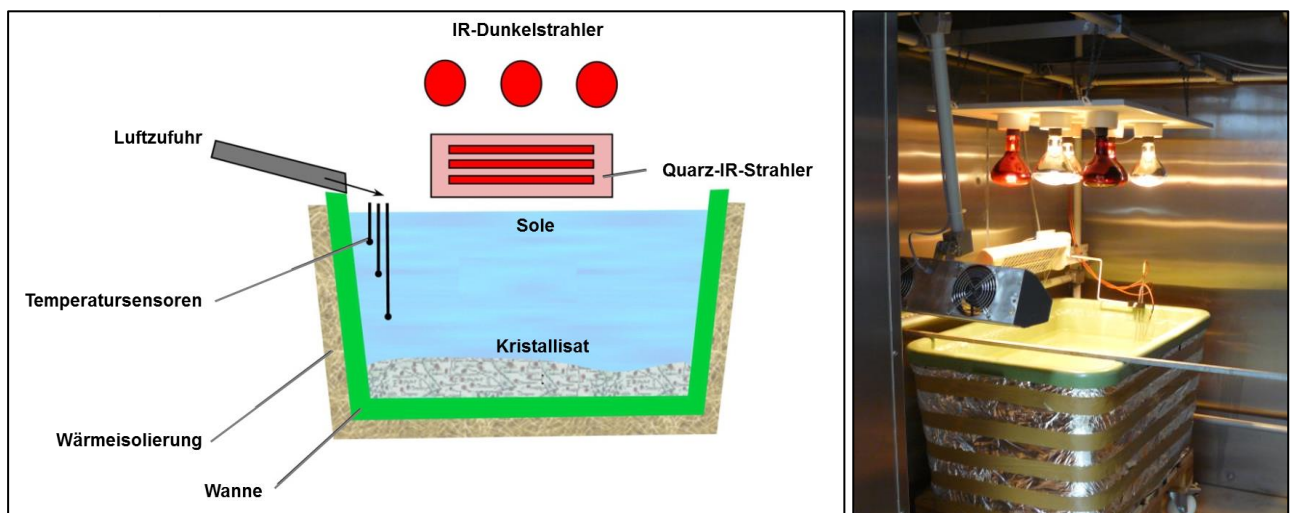


Abbildung 10: Schematische und fotografische Darstellung Eindunstungswanne im Innenraum der Klimakammer; Technikum K-UTEC AG

Da das Eindunstungsverhalten unter möglichst standortnahen Bedingungen nachgebildet werden sollte, wurden die in der Klimakammer einzustellenden Randbedingungen anhand langjähriger Klimadaten [8 bis 11] aus der näheren Umgebung des ausgewählten Salars de Salinas Grandes / Argentinien abgeleitet bzw. festgelegt. Die Versuche wurden sowohl im Winterbetrieb (Juli) als auch im Sommerbetrieb (Februar)¹⁾ gefahren.

1) Jahreszeiten der südlichen Hemisphäre:
Frühling: Sep, Okt, Nov | Sommer: Dez, Jan, Feb | Herbst: Mrz, Apr, Mai | Winter: Jun, Jul, Aug
Sommerhalbjahr: Sep bis Feb | Winterhalbjahr: Mrz bis Aug

Als Testmedium wurde eine synthetisch hergestellte Lösung verwendet, deren Zusammensetzung dem in Projektphase 1 [3] erreichten Eindunstungsgrad (Phase V) der Originallösung vom Salar de Salinas Grandes entsprach. Die Versuche wurden jeweils bis zu dem Punkt durchgeführt, an dem keine signifikante Änderung des Solezustandes (Dichte, pH-Wert, Solestand) mehr festgestellt werden konnte.

Anhand des auf diese Weise ermittelten Endpunktes der solaren Eindunstung wurde für das angestrebte Verfahren eine vorläufige Massen- und Energiebilanz erstellt und mit den für ein konventionelles Verfahren berechneten Energieumsätzen verglichen. Dabei ergab sich, dass für das zu entwickelnde Verfahren ein geringerer Verbrauch sowohl an Energie als auch an Chemikalien erzielt werden kann [4;].

Basierend auf diesem Ergebnis wurden die Versuche zur solaren Eindunstung am Salar de Salinas Grandes in Argentinien fortgeführt. Dieser liegt in einem abgelegenen Hochtal der Zentralanden in einer Höhe von etwa 3.410 m N.N. und befindet sich damit in der als Puna (Hochwüste) bezeichneten Vegetationshöhenstufe der Anden (siehe Abbildung 11).

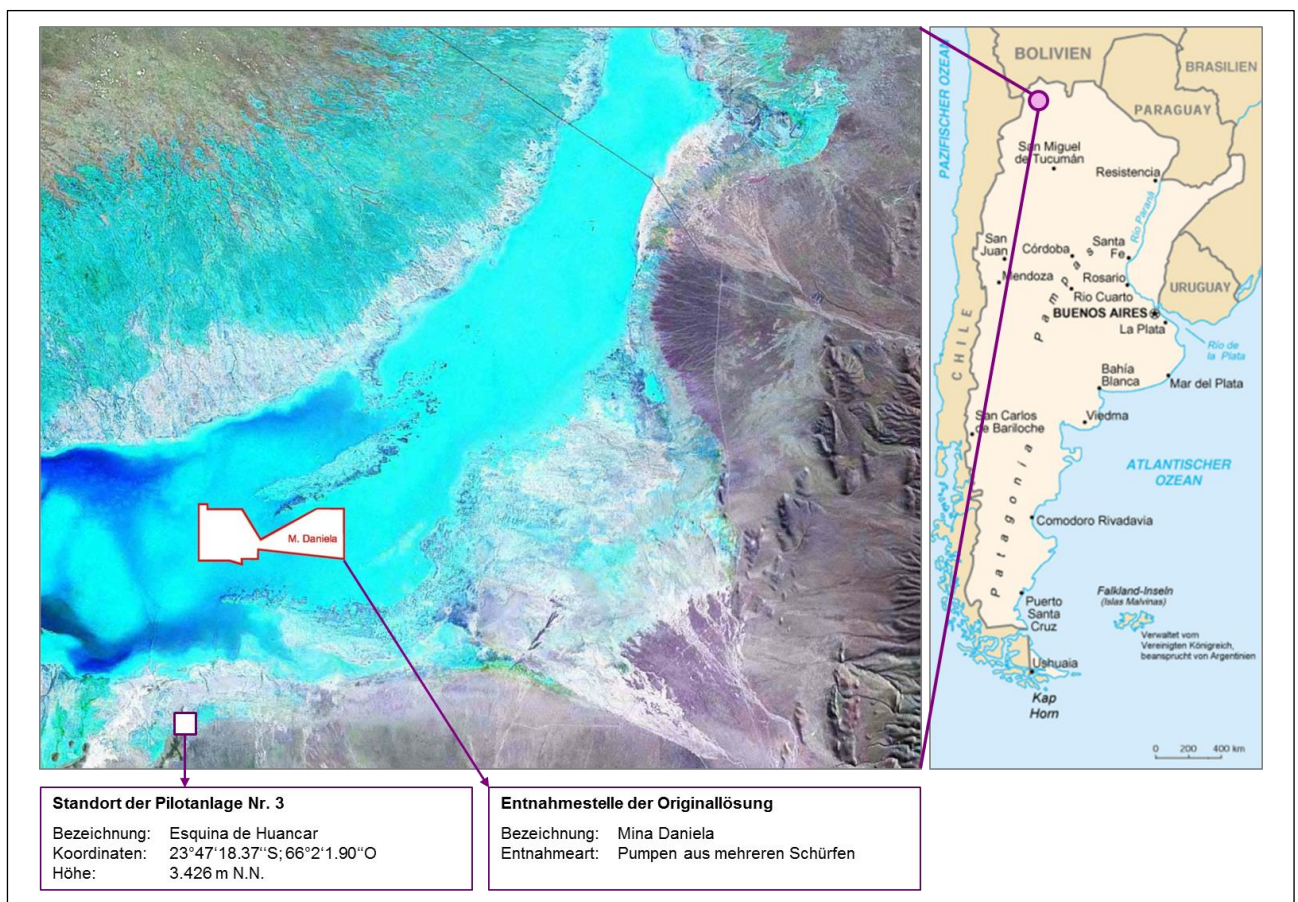


Abbildung 11: Salar de Salinas Grandes / Arg. einschließlich Standort der Pilotanlage sowie Entnahmestelle der Originallösung; Satellitenbild ohne Maßstab [6; 7]

Auf eine detaillierte Standortbeschreibung soll an die Stelle verzichtet werden. Informationen zum Salar, die für die Bearbeitung der Aufgabenstellung relevant sind, wurden durch die K-UTEC AG bereits im Jahr 2011 zusammengetragen [11] und bei der nachfolgenden Verfahrensentwicklung entsprechend berücksichtigt (siehe Kapitel 6).

Als Standort für die Pilotanlage konnte das Gelände einer ehemaligen Borsäureanlage am südlichen Ufer des Salars genutzt werden. Die Sole wurde aus der etwa 8 km entfernten Mina Daniela entnommen. Die Lage beider Standorte ist in Abbildung 11 markiert.

Zur Durchführung der Pilotversuche zur solaren Eindunstung kamen mobile Becken zum Einsatz, die aus einem Metallgerüst bestehen in welches eine wasserundurchlässige LKW-Plane eingehängt wird. Die Anzahl sowie die Dimensionen dieser Becken sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Anzahl und Dimensionen der Eindunstungsbecken für den Versuch zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.

Bezeichnung	Breite [m]	Länge [m]	Höhe [m]	Fläche [m ²]	Volumen [m ³]
Becken 1	4,00	8,00	1,00	32,00	32,00
Becken 2	4,00	8,00	1,00	32,00	32,00
Becken 3	4,00	4,00	0,60	16,00	9,60
Becken 4	4,00	4,00	0,60	16,00	9,60
Becken 5	4,00	4,00	0,60	16,00	9,60
Becken 6	1,05	1,50	0,30	1,56	0,47

Der Bau sowie die Betriebsweise der Pilotanlage wurden durch die K-UTEC AG vorgegeben und durch die argentinische Firma Sales de la Puna S.R.L. realisiert. Insgesamt waren folgende Arbeiten durchzuführen:

1. Errichtung und Inbetriebnahme der Pilotanlage
2. Durchführung von Eindunstungsversuchen mit Originallösung
3. Durchführung von Eindunstungsversuchen mit Frischwasser
4. Erfassung der mikroklimatischen Verhältnisse
5. Abbau der Pilotanlage und Räumung des Standortes

Für die Errichtung der Pilotanlage mussten alle erforderlichen Materialien zum vorgesehenen Versuchsstandort transportiert werden. Für die Entnahme der Sole wurden im Bereich der Mina Daniela (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12) insgesamt sechs Schürfe angelegt und die dort hineingeflossene Lösung für den Transport zum Versuchsstandort in geeignete Behälter gepumpt.

Vor Versuchsbeginn wurde die Startlösung in Becken 1 homogenisiert und anschließend zu etwa gleichen Teilen auf die Becken 1 und 2 (4 m x 8 m x 1 m) verteilt (siehe Abbildung 12).

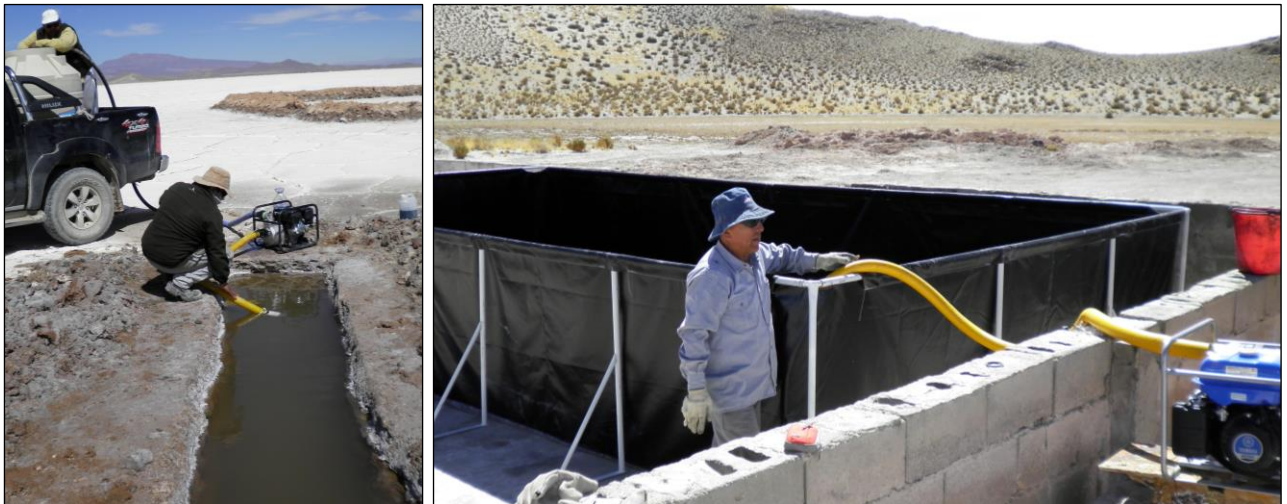


Abbildung 12: Schürfe im Bereich der Mina Daniela / Salar de Salinas Grandes zur Entnahme der Originallösung; Befüllen von Eindunstungsbecken 1 (4 m x 8 m x 1 m) am Standort der Pilotanlage im Bereich des Campamento „Esquina de Huancar“

Unmittelbar nach der Befüllung der Becken wurden Lösungsproben entnommen sowie folgende Parameter erfasst:

- Höhe des Solespiegels
- Lösungstemperatur in zwei verschiedenen Tiefen
- Dichte und pH-Wert

Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurden diese Messungen zweimal täglich wiederholt (vormittags und nachmittags) und alle Ergebnisse protokollarisch festgehalten. Das Kriterium für das Erreichen eines Phasenendes war die Lösungsdichte; als Orientierung diente die Werte des in der ersten Projektphase [3] durchgeführten Eindunstungsversuches (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Abbruchkriterien für das Erreichen der jeweiligen Phasenenden beim Versuch zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.; abgeleitet aus den in Projektphase 1 erhaltenen Ergebnissen [3]

Parameter	Dimension	Start	Abbruchkriterien für das jeweilige Phasenende				
			Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV	Phase V ¹⁾
Dichte	g/l	1.201	1.204	1.212	1.224	1.234	(1.278)

1) In Phase V war die solare Eindunstung soweit zu betreiben, bis keine sign. Änderung der Dichte mehr festgestellt werden konnte.

