Lithiumgewinnung aus Primärrohstoffen unter Verwendung elektrodialytischer Verfahren

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Gunther Martin
geboren am 17.11.1986 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

Freiberg, 26.09.2017

Danksagung

Ich möchte einer ganzen Reihe von Personen gern danken, die mich im Laufe meiner Promotion auf unterschiedlichste Weise unterstützt haben.

Mein erster Dank geht an Herrn Prof. Dr. Martin Bertau für die exzellente fachliche Betreuung, die vielen fruchtbaren Diskussionen mit tollen Ideen und natürlich die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Institut. Herrn Prof. Dr. Michael Höck danke ich nicht nur für die Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten, sondern auch für die sehr gute Zusammenarbeit bei der Erstellung gemeinsamer Veröffentlichungen.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. Carsten Pätzold für die Unterstützung in allen technischen und organisatorischen Fragestellungen, sowie bei der Einarbeitung in das Thema der Lithiumgewinnung. Im gleichen Atemzug möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie für die sehr gute praktische Unterstützung, unter anderem bei der Durchführung von Analysen, sowie das angenehme Arbeitsklima bedanken. Des Weiteren möchte ich mich auch bei Mitarbeitern anderer Institute der TU Bergakademie Freiberg, insbesondere Frau Dr. Anke Schneider und Herrn Dr. Horst Schmidt (Institut für Anorganische Chemie) und Herrn Lars Rentsch (Lehrstuhl für Industriebetriebslehre, Produktionswirtschaft, Logistik), bedanken, welche durch ihre sehr gute Zusammenarbeit zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Aber auch im Privatleben gibt es wichtige Personen, die aufgrund ihrer Unterstützung ebenfalls einen erheblichen Anteil an dieser Arbeit haben.

Hierbei möchte ich meine Eltern und meinen Bruder für die Unterstützung während der letzten Jahre hervorheben. Des Weiteren möchte ich meiner Freundin, welche mir in den letzten Jahren immer wieder zur Seite stand, einen recht herzlichen Dank aussprechen.

Publikationen

Teile der Dissertation wurden in Form von Fachbeiträgen, Patenten, Vorträgen und Postern publiziert.

Veröffentlichungen

M. Bertau, W. Voigt, A. Schneider, G. Martin, *Lithium Recovery from Challenging Deposits: Zinnwaldite and Magnesium-Rich Salt Lake Brines, CBEN* **2017**, 56 (10), 2544, 10.10002/cben.201700011.

A. Schneider, H. Schmidt, M. Meven, E. Brendler, J. Kirchner, G. Martin, M. Bertau, W. Voigt, *Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part I: Effect of thermal treatment on properties and structure of zinnwaldite, Miner. Eng.* **2017**, *111*, 55–67, DOI 10.1016/j.mineng.2017.05.006.

G. Martin, A. Schneider, W. Voigt, M. Bertau, *Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate, Miner. Eng.* **2017**, *110*, 75–81, DOI 10.1016/j.mineng.2017.04.009.

G. Martin, C. Pätzold, M. Bertau, *Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite, Int. J. Min. Process.* **2017**, *160*, 8–15, DOI 10.1016/j.minpro.2017.01.005.

M. Bertau, W. Voigt, A. Schneider, G. Martin, *Lithiumgewinnung aus anspruchsvollen Lagerstätten: Zinnwaldit und magnesiumreiche Salzseen, Chem. Ing. Tech.* **2017***, 89,* 64–81, DOI 10.10002/cite.201600101.

G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, *Lithium market research – global supply, future demand and price development, Energ. Storage Mater.* **2017**, *6*, 171–179, DOI 10.1016/j.ensm.2016.11.004.

M. Bertau, P. Fröhlich, B. Brett, T. Lorenz, G. Martin, *Wertmetalle - Gewinnungsverfahren, aktuelle Trends und Recyclingstrategien*, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2586–2624, DOI 10.1002/ange.201605417, *Valuable Metals – Recovery Processes, Current Trends and*

Recycling Strategies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2544–2580, DOI 10.1002/anie.201605417.

Deutsche Patentanmeldungen

Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2016 208 407.0, *Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterierückständen mittels CO_2-Behandlung*, **2016**.

Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2016 212 242.8, *Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure aus phosphorhaltigen Primär- und Sekundärrohstoffen*, **2016**.

Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2016 204 360.9, *Verfahren zur Herstellung einer rubidium- und lithiumhaltigen wässrigen Lösung aus rubidium- und lithiumhaltigen Mineralien*, **2016**.

Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2015 208 690.9, *Elektrodialytische Herstellung von Phosphorsäure und Vorrichtung*, **2015**.

Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2015 221 759.0, *Verfahren zur CO_2-Behandlung von getemperten lithiumhaltigen Mineralien zur Herstellung von Lithiumcarbonat*, **2015**.

Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2015 203 395.3, *Verfahren zur elektrodialytischen Herstellung von Lithiumhydroxid aus verunreinigten lithiumhaltigen wässrigen Diluaten*, **2014**.

Europäische Patentanmeldungen

Europäische Patentanmeldung Nr. EP 16 169 183.7, *Elektrodialytische Herstellung von Phosphorsäure und Vorrichtung*, **2016**.

Europäische Patentanmeldung Nr. 16 157 263.1, *Verfahren zur elektrodialytischen Herstellung von lithiumhydroxidhaltigen wässrigen Lösungen aus verunreinigten lithiumhaltigen wässrigen Lösungen*, **2016**.

Vorträge

ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2016, *Neuartiger Verfahrensansatz zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus Zinnwaldit*, Aachen, **14.09.2016**.

Symposium ACHEMA 2015, *Electrodialytic production of lithium hydroxide from lithium sulfate containing solutions*, Frankfurt am Main, **16.06.2015**.

Infotag Dechema „Wiedergewinnung strategischer Metalle“, *Gewinnung strategischer Metalle aus Sekundärrohstoffen*, Frankfurt am Main, **13.05.2014**.

Posterbeiträge mit Aufnahme im Tagungsband

Tagungsband Jahrestagung 2015 Aufbereitung und Recycling, *Gewinnung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Mineralien mittels CO_2-Behandlung*, Freiberg, **2015**.

Aachener Membran Kolloquium, *Simulation of inorganic electrodialytic processes*, Aachen, **2014**, 221–226.

Tagungsband Jahrestagung 2014 Aufbereitung und Recycling, *Gewinnung von Lithium aus Zinnwaldit*, Freiberg, **2014**.

Sonstige Beiträge

G. Martin, R. Lohmeier, J. Eschment, M. Bertau, P. Fröhlich *Phosphorrecycling: Flexibel und zukunftssicher*, *Recycling Magazin 13/2017*, **2017**, 24–27.

U. Šingliar, G. Martin, S. Hippmann, K. Meiner, M. Bertau, *Technical Note: Flotation as a method for concentration of precious metals in electric arc furnace slag, Int. J. Min. Process.* **2016**, *156*, 134–136, DOI 10.1016/j.minpro.2016.09.002.

G. Martin, M. Bertau, *Sächsisches Verfahren zur Lithiumgewinnung aus heimischen Rohstoffen*, GIT Labor-Fachzeitschrift 09/2016,Wiley-VCH, Weinheim, **2016**, 46–49.

G. Martin, P. Fröhlich, K. Golon, M. Bertau, *Rückgewinnung von Indium*, *Recycling Magazin Sonderheft Metallrecycling 07/2014*, **2014**, 35–37.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Allgemeiner Teil 5

2.1 Grundlagen der Lithiumgewinnung 5

2.1.1 Wirtschaftliche Bedeutung von Lithiumverbindungen 6

2.1.2 Primäre Lithiumvorkommen 9

2.1.3 Primäre Lithiumgewinnung 13

2.2 Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit durch chemischen Aufschluss mit Mineralsäuren 27

2.2.1 Untersuchungen des Laugungsverhaltens von Zinnwaldit mit Mineralsäuren 27

2.2.2 Untersuchungen zur Fluoridfreisetzung beim Aufschluss von Zinnwaldit mit Mineralsäuren 30

2.2.3 Aufschluss von Zinnwaldit mittels Salzsäurelaugung 32

2.2.4 Aufarbeitung der polymetallischen Aufschlusslösung unter Abtrennung der Nebenkomponenten Fe, K, Al, F 38

2.2.5 Teilkonzentrierung und Aufreinigung der lithiumhaltigen Aufschlusslösung mittels Elektrodialyse 45

Exkurs: Grundlagen und Anwendungen der Elektrodialyse 46

2.2.6 Lithiumcarbonatfällung 51

2.2.7 Wirtschaftliche Betrachtung des salzsauren Verfahrens zur Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit 52