Nach Erreichen der jeweiligen Dichte erfolgte eine Fest-Flüssig-Trennung. Hierzu wurde die anstehende Lösung bis unmittelbar oberhalb des kristallisierten Bodenkörpers vorsichtig abgepumpt und in ein freies Becken überführt. Anschließend wurde der Bodenkörper zur Drainage der in den Poren noch enthaltenen Lösung in eine Ecke des Beckens geschoben und die dabei herauslaufende Lösung ebenfalls abgepumpt. Sowohl das geerntete Salz als auch die verbliebene Sole wurden mengenmäßig erfasst und repräsentativ beprobt (1 kg Mischprobe Salz; 1 L Mischprobe Lösung).

Nach der Fest-Flüssig-Trennung wurde das noch feuchte Salz in Säcke verpackt und bis zum Versuchsende am Standort gelagert, die Sole wurde weiter eingedunstet. Die Wahl der Beckengröße sowie die Anzahl waren dabei abhängig von der Lösungsmenge.

Die letzte Phase der Eindunstung sollte bis zu dem Zeitpunkt betrieben werden, an dem über einen längeren Zeitraum weder eine Änderung des Lösungsspiegels noch der Dichte festgestellt werden konnte.

Eindrücke vom Versuchsstandort sowie der Versuchsdurchführung sind in Abbildung 12, Abbildung 13 und Abbildung 14 zusammengestellt.

Für die chemische und mineralogische Analyse sowie weiterführende Untersuchungen im Technikum wurden die nach jeder Phase entnommenen Salz- und Lösungsproben (jeweils 1 kg bzw. 1 L) sowie eine größere Menge der aus der letzten Phase resultierenden Lösung und des kristallisierten Salzes nach Deutschland versendet.

Für die Auswertung und Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurden parallel zum Eindunstungsversuch mit Originalsole das Eindunstungsverhalten von Frischwasser untersucht und die mikroklimatischen Verhältnisse am Versuchsstandort erfasst.

Nach Beendigung der Versuche wurde die Pilotanlage vollständig abgebaut und der Standort geräumt. Die verwendeten Materialien, Hilfsmittel und Proben aus der letzten Eindunstungsphase wurden nach Salta transportiert und die nicht benötigten Kristallisate zurück in den Salar verbracht.



Abbildung 13: Kristallisation, Ernte, Beprobung und Lagerung der resultierenden Salze



Abbildung 14: Eindunstungsbecken 6 (1,05 m x 1,50 m x 0,30 m); Umfüllen der aus der letzten Phase der Eindunstung resultierenden Lösung in Kanister (Bilder unten)

Nach Beendigung der Eindunstungsversuche und nach dem Vorliegen aller dabei ermittelten Daten wurde in einem weiteren Technikumsversuch überprüft, inwieweit sich die realen Bedingungen in der Klimakammer tatsächlich nachbilden lassen. Hierzu wurde der Versuch möglichst realitätsnah unter Verwendung von Originallösung sowie der am Standort erfassten Klimadaten gefahren.

Bei der Separation der mit Lithium angereicherten Lauge vom Kristallisat muss mit Haftlaugeverlusten gerechnet werden. Zur Reduzierung dieser Verluste wurde überlegt, für den Fall, dass das Kristallisat nicht weiter verwendet wird und somit im Becken verbleiben kann (z. B. NaCl), die in den interkristallinen Hohlräumen befindliche lithiumchloridhaltige Lösung mittels einer spezifisch schwereren Lösung zu verdrängen. Für die Überprüfung dieses Ansatzes wurde im Technikum der K-UTEC AG zusätzlich ein entsprechender Versuch durchgeführt.

Eine Auswertung und Diskussion der Versuche erfolgt im nachfolgenden Kapitel 5.2.2.

5.2.2 Auswertung der Versuche zur solaren Eindunstung

Der Eindunstungsversuch am Originalstandort Salar de Salinas Grandes wurde am 23.08.2013 gestartet und am 20.11.2013 beendet. Klimatisch wurde damit der Zeitraum des meteorologischen Frühlings der südlichen Hemisphäre (September bis November) abgedeckt. In Abbildung 15 sind der tatsächliche Versuchsablauf sowie die daraus resultierenden Mengen der Lösungen und Kristallisate graphisch dargestellt.

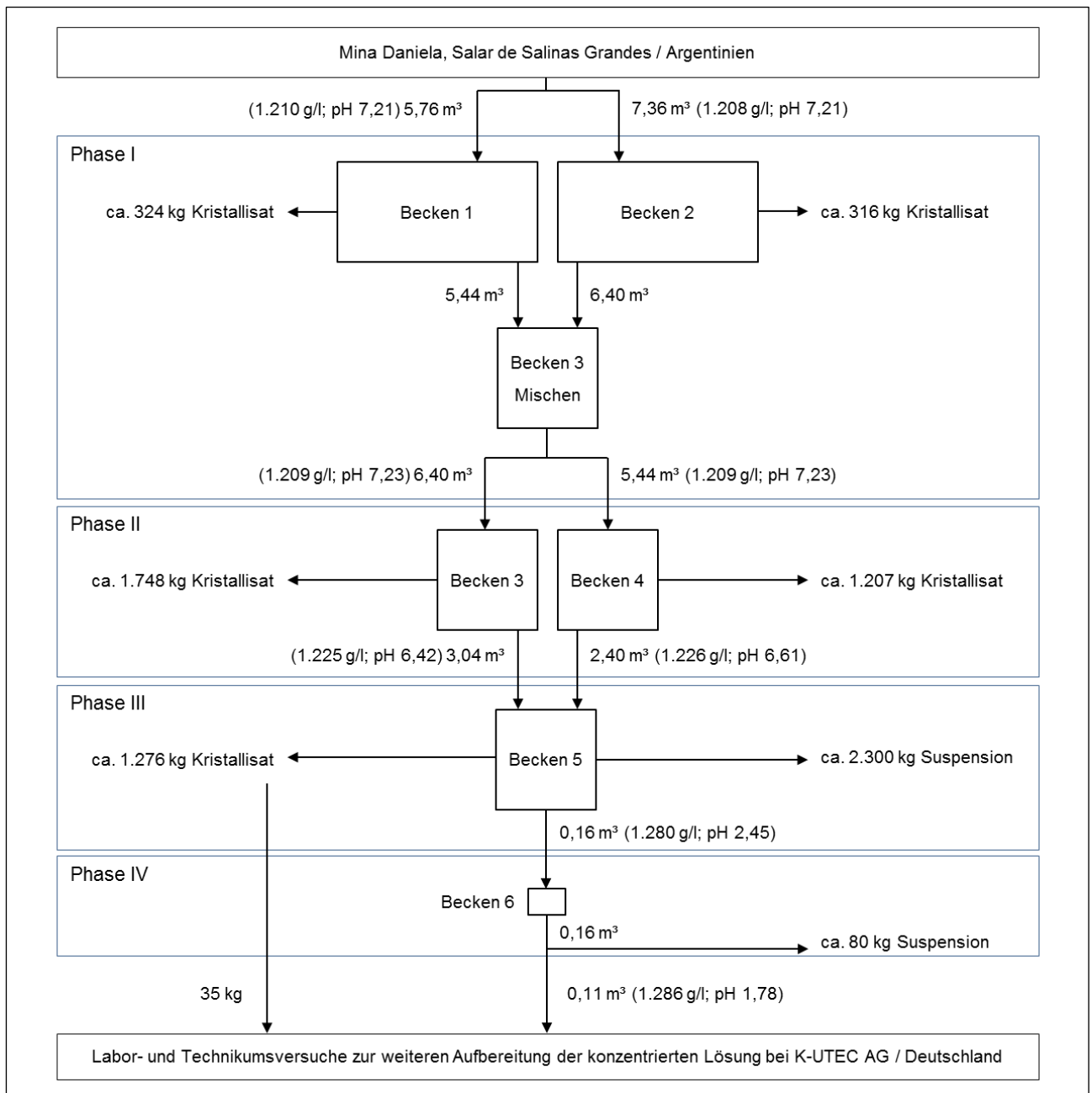


Abbildung 15: Ablauf und Massenbilanz des Versuches zur solaren Eindunstung am Standort Salar de Salinas Grandes / Arg.

Aus der Massenbilanz geht hervor, dass der Versuch mit ca. 13 m³ Lösung mit einer Dichte von 1.209 g/l gestartet wurde und diese im Rahmen ihrer Aufkonzentrierung bis zum Erreichen des Endpunktes der solaren Eindunstung insgesamt vier Phasen durchlief. Dieser lag bei einer Dichte von 1.286 g/l, wobei während der letzten Phase (Becken 6) keine wesentliche Änderung mehr festgestellt werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt hatte die Lösung einen gelartigen Zustand erreicht und roch nach Chlorwasserstoff. Gleichzeitig wurde eine deutliche Absenkung des pH-Wertes ab Phase III in den stark sauren Bereich beobachtet. Lag dieser in der Startlösung bei 7, so wurde am Ende des Versuches ein pH-Wert von 1,78 ermittelt.

Da sowohl nach Phase III als auch nach Phase IV ein Teil des im Becken befindlichen Fest-Flüssig-Gemisches verworfen wurde, konnten letztendlich nur ca. 0,11 m³ der aus Phase IV resultierenden konzentrierten Lösung nach Deutschland versendet werden. Diese Menge war jedoch für die weiteren Aufbereitungsversuche im Technikum bis hin zur Kristallisation von Lithiumchlorid ausreichend (siehe Kapitel 5.3.2).

Die aus jeder Phase resultierenden Lösungen und Kristallisate wurden im Labor der K-UTEC AG chemisch analysiert. Da die Lösungen aus Phase III und IV einen feinkristallinen Feststoff enthielten, der sich auch bei Erwärmung nicht auflöste, wurde dieser jeweils abfiltriert und separat analysiert. Aus Phase IV resultierte kein weiteres Kristallisat. Die Ergebnisse der chemischen und mineralogischen Untersuchungen aller Proben sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengestellt.

Der aus der nach Phase III verbliebenen Lösung abfiltrierte feinkristalline Feststoff konnte nicht eindeutig analysiert werden und wurde daher in Tabelle 4 nicht mit aufgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass dieser der aus Phase IV resultierenden Lösung ähnlich ist.

Analog zu den bisher durchgeführten Eindunstungsversuchen mit diesem Lösungssystem entwickelten sich die Konzentrationen an CaSO₄, KCl und NaCl wie vorhergesehen und korrelierten mit den entsprechenden Bodenkörpern. Ein carnallitisches Mischsalz, welches zur Gewinnung von KCl weiterverarbeitet werden soll, kristallisierte hierbei in Phase III.

Auch die Konzentrationen an MgCl₂ und LiCl stiegen erwartungsgemäß an. Wobei ab Phase III auch geringe Mengen von Li₃BO₃ in der Lösung analysiert wurden. Dies kann zusammen mit der am Kristallisat anhaftenden Lauge zu Verlusten an Lithium führen. In den Bodenkörpern selbst konnte kein LiCl nachgewiesen werden. Auch ist unter den gegebenen Bedingungen kein Bischofit kristallisiert, so dass dies in der technischen Eindampfung erfolgen muss.

Die Konzentration an CaCl₂ stieg bis Phase III zunächst an und fiel dann in Phase IV leicht ab. Die Ursache hierfür ist die Bildung von Calciumborat bei gleichzeitiger Emission von Salzsäure.

Das Calciumcarbonat bildet neben Borsäure den feinkristallinen Feststoff in den stark konzentrierten Lösungen der Phasen III und IV. Da dieser durch ein schlechtes Sedimentationsverhalten

gekennzeichnet ist und sich dadurch weder von der Lösung noch vom Feststoff gut abtrennen lässt, ist eine Entfernung des Bors aus dem System noch vor der Kristallisation von Calciumborat und Borsäure erforderlich. Andernfalls wäre durch eine Verschleppung in die nachfolgenden Aufbereitungsprozesse und die damit einhergehende Gefahr von Produktverunreinigungen eine Entborung zu einem späteren Zeitpunkt erforderlich. Dies führt jedoch nicht nur zu mehr Aufwand, sondern darüber hinaus auch zu Verlusten an Lithium, Kalium und Bor, welches als vermarktungsfähige Borsäure gewonnen werden soll.

Mit der Bildung von Borsäure und Calciumborat sinkt der pH-Wert in den stark sauren Bereich.

Daraus ergibt sich die Konsequenz, dass die Entborung spätestens nach der Kristallisation von Carnallit bzw. vor dem Absinken des pH-Wertes auf unter 4 durchgeführt werden sollte. Dies ist gleichzeitig auch in Bezug auf die Aspekte der Arbeitssicherheit sinnvoll.

Tabelle 3: Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des Versuches zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.

Parameter	Dimension	Startlösung Becken 1 + 2 Mittelwert	Phase I Becken 3 Mischlösung	Phase II Becken 3+4 Mittelwert	Phase III Becken 5 Filtrat	Phase IV Becken 6 Filtrat
Ca(HCO ₃) ₂	g/1.000g H ₂ O	---	---	---	---	---
CaSO ₄	g/1.000g H ₂ O	5,82	6,54	4,93	0,45	0,15
CaCl ₂	g/1.000g H ₂ O	1,18	1,45	4,02	43,54	33,71
MgCl ₂	g/1.000g H ₂ O	12,51	13,38	44,22	262,02	273,16
KCl	g/1.000g H ₂ O	25,72	28,84	86,37	13,65	2,76
NaCl	g/1.000g H ₂ O	336,17	332,18	229,87	10,86	4,04
LiCl	g/1.000g H ₂ O	7,33	8,10	25,33	225,80	282,38
B ₂ O ₃	g/1.000g H ₂ O	1,42	1,59	6,03	---	---
H ₃ BO ₃	g/1.000g H ₂ O	---	---	---	22,28	22,31
Li ₃ BO ₃	g/1.000g H ₂ O	---	---	---	6,89	7,29
SiO ₂	g/1.000g H ₂ O	0,04	0,05	0,03	0,05	0,01
TIC	g/l	0,02	0,02	0,02	0,01	0,0017
TOC	g/l	0,01	0,01	0,01	0,03	n. n.
Dichte	g/l	1.206	1.207	1.225	1.280	1.289

Tabelle 4: Zusammensetzung der Bodenkörper nach dem Versuch zur solaren Eindunstung am Originalstandort Salar de Salinas Grandes / Arg.; haftlaugenfrei gerechnet

Parameter	Dimension	Phase I Becken 1+2 Mittelwert	Phase II Becken 3+4 Mittelwert	Phase III Becken 5 (35 kg Probe)	Phase IV Becken 6 Filterkuchen ungew.	Phase IV Becken 6 Filterkuchen gewaschen
NaCl	g/kg	929,80	850,33	617,37	12,43	4,00
CaSO ₄ ·2H ₂ O	g/kg	---	27,15	14,41	---	---
KCl	g/kg	---	---	254,94	---	4,79
KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	g/kg	---	---	64,34	46,26	---
H ₃ BO ₃	g/kg	---	---	---	493,63	606,13
Ca ₂ B ₈ O ₁₄	g/kg	---	---	---	455,22	287,93

Im Bestätigungsversuch konnte nachgewiesen werden, dass das Eindunstungsverhalten von Lösungen in der Klimakammer den realen Gegebenheiten weitgehend nachgebildet werden kann. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der an den Standorten vorherrschenden klimatischen Bedingungen.

Aus dem zusätzlich durchgeführten Verdrängungsversuch ergab sich, dass durch die Unterschichtung der Zwickellösung im Salzkörper mit einer spezifisch schwereren Lösung der Anteil der mit Lithium angereicherten Lösung am Gesamtprozess und damit dessen Ausbeute deutlich erhöht werden kann.

Inwieweit diese Methode der Laugenverdrängung auch im großtechnischen Maßstab umsetzbar ist, muss noch geprüft werden. Hierbei ist insbesondere die Frage zu klären, ob es durch Spiegelschwankungen in den Eindunstungsbecken zu Verwirbelungen kommt, die zu einer Verunreinigung der mit Lithium angereicherten Lösung sowie zu zusätzlichen Verlusten an Lithium führen.

Die Methode zum Austausch von interkristallinen Salzlösungen durch eine spezifisch schwerere Lösung wurde zum Patent angemeldet [21].

5.2.3 Schlussfolgerungen für die solare Eindunstung

Aus der Gesamtheit der in den Projektphasen 1 und 2 am Beispiel der lithiumchloridhaltigen Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Argentinien durchgeführten Versuche ergeben sich für den Prozessschritt der solaren Eindunstung folgende Erkenntnisse:

1. In der Klimakammer kann das Eindunstungsverhalten von Lösungen den realen Gegebenheiten weitgehend nachgebildet werden. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der an den Standorten vorherrschenden klimatischen Bedingungen.
2. Aufgrund einer negativen Netto-Wasserbilanz während der Sommermonate (höheren Luftfeuchtigkeiten und Niederschläge) ist ein Betrieb der höher konzentrierten Becken am untersuchten Standort nicht möglich.
3. Die Komponenten NaCl, KCl und CaSO₄ können soweit abgereichert werden, dass diese aufgrund ihrer nur noch geringen Konzentration zwar zu Verunreinigungen führen, die Lösungsgleichgewichte jedoch nur unwesentlich beeinflussen.
4. Bei Lösungen, die Bor enthalten, sollte dieses aufgrund der damit verbundenen technologischen Schwierigkeiten (Verluste an Wertkomponenten sowie erhöhte Anforderungen an die Arbeitssicherheit und die verwendeten Materialien) spätestens nach der Kristallisation von Carnallit bzw. vor dem Absinken des pH-Wertes auf unter 4 entfernt werden. Die Versuche haben gezeigt, dass die Entborung aber unmittelbar nach der Kristallisation von NaCl erfolgen sollte. Bei diesem Eindunstungsgrad lässt sich die Konzentration der Bor-Ionen in der Lösung bei einem gleichzeitig geringen Verlust an Lithium auf ein Mindestmaß reduzieren.
5. Das in den Lösungen enthaltene CaCl₂ wird während der solaren Eindunstung analog zum LiCl und MgCl₂ stets weiter aufkonzentriert und kann ab einem gewissen Verhältnis von CaCl₂ zu MgCl₂ bei der Betrachtung der Lösungsgleichgewichte nicht mehr vernachlässigt werden. Dies ist bei der Auslegung der technischen Eindunstung zu berücksichtigen.
6. Die solare Eindunstung erfolgte bis zur Kristallisation von Carnallit. Bischofit ist unter den gegebenen Bedingungen nicht kristallisiert, dies muss somit in der technischen Eindunstung erfolgen.
7. In den Bodenkörpern wurde kein kristallines Lithium nachgewiesen, so dass mit Verlusten dieser Komponente lediglich über die am Kristallat anhaftende Lauge zu rechnen ist.
8. Versuche zur Verdrängung der Zwickellösung aus den interkristallinen Hohlräumen der Bodenkörper der vorderen Eindunstungsbecken haben gezeigt, dass mittels einer spezifisch schwereren Lösung die Verluste an Lithium deutlich reduziert werden können.

5.3 Versuche zur technischen Eindampfung

5.3.1 Untersuchung der Lösungsgleichgewichte

5.3.1.1 Durchführung der Versuche zu den Lösungsgleichgewichten

Aus der solaren Eindunstung resultiert eine an LiCl und MgCl₂ angereicherte Lösung. Die Separation beider Salze soll mittels technischer Eindampfung erfolgen. Hierfür ist die Kenntnis der Lösungsgleichgewichte des ternären Systems LiCl-MgCl₂-H₂O insbesondere bei Temperaturen von >100 °C erforderlich. Da für diesen Temperaturbereich eine nur unzureichende Datenlage vorliegt (siehe Kapitel 4), sollte diese durch die Ermittlung weiterer Isothermen im Bereich von 90°C bis 140 °C ergänzt werden.

Die Basis für die Versuche zur technischen Eindampfung bildete das Löslichkeitsdiagramm für das ternäre Lösungssystem LiCl-MgCl₂-H₂O. Die in der solar vorkonzentrierten Lösung noch enthaltenen NebenkompONENTEN wurden nicht berücksichtigt. Die Konzentrationen an NaCl, KCl und CaSO₄ sind so gering, dass sie die Lösungsgleichgewichte nur unwesentlich beeinflussen. Gleiches gilt für B₂O₃, welches nach der Entborung ebenfalls nur noch in geringer Konzentration in der Lösung enthalten ist.

Bezüglich des Einflusses von CaCl₂, welches sich durch die solare Eindunstung analog zum LiCl und MgCl₂ in der Lösung anreichert, waren im Rahmen dieses Vorhabens keine umfangreichen Versuche vorgesehen. Inwieweit das in den Lösungen noch enthaltene CaCl₂ tatsächlich die Lösungsgleichgewichte beeinflusst, wie in Abbildung 5 verdeutlicht, sollte im Rahmen des Versuchsprogramms zur technischen Eindampfung herausgefunden werden.

Für die Versuche zur Ermittlung der Gleichgewichtsdaten wurden insgesamt fünf verschiedene Testlösungen mit variierenden Konzentrationen an MgCl₂ und LiCl synthetisch hergestellt. Die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse sind Tabelle 5 zu entnehmen. Als Ausgangsstoff für MgCl₂ wurde Bischofit (MgCl₂·6H₂O) verwendet.

Tabelle 5: Startkonzentrationen zur Bestimmung der Isothermen des ternären Lösungssystems LiCl-MgCl₂-H₂O

Komponente	Dimension	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4	Lösung 5 ^{*)}
LiCl	g/1.000gH ₂ O	600	500	400	300	450
MgCl ₂	g/1.000gH ₂ O	100	200	300	300	250

*) Bei der Ermittlung der 90 °C-Isotherme konnten die Lösungen 3 und 4 nicht berücksichtigt werden, da hier nach der Eindampfung sowie der Einstellung des Gleichgewichtes aufgrund der hohen Viskosität keine Probenahme möglich war. Um dennoch ausreichende Daten für die Auswertung zu erhalten, wurde für die Versuche bei 90 °C eine zusätzliche Lösung hergestellt (Lösung 5).

Die Gleichgewichtsdaten sollten jeweils für 90°C, 110 °C, 120 °C, 130 °C und 140 °C ermittelt werden. Um in den gewünschten Konzentrationsbereich der Lösungsgleichgewichte bei diesen hohen Temperaturen zu gelangen, musste den Startlösungen zunächst Wasser entzogen werden. Die zu erreichenden Zielkonzentrationen wurden anhand der in Abbildung 7 (siehe S. 20) dargestellten Isotherme für 102 °C festgelegt.

Die Apparatur, die für die Durchführung der Eindampfversuche aufgebaut wurde, setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten zusammen (siehe Abbildung 16):

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

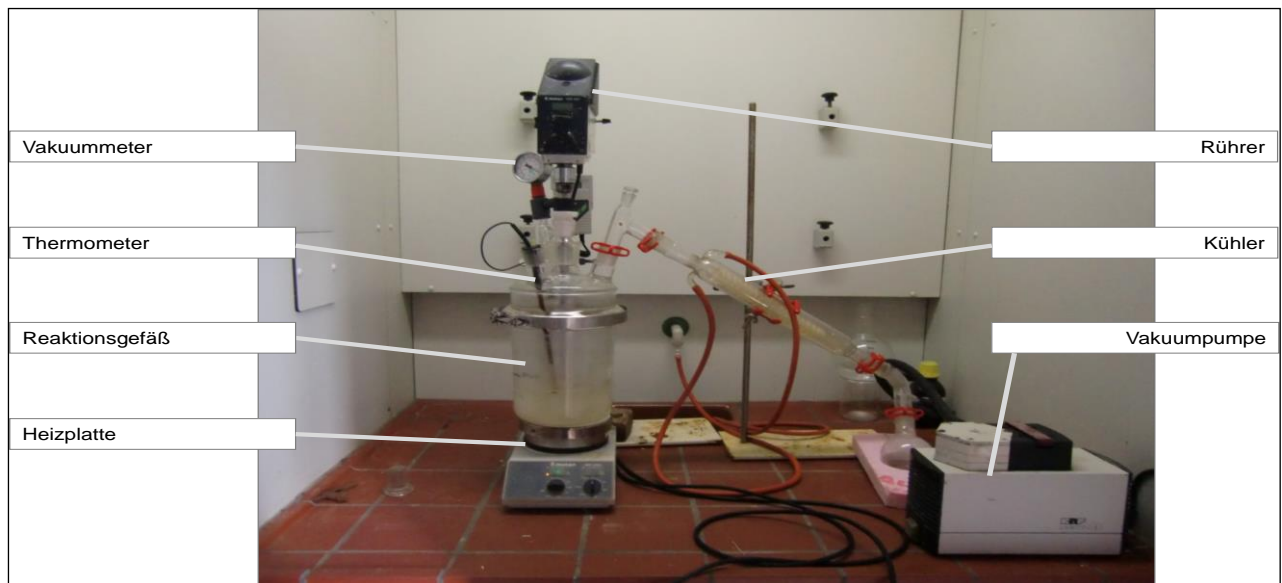


Abbildung 16: Eindampfapparatur im Labormaßstab; Technikum K-UTEC AG

Pro Versuch wurden in das Reaktionsgefäß jeweils zwei Kilogramm der synthetisch hergestellten Testlösungen eingefüllt und unter Vakuum bei einer Temperatur, die über der Zieltemperatur lag, auf die vorher festgelegte Zielkonzentration eingedampft.

Danach wurde die Lösung zur Einstellung des Gleichgewichtes bei den jeweiligen Zieltemperaturen von 90°C, 110 °C, 120 °C, 130 °C bzw. 140 °C ohne weitere Wasserverdampfung drei

Stunden gerührt. Für die sich anschließende Absetzphase wurden die Proben für etwa eine Stunde in den entsprechend temperierten Trockenschrank verbracht, so dass die kristallisierten Salze bei konstanten Bedingungen aus der Suspension sedimentieren konnten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Probe gewogen und anschließend sowohl die heiße Mutterlauge als auch das Kristallisat beprobt. Gegenüber den im Rahmen der ersten Projektphase [3] durchgeführten Versuchen wurde die Probenahme optimiert. Darüber hinaus wurde die sich während der Probenahme einstellende Lösungstemperatur ermittelt.

Alle gewonnenen Lösungs- und Salzproben wurden chemisch analysiert. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel 5.3.1.2 zusammengestellt und diskutiert.

5.3.1.2 Auswertung der Versuche zu den Lösungsgleichgewichten

Unter Berücksichtigung der sich während der Probenahme eingestellten mittleren Temperaturen konnten für das Lösungssystem $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ letztendlich die Isothermen für 90,8 °C, 108,8 °C, 116,8 °C, 127,8 °C sowie 135,5 °C ermittelt werden. Die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen für die binären Systeme $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ sowie $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ wurden anhand bekannter Literaturwerte linear interpoliert.

Da sich unter Berücksichtigung der Streuung der Messwerte für den Temperaturbereich von >90 °C keine merkliche Temperaturabhängigkeit der Lösungsgleichgewichte zeigte und die ermittelten Isothermen generell über dem Kristallisationsfeld von Lithiumcarnallit liegen, wurden in das bestehende Löslichkeitsdiagramm nur die Mittelwerte für den Temperaturbereich von 100 °C bis 140 °C eingetragen (siehe Abbildung 17).

Eine eindeutige Abgrenzung des Existenzbereiches von Lithiumcarnallit bei hohen Gehalten an MgCl_2 war aufgrund der durch die hohe Viskosität bedingten messtechnischen Probleme nicht möglich. Hierzu sind ggf. weitere Untersuchungen notwendig.

Die experimentell erhaltenen Löslichkeitsdaten wurden durch Dr. Micheal Steiger (Universität Hamburg) in das Ionenwechselwirkungsmodell nach PITZER [19] integriert, um die sogenannten PITZER-Parameter für hohe Temperaturen zu ermitteln.

Die chemische und mineralogische Analyse der experimentell erhaltenen Bodenkörper ergab, dass diese überwiegend aus LiCl bestehen und nur in geringen Anteilen MgCl_2 enthalten. Damit wird die in Projektphase 1 [3] bereits getroffene Aussage bestätigt, dass durch die technische Eindampfung eine Disproportionierung und ggf. eine vollständige Trennung der beiden Komponenten erreicht werden kann.