2.3 Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit mittels CO_2-Aufschluss 56

2.3.1 Untersuchung des Kalzinierungsverhaltens von Zinnwaldit 57

2.3.2 Optimierung der Lithiumausbringung beim CO_2-Aufschluss 58

2.3.3 Konzentrierung der lithiumhaltigen Aufschlusslösung mittels monoselektiver Elektrodialyse....66

2.3.4 Lithiumcarbonatfällung....68

2.3.5 Erhöhung der Rubidiummobilisierung durch Carbonatsalzzugabe beim CO_2-Aufschluss von Zinnwaldit....70

Exkurs: Statistische Versuchsplanung....71

2.3.6 Wirtschaftliche Betrachtung der Direktcarbonatisierung zur Gewinnung von Lithiumcarbonat....75

2.3.7 Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Direktcarbonatisierung zur Gewinnung von Lithiumcarbonat....80

2.4 Elektrodialytische Herstellung von Lithiumhydroxid....84

2.4.1 Einsatz von Membranverfahren zur Herstellung von Lithiumhydroxid....85

Exkurs: Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM)....87

2.4.2 Bipolare elektrodialytische Prozessierung analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösungen....90

2.5 Simulation monoselektiver elektrodialytischer Prozesse....99

2.5.1 Theoretische Grundlagen zur Simulation elektrodialytischer Prozesse....100

2.5.2 Berechnungsgrundlagen zur Simulation elektrodialytischer Prozesse....101

2.5.3 Praktische Bestimmung der Membranalkaliselektivitäten....103

2.5.4 Praktische Verifizierung der Simulation....106

2.5.5 Berücksichtigung des Wassertransportes hydratisierter Ionen....107

2.5.6 Anwendung der Simulation auf die Gewinnung von Lithiumhydroxid mittels bipolarer Elektrodialyse....112

2.6 Bipolare elektrodialytische Prozessierung technischer, lithiumsulfathaltiger Lösungen....115

2.6.1 Filtrationseinheit zur Abtrennung schwerlöslicher Hydroxide 115

2.6.2 Experimenteller Einsatz des Verfahrens unter kontinuierlicher Filtration bei der bipolaren Salzspaltung von Lithiumsulfat 117

2.6.3 Wirtschaftliche Betrachtung des Einsatzes einer kontinuierlichen Filtration in der bipolaren Elektrodialyse 121

Exkurs: Fünfkammerelektrodialyse 124

3 Zusammenfassung 127

4 Ausblick 132

5 Experimenteller Teil 134

5.1 Verwendete Chemikalien und Materialien 134

5.2 Geräteübersicht 136

5.2.1 Mechanische Anlagentechnik 136

5.2.2 Thermische Anlagentechnik 136

5.2.3 Chemische Anlagentechnik im Labormaßstab 136

5.2.4 Chemische Anlagentechnik im Technikumsmaßstab 138

5.3 Charakterisierung von Analyten 139

5.3.1 Atomabsorptionsspektrometer 139

5.3.2 Röntgenspektrometer 139

5.3.3 Ionenchromatograph 140

5.3.4 Dynamisch thermischer Analysator 140

5.3.5 Elementaranalyse 141

5.3.6 Partikelgrößenanalysator 141

5.3.7 Spektralphotometer 141

5.3.8 Röntgendiffraktometer 141

5.3.9 Sonstige Geräte 141

5.4 Analytische Methoden 142

5.4.1 Atomabsorptionsspektroskopie 142

5.4.2 Ionenchromatographie 143

5.4.3 Röntgenspektrometrie 143

5.4.4 Dynamische thermische Analyse 144

5.4.5 Partikelgrößenanalyse 144

5.4.6 Spektralphotometrie 144

5.5 Versuchsvorschriften 145

5.5.1 Angabe von Fehlern 145

5.5.2 Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit mittels Säureaufschluss 145