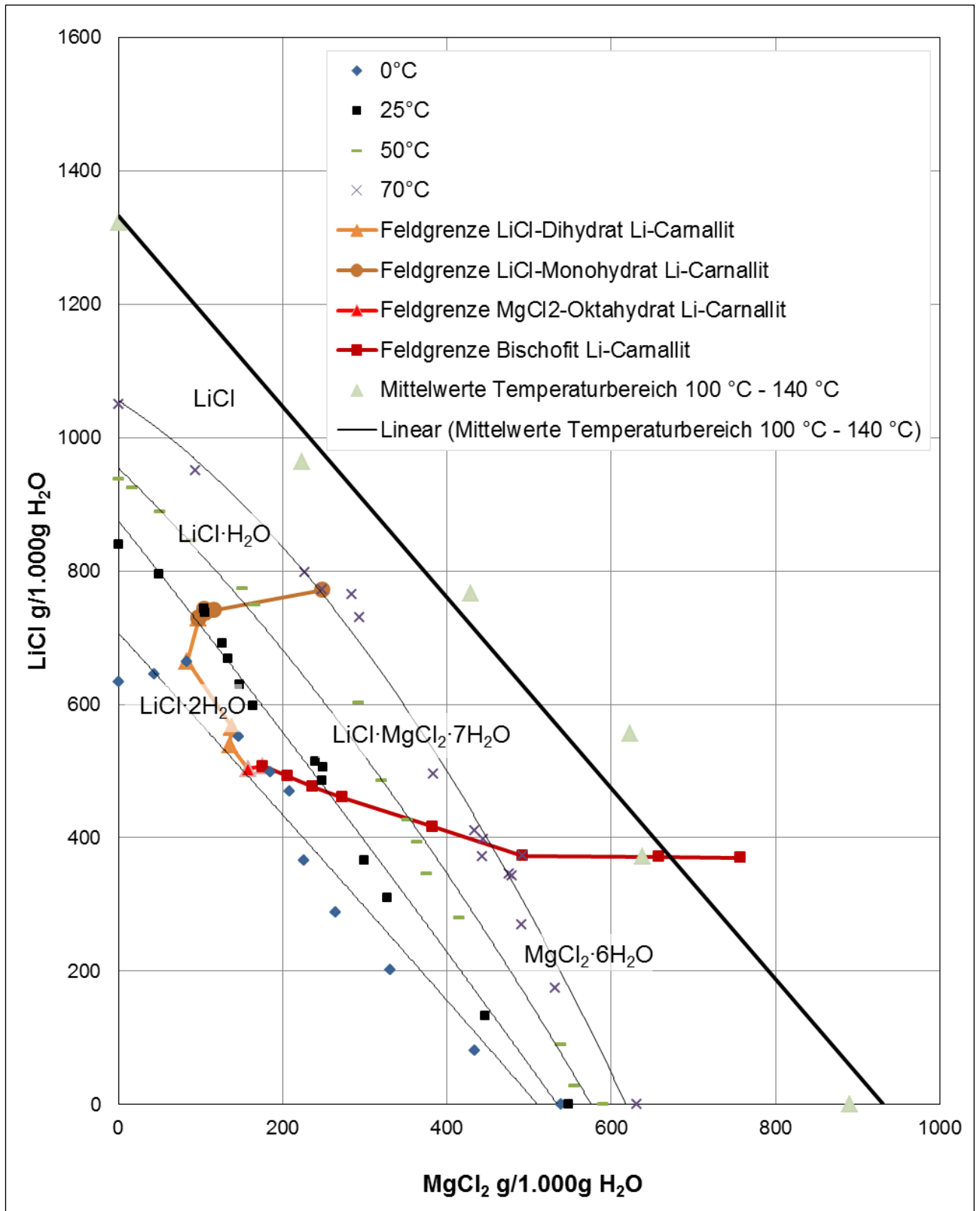


Abbildung 17: Gleichgewichtsdiagramm für das System LiCl-MgCl₂-H₂O nach GARRETT et al. [5; 12; 13; 15]; ergänzt durch experimentell ermittelte Gleichgewichtsdaten im Temperaturbereich von 100 °C bis 140 °C (Mittelwerte)

5.3.2 Eindampfversuch im Technikumsmaßstab

5.3.2.1 Durchführung des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab

Basierend auf den Daten der vorab untersuchten Lösungsgleichgewichte des Systems $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von $>90\text{ °C}$ konnten die Versuche zur technischen Eindampfung im Technikumsmaßstab geplant und durchgeführt werden.

Der für beide Eindampfstufen eingesetzte Verdampfer (40 L) besteht aus einem emaillierten Rührbehälter mit Glasdeckel und Doppelmantel (siehe Abbildung 18). Die einzudampfende Lösung wird kontinuierlich über eine Schlauchleitung in den Rührbehälter eingespeist; die Wärmezufuhr erfolgt mit Dampf über den Doppelmantel. Der bei der Eindampfung entstehende Brüden wird in einem Wärmeübertrager mittels Kühlwasser kondensiert; das anfallende Salz wird als Suspension am Boden des Verdampfers entnommen und anschließend auf einer Drucknutsche filtriert.



Abbildung 18: Eindrampfapparatur im Technikumsmaßstab (40 L); Technikum K-UTEC AG

Vor der technischen Eindampfung der am Salar de Salinas Grandes solar vorkonzentrierten Originallösung (siehe Kapitel 5.2), sollte dieser Verfahrensschritt im Rahmen eines Vorversuches

erprobt werden, um daraus die geeigneten Prozessparameter den Technikumsversuch ableiten zu können. Dies erfolgte anhand der im Vorversuch zur solaren Eindunstung in der Klimakammer vorkonzentrierten synthetischen Lösung (siehe Kapitel 5.2).

Beim Vorversuch zur technischen Eindampfung wurden folgende Einzelschritte nacheinander durchgeführt:

1. Eindampfung der Lösung bei ca. 100 °C auf die vorgegebene Konzentration.
2. Abkühlung der Suspension auf 10 °C zur Kristallisation von Bischofit bzw. eines Gemisches aus Bischofit und Tachhydrit.
3. Separation des Kristallisates von der Lösung durch Zentrifugieren.
4. Eindampfung der verbleibenden Lösung bei ca. 135 °C auf die vorgegebene Konzentration.
5. Abtrennung des Kristallisates (LiCl) bei Erreichen der vorgegebenen Zielkonzentration unter Einhaltung einer Temperatur >125 °C.

Das Kriterium für die Festlegung der zu erreichenden Zielkonzentrationen war es, dass sich diese sicher im Existenzbereich von Bischofit (1. Eindampfstufe) bzw. Lithiumchlorid (2. Eindampfstufe) und damit gleichzeitig sicher außerhalb des Existenzbereiches von Lithiumcarnallit befinden. Die Basis bildete das Löslichkeitsdiagramm des Systems LiCl-MgCl₂-H₂O.

Das in der Lösung in relativ hoher Konzentration enthaltene CaCl₂ (55,85 g/1.000gH₂O) wurde bei der Vorgabe der Versuchsbedingungen nicht berücksichtigt, sondern angenommen, dass es sich wie MgCl₂ verhält. Eine Vorbehandlung der Lösung, bspw. durch eine Entborung, erfolgte nicht.

Alle resultierenden Lösungen und Kristallisate wurden gewogen und chemisch analysiert. Aus den Ergebnissen konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Das in der Lösung enthaltene Bor führte zu technologischen Schwierigkeiten.
2. Das in der Lösung enthaltene CaCl₂ hat durch eine Verschiebung der Gleichgewichtskonzentrationen von LiCl und MgCl₂ nach der ersten Eindampfstufe zur Kristallisation von überwiegend Lithiumcarnallit geführt.
3. In der zweiten Eindampfstufe konnte LiCl mit einer Reinheit von 89 % (haftlaugenfrei gerechnet) gewonnen werden. Bei der Fest-Flüssig-Trennung ist zu berücksichtigen, dass in diesem hohen Konzentrationsbereich mit Schmelzen gearbeitet wird, die zu einem hohen Haftlaugenanteil führen.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde die technische Eindampfung der am Salar de Salinas Grandes unter realen klimatischen Bedingungen vorkonzentrierten Originallösung geplant und durchgeführt.

Die Lösung wurde vor der technischen Eindampfung zur Entfernung der enthaltenen Feststoffe filtriert und anschließend mittels Ionenaustauschverfahren entbort.

Die Durchführung der beiden Eindampfstufen in Bezug auf die Temperaturen und jeweils zu erreichenden Zielkonzentration erfolgte analog zum Vorversuch. Das in der Lösung enthaltene CaCl_2 wurde bei der Festlegung der Versuchsbedingungen nicht berücksichtigt. Aufgrund der mit $15,41 \text{ g}/1.000\text{gH}_2\text{O}$ nur sehr geringen Startkonzentration, wurde davon ausgegangen, dass dadurch die Lösungsgleichgewichte nur unwesentlich beeinflusst werden.

Alle resultierenden Lösungen und Kristallisate wurden gewogen und chemisch analysiert. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel 5.3.2.2 beschrieben und diskutiert.

5.3.2.2 Auswertung des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab

In Abbildung 19 sind der Versuchsablauf sowie die dabei gehandhabten Stoffströme graphisch dargestellt. Bei der ersten Eindampfstufe kristallisierten $21,9 \text{ kg}$; bei der zweiten $9,34 \text{ kg}$. Die Entwicklung der Lösungszusammensetzung sowie die beiden erhaltenen Bodenkörper sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 zusammengestellt.

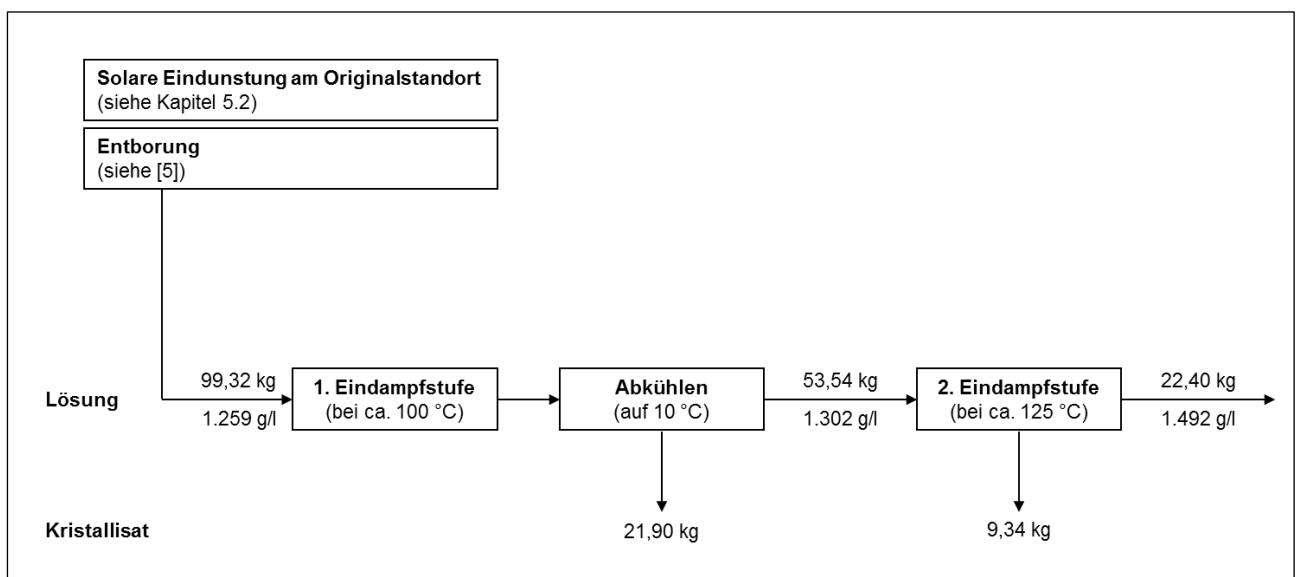


Abbildung 19: Ablauf und Massenbilanz des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab

Tabelle 6: Entwicklung der Lösungszusammensetzung während des Eindampfversuches im Technikumsmaßstab

Parameter	Dimension	Startlösung	1. Eindampfstufe (nach Abkühlung)	2. Eindampfstufe (Schmelze)
Ca(HCO ₃) ₂	g/1.000g H ₂ O	1,43	0,98	0,99
CaSO ₄	g/1.000g H ₂ O	0,23	0,31	1,67
CaCl ₂	g/1.000g H ₂ O	15,41	35,76	86,86
MgCl ₂	g/1.000g H ₂ O	242,16	216,70	671,02
KCl	g/1.000g H ₂ O	2,31	1,87	5,73
NaCl	g/1.000g H ₂ O	3,42	2,17	4,14
LiCl	g/1.000g H ₂ O	268,92	495,50	485,63
B ₂ O ₃	g/1.000g H ₂ O	6,03	9,46	29,40
Br	g/1.000g H ₂ O	0,12	0,36	0,61
Dichte	g/l	1.259,2	1.301,8	1.492,2

Tabelle 7: Zusammensetzung der Bodenkörper nach dem Eindampfversuch im Technikumsmaßstab; haftlaugenfrei gerechnet

Parameter	Dimension	1. Eindampfstufe	2. Eindampfstufe
LiCl	g/kg		537,51
LiCl·H ₂ O	g/kg		304,57
Bischofit	g/kg	817,84	
Tachhydrit	g/kg		108,67

Die chemische und mineralogische Analyse ergab, dass es sich bei dem in der ersten Eindampfstufe gebildeten Bodenkörper gemäß der Zielstellung um reines Bischofit handelt. Zur Vermeidung von Lithiumverlusten über anhaftende Lauge ist bei der Prozessentwicklung dessen nachfolgende Wäsche vorzusehen. Entsprechende Versuche sind in Kapitel 5.4 beschrieben.

Bei der zweiten Eindampfstufe entstand ein Mischsalz, bestehend aus LiCl, LiCl-Monohydrat und Tachhydrit. Die Kristallisation von Tachhydrit ist mit der geringen Konzentration an CaCl₂ in der

Startlösung zu erklären, wodurch dessen Existenzbereich erst in dieser Eindampfstufe erreicht wird. Unter Berücksichtigung der anhaftenden Lauge ergibt sich für das Kristallisat nach Trocknung folgende prozentuale Zusammensetzung:

CaSO ₄	0,1 %
CaCl ₂	2,7 %
MgCl ₂	9,9 %
KCl	0,1 %
NaCl	0,4 %
LiCl	86,5 %
B ₂ O ₃	0,4 %
Br	0,0 %

Damit konnte aus der am Salar de Salinas Grandes / Argentinien anstehenden Lösung mittels fraktionierter Kristallisation durch Wasserentzug ein Lithiumchlorid mit einer Reinheit von 86,5 % kristallisiert werden. Für das Erreichen der angestrebten Reinheit von 99 % wurden entsprechende Aufreinigungsversuche durchgeführt. Diese sind ebenfalls in 5.4 beschrieben.

Die verbliebene lithiumchloridhaltige Mutterlösung (486 g/1.000gH₂O LiCl) verfestigte sich vollständig beim Abkühlen. Diese ist im flüssigen Zustand bei entsprechender Temperatur hochviskos, so dass deren physikalischen Eigenschaften als ähnlich zu denen von Salzhydratschmelzen angesehen werden können. Zur Vermeidung eines hohen Haftlaugenanteils im Kristallisat, ist dieser Sachverhalt bei der Auslegung der Fest-Flüssig-Trennung sowie bei der Rückführung in den Prozess zu berücksichtigen.

Die entwickelte und experimentell erprobte Methode zur Gewinnung von Lithiumchlorid aus gemischt zusammengesetzten lithiumchloridhaltigen Lösungen mittels fraktionierter Kristallisation durch Wasserentzug wurde zum Patent angemeldet [22].

5.3.3 Schlussfolgerungen für die technische Eindampfung

Aus der Gesamtheit der in den Projektphasen 1 und 2 am Beispiel der lithiumchloridhaltigen Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Argentinien durchgeführten Versuche ergeben sich für die technische Eindampfung folgende Schlussfolgerungen:

1. Für das untersuchte ternäre System $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ergab sich für den Temperaturbereich von $>100\text{ °C}$ und damit für den Bereich über dem Kristallisationsfeld von Lithiumcarnallit keine merkliche Temperaturabhängigkeit der Lösungsgleichgewichte.
2. Für die hochkonzentrierten Lösungen ergaben sich Messungenauigkeiten. Die hohe Temperatur und die hohe Viskosität dieser Lösungen erschwert eine repräsentative Probenahme, was zu Folgefehlern bei der Interpretation der Analyseergebnisse führt.
3. Aufgrund der zu erwartenden technologischen Schwierigkeiten in den späteren Verfahrensschritten ist das in der Lösung enthaltene Bor spätestens vor der technischen Eindampfung zu entfernen (siehe Kapitel 5.2.3).
4. Bei Gegenwart von CaCl_2 in der Lösung verschieben sich die Gleichgewichtskonzentrationen von MgCl_2 und LiCl . Zur Vermeidung von Lithiumverlusten muss die technische Eindampfung so ausgelegt werden, dass sie außerhalb des Existenzbereiches von Lithiumcarnallit stattfindet. Darüber hinaus ist bei der zweiten Eindampfstufe, die bei hohen Temperaturen über dem Existenzbereich von Lithiumcarnallit abläuft, darauf zu achten, dass in den Einzelschritten weder dieser noch Calcium-Lithium-Chlorid entstehen.
5. Der in der ersten Eindampfstufe kristallisierende Bischofit enthält aufgrund der Haftlauge LiCl . Dies sollte durch einen Waschprozess zurückgewonnen und die Waschlösung anschließend dem Prozess an geeigneter Stelle wieder zugeführt werden.
6. Roh-Lithiumchlorid kann durch eine fraktionierte Kristallisation mittels Wasserentzug mit einer Reinheit von etwa 80 % bis 90 % gewonnen werden. Der Reinheitsgrad kann bei einer optimalen Abtrennung der Kristallisate aus dem Prozesskreislauf noch gesteigert werden.

5.4 Versuche zur Nachbehandlung der Kristallisate

5.4.1 Durchführung der Versuche zur Nachbehandlung der Kristallisate

Die aus der technischen Eindampfung resultierenden Kristallisate Bischofit und Lithiumchlorid enthalten über die Haftlage Verunreinigungen und sind zur Reduzierung der Lithiumverluste bzw. zur Verbesserung der Produktqualität einer entsprechenden Nachbehandlung zu unterziehen. In beiden Fällen soll dies im Rahmen einer Wäsche im sogenannten Deckprozess erfolgen.

Der Versuch zur Nachbehandlung von Bischofit wurde in einem Schneckenlöser durchgeführt. In diesem wird der Feststoff in entgegengesetzter Richtung zur Waschlösung transportiert. Der gewaschene Feststoff wird anschließend über einen Kettenförderer aus dem System ausgetragen; die resultierende Lösung verlässt den Trog am gegenüberliegenden Ende über den Überlauf.

Da der aus dem Versuch zur technischen Eindampfung erhaltene Bischofit für den Betrieb des Schneckenlösers nicht in ausreichend großer Menge zur Verfügung stand (siehe Kapitel 5.3.2), wurde diese durch synthetisch hergestellten Bischofit gleicher Zusammensetzung erhöht. Für den Waschvorgang geeignete Lösungen liegen nach unterschiedlichen Stufen der solaren Eindunstung vor; eine entsprechend zusammengesetzte Lösung wurde in der erforderlichen Menge synthetisch hergestellt.

Demgegenüber war für die Aufreinigung des Lithiumchlorids eine zweistufige Wäsche im Gegenstromprinzip mit einer anschließenden Umkristallisation des gewaschenen Salzes vorgesehen. Dies wurde anhand des aus der technischen Eindampfung resultierenden Lithiumchlorids (siehe Kapitel 5.3.2) experimentell erprobt. Aufgrund der nur geringen Materialmenge konnten die ange-dachten Verfahrensschritte nur diskontinuierlich im Batchversuch getestet werden. Dieser wurde folgendermaßen durchgeführt:

1. Herstellung einer Mutterlauge unter Verwendung einer Teilmenge des Ausgangssalzes und destilliertem Wasser.
2. Behandlung des noch unbehandelten Ausgangssalzes mit der synthetisch hergestellten Mutterlauge zur Simulation der ersten Waschstufe. Waschen des resultierenden Salzes mit destilliertem Wasser zur Simulation der zweiten Waschstufe.
3. Auflösen des gewaschenen Salzes bei einer Temperatur von >100 °C. Anschließend langsames Abkühlen der Lösung, um unter Ausnutzung seines positiven Temperaturkoeffizienten Lithiumchlorid auszukristallisieren.

Die aus beiden Versuchen resultierenden Lösungen und Kristallisate wurden gewogen und chemisch analysiert. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel 5.4.2 beschrieben und diskutiert.

5.4.2 Auswertung der Versuche zur Nachbehandlung der Kristallisate

Die beim Versuch zur Wäsche von Bischofit eingesetzten Materialien sowie die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 8 und in Tabelle 9 zusammengestellt.

Der Schwerpunkt der Betrachtung lag auf dem Verbleib des LiCl, welches durch den Waschprozess aus dem Bischofit herausgelöst und anschließend in den Prozess zurückgeführt werden soll. Die Ergebnisse zeigen, dass im gewaschenen Bischofit kein kristallisiertes LiCl mehr nachzuweisen war, so dass ausschließlich über die Haftlauge mit Verlusten an LiCl zu rechnen ist. Am Beispiel dieses Versuches konnte der Gehalt an LiCl im Bischofit damit von ursprünglich 11,4 % auf 1,7 % durch Haftlaugenverluste reduziert werden.

Demgegenüber hat sich die Konzentration an LiCl in der eingesetzten Prozesslösung erhöht. Gleichzeitig sind aber auch die Konzentration an CaCl₂ und MgCl₂ durch Auflösungsprozesse beim Waschvorgang angestiegen. Da die resultierende Decklösung direkt in die 2. Stufe der technischen Eindampfung geführt werden soll, ist bei der Auslegung dieses Prozessschrittes ein möglicher Einfluss insbesondere des CaCl₂ auf die Lösungsgleichgewichte zu berücksichtigen. Darüber hinaus tragen beide Komponenten zur Verunreinigung des LiCl bei.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Waschlösung vor und nach der Wäsche des aus der technischen Eindampfung resultierenden Bischofits

Parameter	Dimension	Prozesslösung; aufgegeben	Decklösung; klarer Überlauf
Ca(HCO ₃) ₂	g/1.000g H ₂ O	1,41	1,39
CaSO ₄	g/1.000g H ₂ O	2,37	0,65
CaCl ₂	g/1.000g H ₂ O	15,55	34,66
MgCl ₂	g/1.000g H ₂ O	166,41	246,70
KCl	g/1.000g H ₂ O	102,40	47,58
NaCl	g/1.000g H ₂ O	127,54	27,14
LiCl	g/1.000g H ₂ O	74,12	113,37
B ₂ O ₃	g/1.000g H ₂ O	0,09	1,24
Br	g/1.000g H ₂ O	2,35	3,21
Dichte	g/l	1.228,6	1.255,7

Tabelle 9: Zusammensetzung des aus der technischen Eindampfung resultierenden Bischofites vor und nach der Wäsche; haftlaugenfrei gerechnet

Parameter	Dimension	Bischofit; aufgegeben	Bischofit; ausgetragen
NaCl	g/kg	20,80	58,50
Carnallit	g/kg	54,04	89,45
LiCl·H ₂ O	g/kg	161,54	---
Bischofit	g/kg	608,97	771,61

Der durch die angewendeten Reinigungsschritte bezüglich der Reinheit des LiCl erzielte Effekt ist aus den in Tabelle 10 zusammengestellten Analysenwerten gut zu erkennen. Da für die Bewertung der entwickelten und experimentell erprobten Methode zur ressourceneffizienten Gewinnung von LiCl aus Natursolen die tatsächlich erreichte Produktqualität relevant ist, sind in den angegebenen Werten die jeweils durch die anhaftende Lauge resultierenden Verunreinigungen mit berücksichtigt. Daraus geht hervor, dass am Beispiel des verwendeten Kristallisates durch die angewendete Kombination von Waschen und Umlösen eine Reinheit von 98,9 % erreicht wurde.

Wie bereits in Kapitel 5.3.2 diskutiert, handelt es sich bei den aus der technischen Eindampfung resultierenden hochkonzentrierten Lösungen um sogenannte Schmelzen, welche bei Abkühlung erstarren. Dies führt zu hohen Haftlaugenanteilen am Kristallisat und damit gleichzeitig zu einem hohen Grad der Verunreinigung und muss somit bei der Abtrennung der Kristallisate im Rahmen der Prozessentwicklung entsprechend berücksichtigt werden. Kann auf diese Weise im großtechnischen Prozess der Anteil an Haftlauge reduziert werden, so dass die dadurch verursachten Verunreinigungen von vornherein geringer sind, ist davon auszugehen, dass durch die gewählte Maßnahme die für LiCl in technischer Qualität vorgegebene Reinheit von 99 % in jedem Fall erreichen werden kann. Darüber hinaus ist eine Optimierung des Reinigungsschrittes möglich.

Für Batteriequalität ist der Anteil an CaCl₂, MgCl₂ und B₂O₃ noch zu hoch. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen sind daher weitere Reinigungsschritte erforderlich. Durch die Zugabe von Fällmitteln, wie bspw. Soda und/oder NaOH, während des Umlöseprozesses können Calcium und Magnesium als Carbonate bzw. Hydroxide gefällt werden. Diese Maßnahme ist Stand der Technik und wurde daher nicht experimentell untersucht. Der erhöhte Borgehalt ist im Vorfeld durch eine verbesserte Entborung in ausreichendem Maße zu reduzieren.

Tabelle 10: Zusammensetzung des LiCl vor und nach dem Aufbereitungsversuch nach Trocknung und unter Berücksichtigung der Haftlauge

Parameter	LiCl; verunreinigt	LiCl; gewaschen	LiCl; gewaschen und umgelöst
CaCl ₂	4,93 %	0,68 %	0,29 %
MgCl ₂	4,22 %	0,92 %	0,44 %
KCl	0,04 %	0,03 %	0,03 %
NaCl	0,30 %	0,11 %	0,06 %
LiCl	88,79 %	97,60 %	98,91 %
B ₂ O ₃	1,44 %	0,61 %	0,24 %
Br	0,27 %	0,05 %	0,03 %

Die aus dem Versuch zur Reinigung des LiCl resultierenden Lösungen weisen generell sehr hohe Lithiumkonzentrationen auf und sind daher, sofern keine Verwendung im eigentlichen Waschprozess vorgesehen ist, an geeigneter Stelle in den Prozess zurückzuführen.

5.4.3 Schlussfolgerungen für die Nachbehandlung der Kristallisate

Aus der Gesamtheit der in den Projektphasen 1 und 2 am Beispiel der lithiumchloridhaltigen Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Argentinien durchgeführten Versuche ergeben sich für die Nachbehandlung der gewonnenen Kristallisate folgende Erkenntnisse:

1. Durch eine Wäsche lässt sich der Anteil an Lithium im Bischofit deutlich reduzieren. Noch enthaltenes Lithium resultiert ausschließlich aus anhaftender Lauge.
2. Durch Wäsche und Umkristallisation kann LiCl in technischer Qualität gewonnen werden. Batteriequalität lässt sich durch ergänzende Reinigungsschritte erreichen.
3. Die jeweils resultierenden Lösungen enthalten in relevanten Konzentrationen Lithium und sind an geeigneter Stelle in den Prozess zurückzuführen.
4. Der gewaschene Bischofit kann für die Herstellung der spezifisch schwereren Lösung genutzt werden, welche im Rahmen der solaren Eindunstung zur Verdrängung der in den interkristallinen Hohlräumen befindlichen lithiumchloridhaltigen Lösung eingesetzt werden soll.

6 Verfahrensentwicklung (Process Design)

6.1 Aufgabenstellung und Herangehensweise

Das Ziel des Gesamtvorhabens war die Entwicklung eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Natursolen. Die Basis hierfür bildeten die Ergebnisse der unter Kapitel 5 beschriebenen und diskutierten experimentellen Arbeiten. Da die Versuche am Beispiel der am Standort des Salars de Salinas Grandes / Argentinien anstehenden lithiumchloridhaltigen, sulfatarmen Natursole ausgerichtet und durchgeführt wurden, bezieht sich auch die Verfahrensentwicklung auf diesen konkreten Fall. Eine Übertragung des gewählten Ansatzes auf andere Lösungen ist möglich, setzt aber, wie bei jeder Prozessentwicklung, lösungs- und standort-spezifische Untersuchungen sowie eine ausreichend hohe Startkonzentration an Lithium voraus.