5.5.3 Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit mittels CO_2-Aufschluss 149

5.5.4 Aufschluss von Schwarzmasse mittels CO_2-Aufschluss 152

5.5.5 Lithiumsalzspaltung mittels bipolarer Elektrodialyse 153

5.5.6 Simulation elektrodialytischer Prozesse 154

5.5.7 Kontinuierliche Filtration in der bipolaren Salzspaltung von Lithiumsulfat 158

6 Anhang 159

7 Literaturverzeichnis 174

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol/Abkürzung	Bedeutung
AAM	Anionenaustauschermembran
BP	Bipolare Membran
CAPEX	Capital expenditures
Corp.	Corporation
Dil	Diluat
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDBM	Elektrodialyse mit bipolaren Membranen
EOF	Elektroosmotischer Fluss
F-AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometer
H	Hydratationszahl
Inc.	Incorporated
η	Stromausbeute
v_{EOF}	Elektroosmotischer Fluss
I	Elektrische Stromstärke
k. A.	Keine Angabe
KAM	Kationenaustauschermembran
Kon	Konzentrat
LCE	Lithiumcarbonatäquivalente
OPEX	Operational expenditures
MKAM	Monoselektive Kationenaustauschermembran
MS	Massenspektrometer
N	Transportzahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
sc	Supercritical
SKAM	Standardkationenaustauschermembran
tg	Technical grade
TGA	Thermogravimetric analysis
z	Ladungszahl

1 Einleitung

Lithium (Li) gilt als eines der essentiellen Metalle für Zukunftstechnologien und ist im Hinblick auf die Speicherung von Energie, insbesondere in Elektrofahrzeugen und mobilen Elektrogeräten unentbehrlich. So ist es wenig verwunderlich, dass sich seit dem Jahr 2003 der Anteil des Lithiums, welches für Batterietechnologien benötigt wird, von 12 % auf mittlerweile 35 % erhöht hat.[1,2] Mit dem bestehenden Ziel der Bundesregierung, durch die Förderung von Elektroautos die Elektromobilität massiv voranzutreiben und damit bereits im Jahr 2020 eine Million zugelassene elektrobetriebene Fahrzeuge in Deutschland zu erreichen,[3] ist für die Akkumulatorenherstellung in den nächsten vier Jahren mit einem deutlichen Anstieg der derzeitigen Lithiumnachfrage um bis zu 14 $\%\cdot a^{-1}$ zu rechnen.[4]

Dabei wird Lithium sowohl in Primär- als auch in Sekundärbatterien eingesetzt. In Primärbatterien (nicht wiederaufladbar) wird Lithium als Anodenmaterial verwendet, während bei wiederaufladbaren Sekundärbatterien (Akkumulatoren) Lithiumverbindungen insbesondere als Kathodenmaterialien (u. a. $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, $LiCoO_2$ $LiNi_xCo_yMn_zO_2$) aber auch für den Elektrolyt genutzt werden.[5]

Dennoch lässt sich der Lithiumbedarf nicht nur auf die Akkumulatorenherstellung beschränken. Lithiumverbindungen werden auch in der Glas-, Emaille- und Keramikindustrie, als Schmiermittel, in pharmazeutischen Produkten oder zur Aluminiumherstellung eingesetzt (Abbildung 1).[6]