Die Designparameter wurden aus den experimentellen Untersuchungen abgeleitet und darauf aufbauend die Verfahrensbeschreibung, die Grund- und Verfahrensfliessbilder sowie die Massenbilanz ausgearbeitet. Auf dieser Basis wurden die Verbrauchsdaten für die Hilfsstoffe sowie der Energiebedarf ermittelt sowie die für die Errichtung und den Betrieb einer entsprechenden Anlage erforderlichen Investitions- und Betriebskosten mit einer Genauigkeit von $\pm 50\%$ abgeschätzt. Über die sich anschließende Ermittlung des Kapitalflusses und eine Sensitivitätsanalyse konnten letztendlich Aussagen zur Wirtschaftlichkeit des entwickelten Verfahrens getroffen werden.

Die Aufbereitung und Vermarktung von KCl und Borsäure wurde dabei nur am Rande betrachtet, da der Schwerpunkt auf dem technischen Prozess der Kristallisation von Lithiumverbindungen lag.

Inwieweit das entwickelte Verfahren der angestrebten Ressourceneffizienz tatsächlich gerecht wird, war abschließend über die Gegenüberstellung mit einem konventionellen Verfahren zu ermitteln.

In den nachfolgenden Kapiteln 6.2 bis 6.7 sind die Ergebnisse der Verfahrensentwicklung sowie des Verfahrensvergleiches zusammengestellt und diskutiert. Auf die Angabe von Details wird verzichtet.

6.2 Festlegung der Designparameter

Generell entspricht die Prozessführung den der in der Versuchskonzeption dargestellten Hauptverfahrensschritten (siehe Kapitel 5.1). Die Basis für die Festlegung der Designparameter bildeten die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten sowie die am Standort Salinas Grandes gegebenen klimatischen Bedingungen. Darüber hinaus wurden die in der Aufgabenstellung definierten Voraussetzungen, die das Verfahren zur Gewährleistung der angestrebten Ressourceneffizienz erfüllen soll berücksichtigt.

Nachfolgend sind die wichtigsten Vorgaben zusammengefasst, ohne tiefer ins Detail zu gehen:

- Festlegung der Produktionskapazität auf 1 t/h batterietaugliches Lithiumchlorid.
- Unter Berücksichtigung der Regenzeit Festlegung der Betriebszeit auf 7.000 h pro Jahr.
- Aufkonzentrierung der Lösung durch solare Eindunstung bis zum Erreichen des experimentell ermittelten Endpunktes.
- Entborung der solar vorkonzentrierten Lösung unmittelbar nach der Kristallisation von NaCl.
- Keine Ernte des bei der solaren Eindunstung kristallisierenden NaCl und Verdrängung der in den interkristallinen Hohlräumen befindlichen Haftlauge durch spezifisch schwerere Lösung (Verdrängungslösung).
- Vor der Kristallisation von LiCl aus der solar vorkonzentrierten Lösung (Bittern) Anwendung der Kühlungskristallisation in Form einer Verdampfungskühlung zur Abreicherung von MgCl₂.
- Waschen des bei der technischen Eindampfung kristallisierenden Bischofites (MgCl₂·6H₂O) zur Reduzierung der Lithiumverluste.
- Nutzung des gewaschenen Bischofites zur Herstellung der Verdrängungslösung.
- Rückführung aller Mutterlaugen und Waschlösungen in vorgelagerte Prozessschritte.
- Anwendung einer Wärmerückgewinnung (z. B. Nutzung Wärmeinhalt Brüden).
- Nutzung der bei der technischen Eindampfung anfallenden Brüden.

6.3 Prozessbeschreibung

Insgesamt wird das Verfahren zur ressourceneffizienten Gewinnung von Lithiumchlorid aus Natursolen in folgende vier Areas unterteilt:

Area 100: Solare Eindunstung der Natursole

Area 200: Entborung und Gewinnung von Borsäure

Area 300: Technische Eindampfung und Kristallisation von LiCl (technische Qualität)

Area 400: Aufreinigung von LiCl (Batteriequalität)

Die Verknüpfung dieser Areas sowie die Hauptstoffströme sind in Abbildung 20 vereinfacht dargestellt. Nachfolgend wird der Prozess in Bezug auf jede einzelne Area beschrieben.

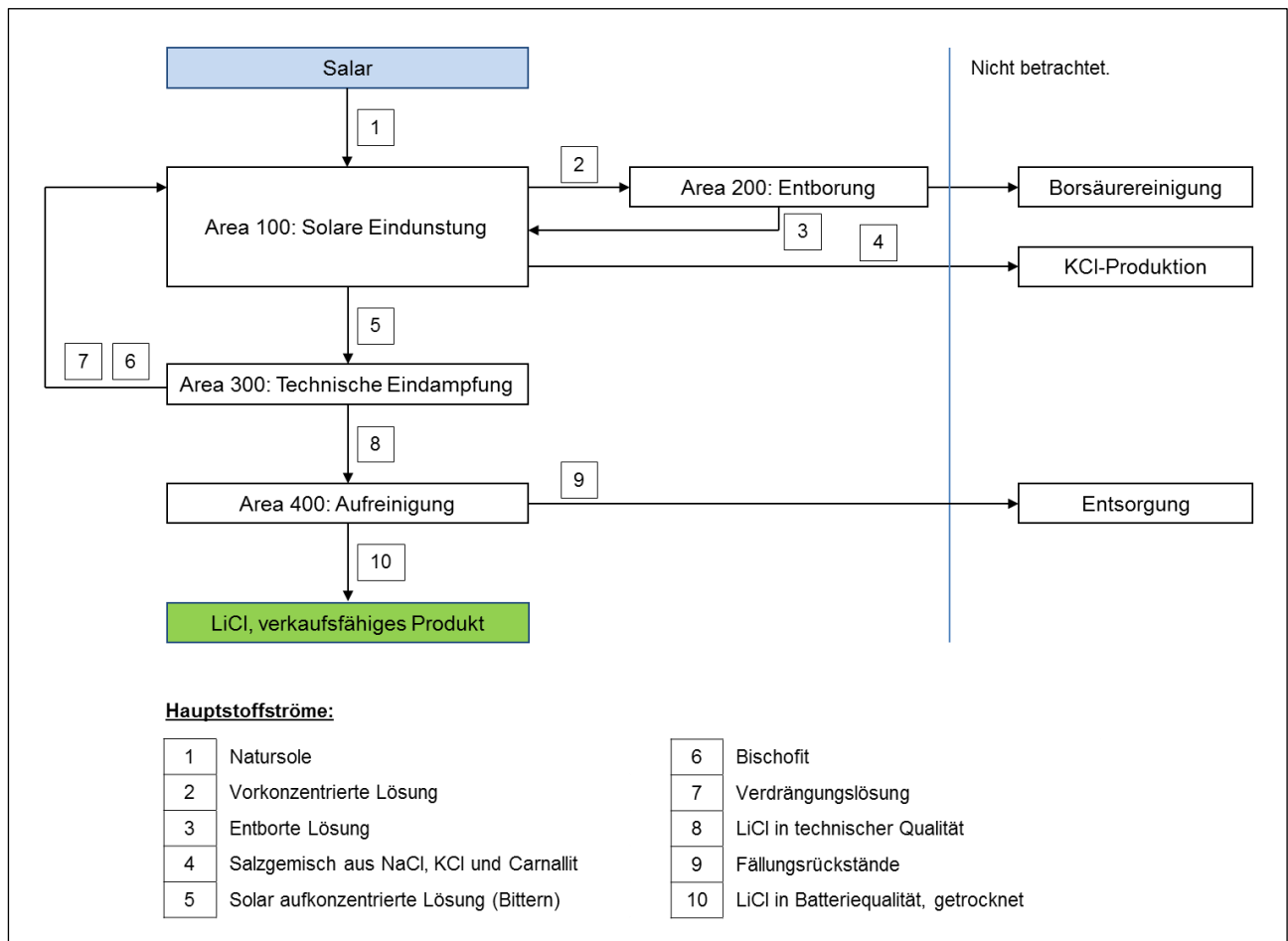


Abbildung 20: Vereinfachtes Grundfließbild des neuentwickelten Verfahrens zur Herstellung von batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.

Area 100: Solare Eindunstung der Natursole

Die lithiumchloridhaltige Natursole (1) wird über eine Brunnengalerie zu den Eindunstungsbecken (Solarponds) gepumpt. In der ersten Phase der Eindunstung kristallisiert ausschließlich NaCl. Da hierfür keine kommerzielle Verwendung vorgesehen ist, soll dies zunächst nicht geerntet werden und somit in den Becken verbleiben. Zur Reduzierung der Lithiumverluste wird eine spezifisch schwerere Lösung in die interkristallinen Hohlräume gepumpt, um die darin enthaltene lithiumchloridhaltige Lösung zu verdrängen. Diese sogenannte Verdrängungslösung (7) wird aus dem in Area 300 anfallenden Bischofit (6) unter Zugabe von Wasser hergestellt.

Die aus dieser ersten Eindunstungsstufe resultierende vorkonzentrierte Lösung (2) wird in Area 200 entbort (3) und anschließend weiter aufkonzentriert. Das dabei resultierende Salzgemisch aus

KCl, NaCl und Carnallit wird zur Herstellung von KCl verwendet. Die Aufbereitung erfolgt nach dem Stand der Technik in einer separaten Anlage. Die verbleibenden Bittern (5) werden in Area 300 bis hin zur Kristallisation von LiCl weiter technisch eingedampft.

Area 200: Entborung und Gewinnung von Borsäure

Die Entborung der vorkonzentrierten Lösung (2) erfolgt mittels Ionenaustauschverfahren und wird in mehreren Stufen durchgeführt. Das verwendete Austauscherharz ist nach jeder Stufe mit destilliertem Wasser zu spülen und mit Salzsäure und Natronlauge (jeweils 5 %-ig) zu regenerieren.

Zur Reduzierung der Lithiumverluste wird das direkt nach jedem Entborungsschritt anfallende Spülwasser in den NaCl-Solarpondkomplex in Area 100 zurückgeführt.

Alle bei der Regenerierung anfallenden Lösungen enthalten im wesentlichen Borsäure und NaCl und werden zur weiteren solaren Aufkonzentrierung in ein Eindunstungsbecken überführt. Aus der dabei entstehenden Suspension wird nach dem Stand Technik in einem separaten Anlagenteil vermarktungsfähige Borsäure hergestellt.

Die entborte Lösung (3) wird zur weiteren solaren Eindunstung zurück in Area 100 gepumpt.

Area 300: Technische Eindampfung und Kristallisation von LiCl (technische Qualität)

Die aus der solaren Eindunstung in Area 100 resultierende aufkonzentrierte Lösung (5) wird weiter technisch eingedampft. Dies erfolgt in zwei Schritten:

- Erste technische Eindampfung zur Kristallisation von Bischofit
- Zweite technische Eindampfung zur Kristallisation von Lithiumchlorid

Beide Eindampfstufen werden ihrerseits zweistufig durchgeführt.

Hierzu wird die aufkonzentrierte Lösung (5) zunächst mit lithiumhaltigen Lösungen aus nachgelagerten Prozessschritten vermischt und mittels Brüden- bzw. Dampfkondensat vorgewärmt. Nach der sich anschließenden ersten technischen Eindampfung wird die Lösung in einem Kühlkristallisator auf 10 °C abgekühlt. Dabei kristallisiert Bischofit (6).

Um das über die Haftlauge noch enthaltene LiCl zurückzugewinnen, wird der Bischofit (6) im sogenannten Deckprozess gewaschen. Hierzu wird ein Teilstrom der aus der solaren Eindunstung resultierenden Bittern (5) verwendet. Der gewaschene Bischofit bildet die Grundlage für die Herstellung der Verdrängungslösung (7), welche zum NaCl-Solarpondkomplex in Area 100 gepumpt

wird. Die resultierende Waschlösung wird zum Beginn der ersten technischen Eindampfung zurückgeführt.

Vor der weiteren Aufkonzentrierung wird der Überlauf (Mutterlauge) aus der Kühlungskristallisation analog zur ersten technischen Eindampfung mit Lösungen aus nachgelagerten Prozessschritten vermischt und mittels Verdrängungslösung (7) und Dampfkondensat vorgewärmt. Im ersten Verdampfer wird die Mutterlauge auf 120 °C aufgeheizt, um ihr weiter Wasser zu entziehen. Nach einer optionalen Entborung wird sie anschließend auf 135 °C erhitzt, um weiter Wasser zu verdampfen und letztendlich LiCl zu kristallisieren. Auch hier erfolgt eine Vorwärmung mittels Dampfkondensat.

Die in der resultierenden Suspension enthaltenen LiCl-Kristalle werden durch eine nachgeschaltete Waschstufe von der Haftlauge (Schmelze) befreit und anschließend über einen Deckprozess bis zur technischen Qualität aufgereinigt. Die weitere Aufbereitung des gewaschenen, feuchten Salzes (8) erfolgt in Area 400. Die verbleibende Mutterlauge sowie das resultierende Waschwasser werden zum Beginn der ersten bzw. zweiten technischen Eindampfung zurückgeführt.

Das aus der Eindampfung resultierende Brüdenkondensat wird zur Herstellung der Verdrängungslösung (7) verwendet.

Area 400: Aufreinigung von LiCl (Batteriequalität)

Für die weitere Aufreinigung des technischen LiCl (8) bis zur Batteriequalität wird das Kristallisat mit rückgeführter Prozesslösung und Wasser bei Temperaturen von über 100 °C aufgelöst. Aus der daraus entstehenden Lösung werden unter Zugabe von NaOH und Na₂CO₃ die noch enthaltenen Verunreinigungen gefällt und durch Filtration von der Lösung abgetrennt. Die dabei anfallenden Fällungsrückstände (9) sind auf geeignete Weise zu entsorgen. Durch die sich anschließende Abkühlung auf etwa 100 °C wird das Lithiumchlorid unter Ausnutzung seines positiven Temperaturkoeffizienten (siehe Abbildung 8) aus der gereinigten Lösung auskristallisiert und nach Abtrennung und Trocknung ins Produktlager verbracht (10).

Ein Teil des resultierenden Zentrifugates wird zum Auflöseprozess zurückgeführt, der verbleibende Teil wird beim Deckprozess des technischen Lithiumchlorids in Area 300 verwendet.

6.4 Stoffströme und Verbrauchskennziffern

Für das in Kapitel 6.3 beschriebene Verfahren wurde basierend auf den vorgegebenen Designparametern (siehe Kapitel 6.2) eine Massenbilanz erstellt. Die daraus resultierenden Massen für die in Abbildung 20 dargestellten Hauptstoffströme sind Tabelle 11 entnehmen.

Bei 7.000 Betriebsstunden pro Jahr ergibt sich bei einem stündlichen Durchsatz von 1,026 t an batterietauglichem Lithiumchlorid (10) eine jährliche Produktionsmenge von 7.182 t. Hierfür sind ca. 1,6 Mio. m³ Natursole notwendig.

Alle im Zusammenhang mit der Herstellung von LiCl anfallenden Mutterlaugen und Waschlösungen werden zur Reduzierung der Wertstoffverluste an jeweils geeigneten Stellen in den Prozess zurückgeführt, so dass hieraus keine flüssigen Prozessrückstände resultieren. Da das während der solaren Eindunstung kristallisierende NaCl nicht geerntet wird, fallen hier zunächst auch keine festen Rückstände an. Nach Erreichen der Kapazitätsgrenze bzw. nach Betriebsende muss das NaCl aus den Eindunstungsbecken ggf. geerntet und nach Stand der Technik aufgehaldet werden, sofern sich hierfür keine andere Nutzungsmöglichkeit ergibt.

Die bei der Aufreinigung des technischen Lithiumchlorids mit jährlich ca. 91 t anfallenden Fällungsrückstände (9) müssen im ungünstigsten Fall aufgehaldet werden. Alternativ können sie mit der Verdrängungslösung (7) vermischt und mit dieser in die Eindunstungsbecken zurückgeführt werden. Die Auslegung dieses Prozessschrittes war nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Tabelle 11: Hauptstoffströme des neuentwickelten Verfahrens zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.

Nr.	Bezeichnung	t/a
1	Natursole aus Salar de Salinas Grandes / Arg.	1.575.000
2	Vorkonzentrierte Lösung zur Entborung	359.520
3	Entborte Lösung zur weiteren solaren Eindunstung	384.860
4	Salzgemisch aus NaCl, KCl und Carnallit zur KCl-Produktion	119.679
5	Solar aufkonzentrierte Lösung zur technischen Eindampfung (Bittern)	59.150
6	Bischofit nach Kühlungskristallisation, ungewaschen	38.640
7	Verdrängungslösung, gesamt	57.190
8	LiCl in technischer Qualität	10.080
9	Fällungsrückstände zur Entsorgung	91
10	LiCl in Batteriequalität, getrocknet	7.182

Auf Grundlage der Massenbilanz wurde die Energiebilanz berechnet. Hierbei wurden nur die Apparate einbezogen, die für die energetische Betrachtung relevant sind. Anhand der Energiebilanz wurden anschließend die Apparate ausgelegt und die Verbrauchskennziffern ermittelt, welche die Grundlage für die Ermittlung der Betriebskosten bilden.

Die Verbrauchskennzahlen für die Herstellung von 7.182 t/a Lithiumchlorid in Batteriequalität sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Für eine ressourcenschonende Prozessführung wird das aus der Eindampfung resultierende Brückencondensat vollständig zur Herstellung der Verdrängungslösung (7) genutzt. Ein Überschuss zur Gewinnung von Trinkwasser ergibt sich nicht.

Tabelle 12: Verbrauchskennziffern des neuentwickelten Verfahrens zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.

Verbrauchsmaterial	Verbrauch in	Gesamtverbrauch inkl. Sicherheitsfaktor
Prozesswasser	Area 200, Area 300	140.000 t/a
Kühlwasser (Zirkulation)	Area 300, Area 400	1.820.000 t/a
Kaltwassersatz (Zirkulation)	Area 300	1.750.000 t/a
Dampf (5 bar)	Area 300, Area 400	35.000 t/a
Erdgas (zur Dampferzeugung)	Versorgung	7.000 t/h
HCl (5 %-ig)	Area 200	84.000 t/a
NaOH (5 %-ig)	Area 200, Area 400	140.000 t/a
Na ₂ CO ₃	Area 400	70 t/a
Elektrische Energie	alle Areas, Versorgung	4.060.000 kWh/a

6.5 Investitions- und Betriebskostenschätzung

Um die Wirtschaftlichkeit des neuentwickelten Verfahrens und der damit verbundenen technischen Anlage bewerten zu können, müssen die zu erwartenden Investitions- und Betriebskosten bekannt sein. Diese wurden anhand der erarbeiteten Verfahrensgrundlagen, der gegebenen Randbedingungen sowie der vorhandenen Erfahrungen bei der Planung ähnlicher Anlagen abgeschätzt.

Für die Ermittlung der Investitionskosten wurde die Methode der Zuschlagskalkulation gewählt. Bei dieser Methode werden den zuvor geschätzten Apparatkosten über sogenannte Zuschlagfaktoren die zusätzlichen Kosten, die sich bspw. aus dem Transport, der Installation, den Rohrleitungen sowie der Instrumentierung ergeben, aufgeschlagen. Die Höhe der verwendeten Zuschlagfaktoren orientierte sich an ULLMANN [24] und wurde den vorhandenen Bedingungen angepasst.

Daraus ergab sich für die Errichtung einer Anlage zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem Lithiumchlorid nach dem neuentwickelten Verfahren ein Investitionsbedarf von ca. 46 Mio. € (siehe Tabelle 13). Die Genauigkeit liegt bei ± 50 %.

Tabelle 13: Schätzung der Investitionskosten für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg. (Genauigkeit ± 50 %)

1. Kosten für installierte Apparate und Maschinen	22.620.658 €
2. Kosten für Rohrleitungen, Instrumentierung, Versorgung und Gebäude	12.441.362 €
3. Σ Positionen 1 und 2	35.062.020 €
4. Engineering, Bau und Unvorhergesehenes	10.518.606 €
Σ Positionen 3 und 4 (CAPEX Total)	45.580.625 €

Die für den Betrieb einer Anlage anfallenden laufenden Kosten ergeben sich sowohl aus den variablen als auch aus den fixen Kosten. Die variablen Kosten beziehen sich auf die Ausgaben für die mit der Produktion direkt verbundenen Verbrauchsmaterialien, während die fixen Kosten davon unabhängig anfallen und die Aufwendungen für bspw. Wartung, Instandhaltung, Vertrieb und Personal enthalten.

Die Verbrauchskennzahlen für die Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem Lithiumchlorid nach dem neuentwickelten Verfahren wurden anhand der Massen- und Energiebilanz ermittelt. Die verwendeten Preise und Faktoren basieren vergleichbaren Projekten bzw. der aktuellen Marktlage.

Danach belaufen sich die Kosten für den Betrieb einer entsprechenden Anlage auf ca. 12 Mio. € (siehe Tabelle 14); die spezifischen Kosten für Herstellung von 1 t LiCl liegen bei etwa 1.643 €.

Tabelle 14: Schätzung der Betriebskosten für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.

Variable Kosten (für Verbrauchsmaterialien gemäß Tabelle 12)	6.395.760 €/a
Fixe Kosten (für Wartung, Instandhaltung Vertrieb, Personal, Unvorhergesehenes)	849.099 €/a
Total variable + fixe Kosten	7.244.859 €/a
Abschreibung (10 % von CAPEX gemäß Tabelle 13)	4.558.063 €/a
OPEX Total	11.802.922 €/a
Spezifische Kosten für die Produktion von 1 t LiCl	1.643 €/a

Bei Berücksichtigung der Herstellung von KCl und Borsäure als verkaufsfähige Nebenprodukte reduzieren sich die geschätzten Betriebskosten auf ca. 6 Mio. € pro Jahr und der spezifische Herstellungspreis für eine Tonne LiCl auf 849 € (siehe Tabelle 15). Aufgrund dieser Halbierung der Kosten sowie aus der formulierten Zielstellung einer möglichst vollständigen Nutzung der Natursolen sollte die Gewinnung der verkaufsfähigen Nebenprodukte bei der Planung eines entsprechenden Vorhabens in Betracht gezogen werden.

Tabelle 15: Schätzung der Betriebskosten für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg. unter Berücksichtigung der Herstellung von KCl und Borsäure als Nebenprodukte

LiCl-Produktion	1,026 t/h	7.382 t/a	Betriebskosten, gesamt		11.802.922 €
Abzüglich					
KCl-Produktion	3,71 t/h	26.726 t/a	Zusatzerlös ^{*)}	162 €/t	4.209.408 €
Borsäure-Produktion	0,37 t/h	2.671 t/a	Zusatzerlös ^{*)}	575 €/t	1.493.275 €
Betriebskosten für die Produktion von 7.182 t/a LiCl abzgl. der Zusatzerlöse					6.100.239 €
Spezifische Kosten für die Produktion von 1 t LiCl abzgl. der Zusatzerlöse					849 €

*) Unter Berücksichtigung des zu erwartenden Aufwandes der zusätzlichen Produktionskosten sowie des Verkaufserlöses.

6.6 Kapitalfluss und Sensitivitätsanalyse

In Kombination mit der zu erwartenden Erlössituation lassen sich auf Basis der geschätzten Investitions- und Betriebskosten Aussagen zur Wirtschaftlichkeit des Projektes ableiten. Dazu wird als Kenngröße der Kapitalfluss herangezogen. Dieser wurde für fünf verschiedene Szenarien über einen Zeitraum von 20 Jahren erstellt. Hierbei wurde bei gleichbleibender Produktionskapazität von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl von zwei verschiedenen Verkaufspreisen, einem Kapitaldienst von 50 % und 30 % sowie von verdoppelten Betriebskosten ausgegangen. Bezüglich der Betriebskosten wurde mit der ökonomisch ungünstigeren Variante ohne Berücksichtigung der verkaufsfähigen Nebenprodukte gerechnet. Ein Überblick über die Szenarien gibt Tabelle 16.

Tabelle 16: Szenarien der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das neuentwickelte Verfahren zur Herstellung von 7.182 t/a batterietauglichem LiCl aus lithiumchloridhaltiger Natursole vom Salar de Salinas Grandes / Arg.

Szenario	Variablen			Ergebnis	
	Verkaufspreis	Betriebskosten	Eigenkapital	Kapitalfluss ^{*)}	Refinanzierung
Szenario 1	7.500 €/t LiCl	11,8 Mio. €	50 %	25,7 Mio. €	2,96 a
Szenario 2	3.750 €/t LiCl	11,8 Mio. €	50 %	10,5 Mio. €	4,13 a
Szenario 3	7.500 €/t LiCl	11,8 Mio. €	70 %	26,8 Mio. €	3,29 a
Szenario 4	3.750 €/t LiCl	11,8 Mio. €	70 %	11,6 Mio. €	4,67 a
Szenario 5	7.500 €/t LiCl	23,6 Mio. €	50 %	19,2 Mio. €	3,25 a

*) Für das erste Jahr bei voller Produktion.

In Szenario 1 wurde ein marktüblicher Verkaufspreis von 7.500 €/t LiCl [25] bei 50 % Eigenkapital und den in 6.5 angegebenen Betriebskosten angenommen. Es zeigt sich, dass eine nach dem neuentwickelten Verfahren arbeitende Anlage unter den festgelegten Randbedingungen bereits im Jahr des Produktionsbeginns wirtschaftlich betrieben werden kann. Bereits für das zweite Jahr ergibt sich bei voller Produktionsleistung ein Kapitalfluss von etwa 26 Mio. €. Dementsprechend ist die Anlage nach knapp drei Jahren refinanziert.

Da die Wirtschaftlichkeit in großem Maße auch von den Produktpreisen, dem Eigenkapitalanteil und den Betriebskosten abhängig ist, wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, bei der die jeweiligen Parameter verändert wurden. Dies soll zeigen, wie robust sich die Ökonomie des Projektes gegenüber Veränderungen mit wirtschaftlicher Relevanz verhält.

Das Szenario 2 entspricht dem Fall, dass der Preis für batterietaugliches Lithiumchlorid einbricht. Dazu wurde ein Verkaufspreis von 3.750 €/t anstatt 7.500 €/t angesetzt, was einem Preisverfall von 50 % entspricht. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass sich die Anlage ökonomisch sinnvoll betreiben lässt. Für das erste Jahr unter voller Produktion wurde ein Kapitalfluss von über 10 Mio. € ermittelt. Das Projekt hat sich unter den in diesem Szenario gewählten Bedingungen in 4,1 Jahren amortisiert.

Die Szenarien 3 und 4 korrespondieren mit den Szenarien 1 und 2, berücksichtigen jedoch einen höheren Eigenkapitalanteil von 70 %. Der Kapitalfluss ist geringfügig reduziert, während sich die Amortisationszeit leicht erhöht.

Im Szenario 5 wird gegenüber Szenario 1 von verdoppelten Betriebskosten ausgegangen. Der Kapitalfluss reduziert sich dadurch auf 19 Mio. €, während sich die Amortisationszeit auf 3,25 Jahre erhöht.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass auch bei ungünstigen Randbedingungen eine nach dem neuentwickelten Verfahren arbeitende Anlage wirtschaftlich betrieben werden kann. Die Integration der Nebenprodukte in die Wertschöpfungskette führt zu einer generellen Verbesserung der wirtschaftlichen Situation des Projektes. Darüber hinaus ist für die nächsten Jahre mit einer deutlichen Preissteigerung für Lithiumverbindungen zu rechnen.