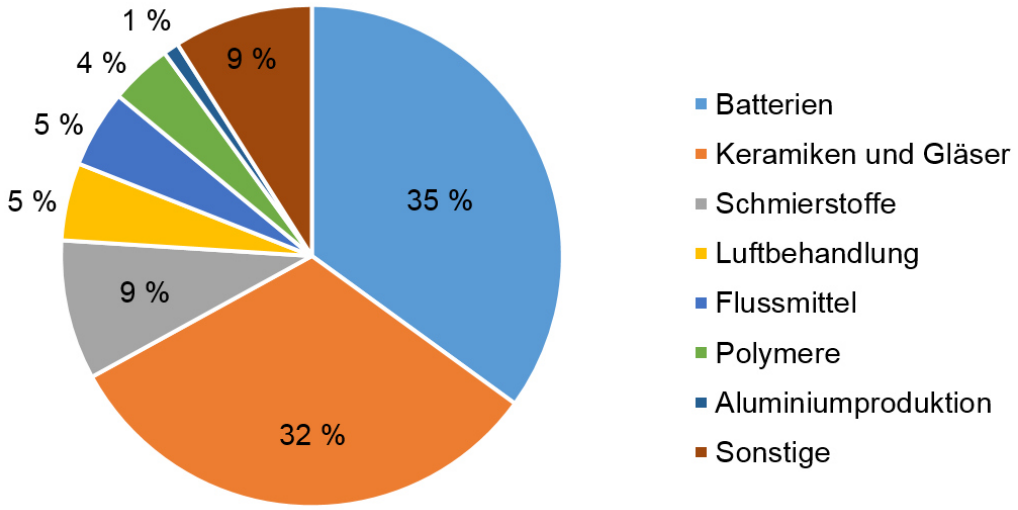

Abbildung 1. Verwendung von Lithium und Lithiumverbindungen.[2]

Die wichtigsten Lithiumverbindungen sind Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) mit einem Anteil am Gesamtmarkt von 46 % sowie Lithiumhydroxid (LiOH) mit 19 %.[7]

Aufgrund der Nachfragesteigerung an Li_2CO_3 und LiOH wird in Zukunft auch mit einem Preisanstieg gerechnet,[8] wobei einige Szenarien für *tg*-Li_2CO_3 (engl. Technical grade, >99,0 %) sogar von einer Steigerung vom derzeitigen Marktpreis von 7.200 USD·t^{-1} (Januar 2017) auf 25.500 USD·t^{-1} im Jahr 2020 ausgehen.[9,10]

Lithium zählt mit einer Konzentration in der Erdkruste von 0,02…0,03 g·kg^{-1} (vergleichbar mit der Konzentration von Blei) nicht zu den seltenen Elementen.[11] Dass Lithium kein knapper Rohstoff ist, zeigen auch die weltweiten Reserven von ~14 Mio.t Li und Ressourcen (ca. 34 Mio.t Li). Bei einer weltweiten Produktionsmenge in 2015 von 32.000 t Li entspricht dies einer theoretischen statischen Reichweite von 435 Jahren.[2] In Abbildung 2 ist die geografische Verteilung der weltweiten Lithiumressourcen dargestellt.

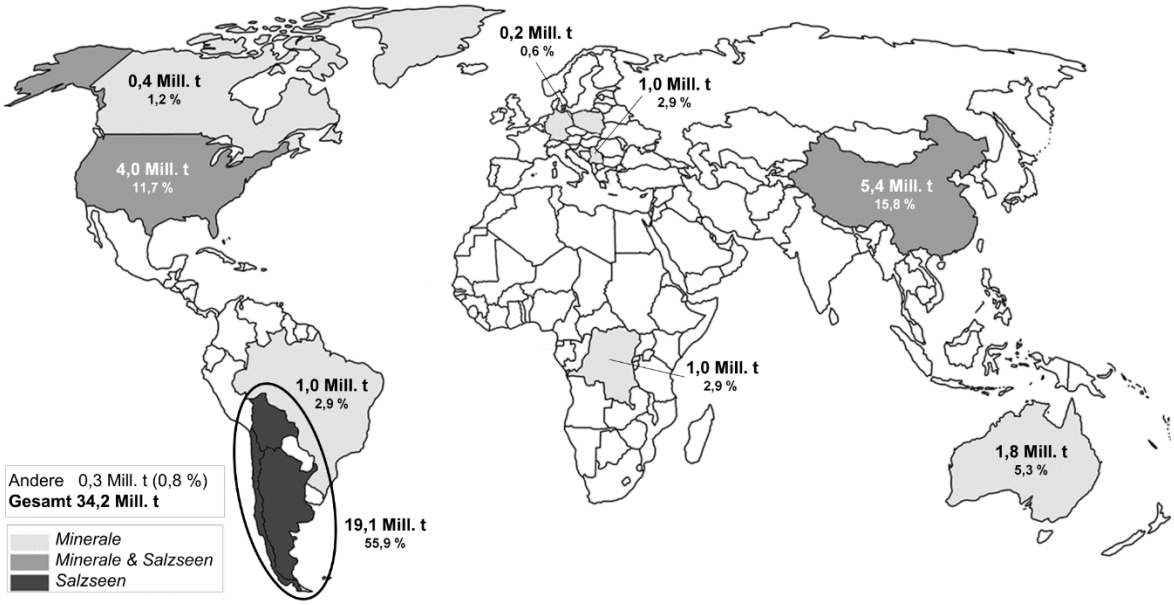

Abbildung 2. Geografische Verteilung der weltweiten Lithiumressourcen.[12]