6.7 Verfahrensvergleich

Da nachgewiesen werden konnte, dass das neuentwickelte Verfahren technisch machbar ist und die damit verbundene Anlage wirtschaftlich arbeitet, besteht der nächste Schritt darin, dieses mit einem konventionellen Verfahren zu vergleichen. Dies beinhaltet folgende Hauptprozessschritte:

1. Herstellung einer konzentrierten Lösung
2. Abreicherung von Magnesium durch Fällung von $Mg(OH)_2$ mit Kalkmilch
3. Synchrone Abreicherung von Calcium durch Fällung von Gips durch Zufuhr von Na_2SO_4
4. Abreicherung von Calcium durch Fällung von Calciumcarbonat mit Sodalösung
5. Entfernung von Bor und zweiwertiger und dreiwertiger Metalle durch Ionenaustausch
6. Fällung von Li_2CO_3 durch Zufuhr von Sodalösung
7. Aufbereitung der Mutterlauge durch Rückgewinnung der noch enthaltenen Menge an Li_2CO_3
8. Auflösen des Li_2CO_3 in HCl
9. Eindampfung und Kristallisation von batterietauglichem LiCl

Der Vergleich geschieht auf Basis der pro Tonne an produziertem Lithiumchlorid verbrauchten Chemikalien und Betriebsmitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Ausgenommen aus der Betrachtung wurde der Verbrauch für die Entbohrung, da diese in beiden Verfahren gleichermaßen benötigt wird. Der Verbrauch an elektrischer Energie wurde ebenfalls nicht berücksichtigt, da für eine Vergleichbarkeit auch für das konventionelle Verfahren ein Process Design erforderlich ist.

Tabelle 17: Verbrauch an Chemikalien und Betriebsmitteln für die Herstellung von 1 t LiCl in Batteriequalität nach dem neuentwickelten und dem konventionellen Verfahren

Stoff	Dimension	Neuentwickeltes Verfahren	Konventionelles Verfahren
Ca(OH) ₂	t / t LiCl	-	1,642
Na ₂ SO ₄	t / t LiCl	-	3,400
NaOH	t / t LiCl	0,152	-
Na ₂ CO ₃	t / t LiCl	0,003	2,869
Dampf	t / t LiCl	4,13	0,801
Prozesswasser	t / t LiCl	2,62	13,158
Kühlwasser (nur Zirkulation)	t / t LiCl	217,13	-
Kaltwasser (nur Zirkulation)	t / t LiCl	209,21	-

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass beim konventionellen Verfahren große Mengen an Chemikalien für die Reinigung der Lösung und für die Fällungsreaktionen von Li₂CO₃ sowie dessen chemische Umwandlung in LiCl benötigt werden. Auch der Prozesswasserverbrauch ist deutlich höher.

Demgegenüber ist der Verbrauch an thermischer Energie und Nutzkälte beim neuentwickelten Verfahren höher als bei dem konventionellen. Mit Hinblick auf die Ressourceneffizienz muss allerdings berücksichtigt werden, dass Chemikalien meist auch mit einem nicht unerheblichen Energieaufwand produziert werden. Ergänzend kommt hinzu, dass diese zum Produktionsstandort transportiert werden müssen.

Neben der Einsparung an Fällungschemikalien fallen Fällungsrückstände nur in geringen Mengen an, so dass sich hieraus kein zusätzlicher Aufwand für deren Beseitigung ergibt. Folglich ist der

Aufwand für Logistik und Infrastruktur, der für die Bereitstellung der Hilfsmaterialien, Entsorgung der Prozessabfälle im neuentwickelten Verfahren aufgewendet werden muss, geringer.

Es ist bereits heute technisch möglich, den Energiebedarf des entwickelten Verfahrens einschließlich der Stromerzeugung mittels regenerativer Energiequellen abzudecken, z. B. durch Photovoltaik-, solare Kühl-, und solarthermische Anlagen. Ökonomische Gesichtspunkte sind allerdings bei der Einführung der regenerativen Energiequellen zu berücksichtigen.

Beim konventionellen Verfahren ist eine Integration der regenerativen Energiequellen nur in geringem Ausmaß, z. B. bei der Dampferzeugung, möglich. Die Produktionsprozesse für die benötigten Chemikalien basieren auf etablierten Verfahren, die nicht unmittelbar beeinflussbar sind.

Alle diese Aspekte wirken sich positiv auf die Bilanzierung des neuentwickelten Verfahrens aus.

7 Öffentlichkeitsarbeit

Das im Rahmen des Forschungsvorhabens gewonnene und erweiterte Know-how bezüglich der direkten Gewinnung von Lithiumverbindungen aus wässrigen Lösungen wird bei der weltweiten Akquisition von Projekten mit vergleichbarer Aufgabenstellung einfließen. Darüber hinaus sollen die Ergebnisse auf Messen, Tagungen und durch Veröffentlichungen bekanntgemacht werden.

Auf der HANNOVER MESSE 2015 beteiligte sich die K-UTEC AG als Mitaussteller am Messestand der DBU und stellte hier insbesondere das DBU-Förderprojekt vor. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse auf dem Fachforum für Umwelttechnik & Ressourceneffizienz im Rahmen eines Vortrages präsentiert.

Auf der ACHEMA 2015 war die K-UTEC AG mit einem eigenen Messestand vertreten, um insbesondere ihre Leistungsspektrum im Bereich der chemisch-physikalischen Verfahrenstechnik zur Herstellung von Düngemitteln und definierten Salzen für die chemische Industrie vorzustellen. In diesem Zusammenhang wurden auch die Ergebnisse des Forschungsvorhabens berücksichtigt.

Darüber hinaus wurden im März 2015 dem Staatssekretär des Bergbauministeriums der Provinz Jujuy / Argentinien die wichtigsten Ergebnisse der Studie präsentiert. Die Provinz Jujuy ist neben den Provinzen Salta und Tucumán die Provinz in der sich viele Salzseen befinden, in denen Lithium in gelöster Form vorliegt. Über diesen Weg will die Provinzregierung v. a. potentielle Investoren erreichen, um Investitionen in Lithiumprojekte zu generieren. Im Ergebnis dieser Besprechung wurde vereinbart, dass dem Bergbauministerium für die Vorhabensentwicklung zeitnah eine Machbarkeitsstudie mit einer Genauigkeit von $\pm 30\%$ vorgelegt wird.

8 Fazit und Ausblick

Am Beispiel der am Salar de Salinas Grandes / Argentinien vorkommenden Natursole konnten für die ausgearbeitete neuartige Prozessroute zur Herstellung von Lithiumchlorid sowohl die technisch-ökonomische Machbarkeit als auch eine ressourcenschonende Betriebsweise demonstriert werden. Eine Übertragung des gewählten Ansatzes auf andere lithiumchloridhaltige Natursolen ist möglich, setzt aber, wie bei jeder Prozessentwicklung, lösungs- und standortspezifische Untersuchungen sowie eine ausreichend hohe Startkonzentration an Lithium voraus.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konzentrierten sich die grundlegenden Untersuchungen auf die Löslichkeiten des ternären Systems $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. In vielen Natursolen tritt CaCl_2 als zusätzliche Komponente auf, welche Einfluss auf die Löslichkeiten hat. Dieses System ist derzeit noch nicht ausreichend untersucht.

Die in diesem Bericht getroffenen Aussagen beziehen sich auf Systeme mit geringer Sulfatkonzentration. In Lösungssystemen, in denen zusätzlich MgSO_4 in relevanten Konzentrationen vorhanden ist, werden die ermittelten Sachverhalte nicht vollständig zutreffen. Es ist unter technischen Gesichtspunkten leicht möglich, MgSO_4 durch Fällung mit Kalkmilch aus dem System zu entfernen. Eine gezielte fraktionierte Kristallisation zur Entfernung des MgSO_4 aus der Lösung, z. B. als Bittersalz, ist unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten zu bevorzugen. Aber auch hierfür ist der generelle Kenntnisstand zu den Gleichgewichten der entsprechenden Lösungssysteme noch sehr gering.

In rein sulfatischen Systemen kann die Gewinnung von Li_2SO_4 durch fraktionierte Kristallisation in ähnlicher Weise erfolgen, wie die Gewinnung von LiCl im neuentwickelten Verfahren. Die Gewinnung ist hier jedoch erheblich komplizierter, da Li_2SO_4 im Unterschied zu LiCl in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalisulfaten deutlich geringer löslich ist und diese zusätzlich häufig mit steigender Temperatur abnimmt. Die Entwicklung eines entsprechenden Verfahrens stellt eine eigene Aufgabenstellung dar und konnte im Rahmen dieses Projektes nicht erschöpfend bearbeitet werden.

9 Quellen

- [1] Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen. Ergänzte Projektskizze. –Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; 26.10.2009
- [2] Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen - Phase 2. Folgeantrag zum DBU-Vorhaben Az. 26826-31. –Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; 09.12.2011
- [3] Marx, H.; Schultheis, B.; Koch, F.: Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen – Phase 1. Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben Az. 26826-31; gefördert durch DBU. –Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; 18.05.2011
- [4] Marx, H.; Schultheis, B.; Koch, F.: Design eines ressourceneffizienten Verfahrens zur Herstellung von Lithiumverbindungen und Nebenprodukten aus Natursolen – Phase 2. 1. Zwischenbericht zum FuE-Vorhaben Az. 29240-31; gefördert durch DBU. –Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; 23.01.2013
- [5] Garrett, D. E.: Handbook of lithium and natural calcium chloride. Their deposits, processing, usus and properties. -1. Edition. –Amsterdam: Elsevier Academic Press; 2004
- [6] Landsat Orthorectified Mosaic Data Dictionary: Entity ID MES-20-20_LL_2000, Earliest Acq Date 2000/06/05, Satellite Landsat, Sensor ETM, Datum WGS84, Latest Acq Date 2002/06/27, UTM Zone 20, File Format GeoTIFF, Starting Row 1, Starting Colum 1, Row Count 19598, Colum Count 25574, Units Meters, X Start 136073.25, Y Start -2488256.625, X Increment 14.25, Y Increment -14.25, Component Count 14; Coordinates: Center Latitude 23°45'06.19"S, Center Longitude 64°46'59.13"W, NW Corner Lat 22°27'43.11"S, NW Corner Long 66°32'08.45"W, NE Corner Lat 22°30'02.76"S, NE Corner Long 62°59'42.90"W, SE Corner Lat 25°01'23.43"S, SE Corner Long 62°59'42.57"W, SW Corner Lat 24°58'46.13"S, SW Corner Long 66°36'15.55"W; provided by U. S. Department of the Interior / U. S. Geological Survey (<https://lta.cr.usgs.gov>)
- [7] <http://de.wikipedia.org>; Stand: 07/2011
- [8] Paoli, H.: Recursos Hídricos de la Puna, Valles y Bolsones Áridos del Noroeste Argentino. –Salta/Argentina: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) y Estación Experimental Agropecuaria (EEA); 09/2002

- [9] Garkus, H. A.: Bestimmung des Potentials des Salars Salinas Grandes hinsichtlich der Ressourcen und der Infrastruktur für die Nutzung ihrer an Li-K-B reichen Solen / Analysis of Salinas Grandes potential in terms of resources and infrastructure for using Salinas Grandes Li-K-B rich brines. – Salta/Argentina: Servicios Mineros S.R.L.; 07/2009; unveröffentlicht
- [10] Houston, J.: Technical Report on the Salinas Grandes-Guayatayoc Project. Jujuy-Salta Provinces, Argentina. NI 43-101 Report Prepared on behalf of OROCOBRE LTD; April 30, 2010
- [11] Allendorf, A., Wieser, B., Schicht, T., Koch, F.: Review of accessible and existent data and creation of an extensive data compendium for the Salinas Grandes Salar, Argentina. –Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; 2011; unveröffentlicht
- [12] Wang, J.; Gao, S.; Liu, Z.: On the isothermal solubilities of HCl–MgCl₂–H₂O and LiCl–MgCl₂–H₂O systems at –10 °C. *Chin. J. Appl. Chem.* 1992, 9, 91–94.
- [13] Li, Y.; Song, P.; Xia, S.; Gao, S.: Prediction of the component solubility in the ternary systems HCl–LiCl–H₂O, HCl–MgCl₂–H₂O and LiCl–MgCl₂–H₂O at 0 °C and 20 °C using the ion interaction model. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2000, 24, 295–308.
- [14] Shevchuk, V.G.; Vaisfel'd M.I.: The Li₂Cl₂ + MgSO₄ = Li₂SO₄ + MgCl₂–H₂O system at 35 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1964, 9, 1491–1494.4
- [15] Vaisfel'd, M.I.; Shevchuk, V.G.: The Li₂Cl₂ + MgSO₄ = Li₂SO₄ + MgCl₂–H₂O system at 50 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1967, 12, 887–889.
- [16] Yang, J.; Ji, J.: Solubility in the ternary system LiCl + MgCl₂ + H₂O at 60 and 75 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010, 84, 1169–1173.
- [17] Vaisfel'd, M.I.; Shevchuk, V.G.: The Li₂Cl₂ + MgSO₄ = Li₂SO₄ + MgCl₂–H₂O system at 75 °C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1968, 13, 312–314.
- [18] Brendler, V.; Voigt, W.: Isopiestic measurements at high temperature: II. The ternary system LiCl–MgCl₂–H₂O at 155 °C. *J. Solution Chem.* 1995, 24, 917–924.
- [19] Pitzer, K.S.: Ion interaction approach: Theory and data correlation. In: Pitzer K.S. (ed.) *Activity coefficients in electrolyte solutions*. CRC Press, Boca Raton, 1991, pp 75–153.
- [20] Autorenkollektiv: Handbuch des Chemikers. Band III: Chemische Gleichgewichte und Kinetik, Lösungen, Elektrochemie, Analytische und Technische Chemie. Berlin: VEB Verlag Technik; 1959

- [21] Marx, H.; Schultheis, B.; Rößler, M.; Katzmann, G.; Hornung, V.: Methode zum Austausch von interkristallinen Salzlösungen in flachen Becken. -Antrag auf Erteilung eines Patents. -Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; eingereicht beim Deutschen Patent- und Markenamt am 29.04.2014
- [22] Marx, H.; Rößler, M.; Schultheis, B.; Koch, F.; Heß, J.: Methode zur Gewinnung von Lithiumchlorid. -Antrag auf Erteilung eines Patents. -Sondershausen: K-UTEC AG Salt Technologies; eingereicht beim Deutschen Patent- und Markenamt am 21.01.2015
- [23] Autorenkollektiv: Spravotschnik - Löslichkeit von Salzsystemen. Band 1 / Buch 2: Dreikomponentensysteme. -Leningrad: Chemie Verlag; 1973
- [24] Bartholomé, E.; Biekert, E.; Hellmann, H.; Ley, H. (Hrsg.): Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Band 4: Verfahrensentwicklung und Planung von Anlagen – Dokumentation. 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage. –Weinheim: Verlag Chemie; 1974
- [25] <http://www.alibaba.com>; Stand: 25.02.2015