Etwa 60 % der weltweiten Lithiumressourcen befinden sich in Südamerika, insbesondere in Chile, Bolivien und Argentinien. Weitere 4,4 Mio.t Li sind in Nordamerika (USA, Kanada) zu finden und 5,4 Mio.t Li in China, während die Lithiumvorkommen in ganz Europa mit ca. 1,2 Mio.t Li lediglich ~3,5 % der weltweiten Lithiumressourcen darstellen.

Die Notwendigkeit zur Nutzung heimischer Primärressourcen ergibt sich folglich weniger aus den Gesamtressourcen, sondern vielmehr aus der Konzentration der weltweiten Lithiumvorkommen auf wenige Länder. Zudem zeichnet sich bereits jetzt ab, dass

Lithiumrecycling allein den bisherigen und zukünftigen Lithiumbedarf in Deutschland nicht decken kann.[13] Die Nutzung heimischer Ressourcen birgt zudem den Vorteil, dass die Rohstoffversorgung von geopolitischen Unwägbarkeiten zumindest teilweise entkoppelt werden kann und nicht zuletzt erfolgt der Bergbau entsprechend den hohen einheimischen Standards zum Natur- und Umweltschutz.

Die bedeutendste heimische Lithiumlagerstätte befindet sich im Grenzgebiet von Deutschland zur Tschechischen Republik bei Zinnwald/Cínovec und stellt mit ~160.000 t Li eines der größten europäischen, silikatischen Lithiumvorkommen dar.[14] Der Zinnwaldit weist jedoch einige Eigenschaften auf, welche die Gewinnung gegenüber den anderen technisch bedeutenden Mineralien, insbesondere dem Spodumen oder Lepidolith, deutlich erschwert. Neben einem niedrigen Lithiumgehalt von ~3,0 Gew.-% Li_2O ist auch der hohe Eisen- und Fluoridgehalt in einem Gewinnungsprozess zu beachten. Technisch etablierte Verfahren zur Lithiumcarbonatgewinnung aus Spodumen oder Lepidolith, welche auf dem schwefelsauren Aufschluss oder dem Kalksteinbrennen beruhen, sind durch den unverhältnismäßig hohen Verbrauch an Säure (bzw. Kalkstein) und Natronlauge, Energie, sowie dem kaum handhabbaren Anfall schwer vermarktungsfähiger Nebenprodukte (Natriumsulfat, Eisen-Aluminium-Mischhydroxid) nicht wirtschaftlich auf den Zinnwaldit übertragbar.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Strategien zur Lithiumgewinnung aus angereichertem Zinnwalditkonzentrat untersucht. Dabei wurden sowohl ein ganzheitlicher Verfahrensansatz mittels Säureaufschluss als auch ein für Alkalimetallkationen selektives Direktcarbonatisierungsverfahren mit überkritischem Kohlenstoffdioxid untersucht, optimiert und auf Basis der jeweiligen Mengenflüsse eine erste Wirtschaftlichkeitsbetrachtung aufgestellt. Bei beiden Verfahren kommen dabei Zweikammelektrodialyseverfahren zur effektiven Konzentrierung der lithiumhaltigen Lösung zum Einsatz. Der energetisch hocheffektive Membranprozess zur Konzentrierung von Lösungen mit niedrigen Salzfrachten kann in Form einer Dreikammerausführung unter Verwendung von bipolaren Membranen auch für die Herstellung der zweitwichtigsten Verbindung Lithiumhydroxid genutzt werden.

Bislang wird im technisch bedeutendsten Prozess zur Herstellung von Lithiumhydroxid Lithiumcarbonat mit Calciumhydroxid umgesetzt.[15] Dabei wird mit Lithiumcarbonat nicht

nur von einem vermarktungsfähigen Produkt ausgegangen, sondern es werden auch große Mengen Kalk benötigt und Calciumcarbonat als Nebenprodukt gebildet.

Eine ökonomische Alternative stellt die elektrodialytische Gewinnung von Lithiumhydroxid durch bipolare Salzspaltung von Lithiumsalzlösungen dar. Der im Technikumsmaßstab erprobte Prozess benötigt jedoch hochreine Ausgangslösungen. Um Ausfällungen im lithiumhydroxidhaltigen Basenkreislauf zu vermeiden, müssen mehrwertige Kationen, welche schwerlösliche Hydroxidverbindungen bilden, insbesondere Magnesium, Mangan, Aluminium und Eisen, durch mehrstufige, kostenintensive Reinigungsverfahren bis in den [$\mu g \cdot L^{-1}$]-Bereich abgetrennt werden.

Zunächst wurde in der vorliegenden Arbeit die bipolare Salzspaltung an analysenreinen lithiumsulfathaltigen Ausgangslösungen untersucht und auch die membranschädlichen Ausfällungen bei der Verwendung von technischen Lösungen überprüft. Eine höhere Toleranz gegenüber mehrwertigen Kationen kann die Verwendung von monoselektiven Kationenaustauschermembranen (MKAM) darstellen, welche eine hohe, aber nicht exakt spezifizierte Selektivität gegenüber einwertigen Kationen aufweisen.

Durch einen experimentellen Versuchsaufbau wurden die Membranselektivitäten von Standardkationenaustauschermembranen (SKAM) und MKAM ermittelt. Über eine entwickelte Simulation lässt sich aufbauend auf den Selektivitäten und unter Berücksichtigung der Hydrathüllenwanderung der Ionen ein idealisierter Verlauf der Kreisläufe berechnen sowie der tolerierbare Grenzgehalt in den Ausgangslösungen unter Verwendung der beiden Membrantypen bestimmen.

Zudem wurde eine kontinuierlich arbeitende Filtrationseinheit vorgestellt, welche die Tolerierbarkeit für mehrwertige Kationen deutlich erhöht. Dabei wurden auch die Auswirkungen auf die Membranen im Vergleich zur Prozessierung ohne Filtrationseinheit untersucht.

2 Allgemeiner Teil

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von chemischen Verfahren zur Lithiumcarbonatgewinnung aus lithiumhaltigen Rohstoffen, insbesondere dem Mineral Zinnwaldit. Gründe, weshalb der Zinnwaldit bislang noch nicht für eine großtechnische Lithiumgewinnung genutzt wird, ist in den mineralischen Gegebenheiten (u. a. niedriger Lithium- und hoher Eisengehalt) und der damit einhergehenden fehlenden Übertragbarkeit etablierter, ökonomischer Verfahren für Spodumen oder Lepidolith zu finden. Daher umfasste die Zielstellung neben der Optimierung auch eine stoffliche und ökonomische Bilanzierung der neu entwickelten Verfahren zur Abschätzung der anfallenden Prozesskosten.

Lithiumhydroxid ist mit einem Marktanteil von 19 % nach Lithiumcarbonat die zweitwichtigste Lithiumverbindung.[7] Die elektrodialytische Darstellung von Lithiumhydroxid stellt ein vielversprechendes Alternativverfahren zum technisch bedeutendsten Prozess, der Umsetzung von Lithiumcarbonat mit Calciumhydroxid, dar. Dass sich der Elektrodialyseprozess bislang nicht industriell etabliert hat, ist in den hohen Reinheitsanforderungen geeigneter Ausgangslösungen begründet.[16]

Daher sollten zunächst bei der Prozessierung analysenreiner Ausgangslösungen Problemstellungen erkannt und mittels einer erstellten Simulation für elektrodialytische Prozesse die Anforderungen an die Ausgangslösungen definiert werden.

2.1 Grundlagen der Lithiumgewinnung

Ausgehend von einer Analyse des zukünftigen Lithiummarktes, werden nachfolgend primäre Vorkommen betrachtet sowie Gewinnungsverfahren für lithiumhaltige Salzseen und insbesondere mineralische Lithiumressourcen vorgestellt.

2.1.1 Wirtschaftliche Bedeutung von Lithiumverbindungen

Lithium gilt als eines der Zukunftsmetalle, da es in den wichtigsten Anwendungsgebieten, der Glas- und Keramikindustrie sowie in Batterien und Schmiermitteln, als derzeit unersetzbar gilt. Daher wird auch mit einem kontinuierlichen Anstieg der Lithiumnachfrage in den kommenden Jahren von 8…11 $\%\cdot a^{-1}$ gerechnet.[17]

Die positiven Wachstumsaussichten wurden auch in einer eigenen Lithiummarktstudie in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Industriebetriebslehre, Produktionswirtschaft, Logistik der TU Bergakademie Freiberg bestätigt. Neben einer detaillierten Betrachtung der Anwendungsgebiete, der Reserven und Ressourcen, sowie einer Marktpreisanalyse wurde in verschiedenen Szenarien die zukünftige Nachfrage betrachtet:[4]

i) Dem *pessimistischen Szenario* liegt zugrunde, dass sich die Lithiumnachfrage im gleichen Maße wie das global prognostizierte Warenwachstum (2,5 $\%\cdot a^{-1}$) entwickelt.
ii) Das *Basisszenario* basiert auf den mittleren Werten der linearen Explorationsanalyse für die Nachfrageentwicklung von 2007 bis 2015 in den einzelnen Anwendungsgebieten.
iii) Das *Optimistische Szenario* berücksichtigt den positivsten Wachstumswert der einzelnen Explorationsanalysen.

In Tabelle 1 ist die prozentuale Entwicklung der verschiedenen Szenarien nach Anwendungsgebieten bis zum Jahr 2020 zusammengefasst.

Tabelle 1. Zusammenfassung der prozentualen Entwicklung der Lithiumnachfrage der betrachteten Szenarien.[4]

	Pessimistisches Szenario [$\%\cdot a^{-1}$]	Basisszenario [$\%\cdot a^{-1}$]	Optimistisches Szenario [$\%\cdot a^{-1}$]
Batterien	2,5	6	12
Keramiken und Gläser	2,5	8	10
Schmierstoffe	2,5	-1	1
Polymere	2,5	-16	-5
Luftbehandlung	2,5	-5	0
Aluminiumproduktion	2,5	0	5
Flussmittel	2,5	12	12
Sonstiges	2,5	10	10

Obwohl im Basisszenario in kleineren Anwendungsgebieten wie der Polymerherstellung oder der Luftbehandlung mit einer rückläufigen Lithiumnachfrage zu rechnen ist, wird bis 2020 mit einem Anstieg von ~173.000 $t \cdot a^{-1}$ Lithiumcarbonatäquivalente (LCE) in 2015 auf ca. 230.000 $t \cdot a^{-1}$ LCE gerechnet (siehe Tabelle 2). Dies entspricht einem jährlichen Anstieg von 6 %.

Tabelle 2. Vergleich der jeweiligen Lithiumnachfrage in 2015 und 2020, sowie des Anteils am Gesamtbedarf in 2020 für das Basisszenario.[4]

	Nachfrage LCE 2015 [t]	Anteil 2015 [%]	Nachfrage LCE 2020 [t]	Anteil 2020 [%]
Batterien	53.629	35	71.752	32
Keramiken und Gläser	60.549	32	90.407	39
Schmierstoffe	13.840	9	13.276	6
Polymere	8.650	4	3.545	2
Luftbehandlung	8.650	5	6.555	3
Aluminiumproduktion	1.730	1	0	0
Flussmittel	10.380	5	18.478	8
Sonstige	15.570	9	22.235	10
Summe	**172.998**	**100**	**226.248**	**100**

Für das optimistische Szenario wird mit einem Anstieg auf 270.000 $t \cdot a^{-1}$ LCE gerechnet (9 $\% \cdot a^{-1}$). Der Treiber ist dabei nicht nur der Lithiumbedarf im Batteriesektor (12 $\% \cdot a^{-1}$), sondern auch die zukünftig steigende Nachfrage für Gläser und Keramiken (10 $\% \cdot a^{-1}$).

Die Studie auf Grundlage der bisherigen Nachfrage umfasst jedoch nicht aktuelle politische Einflüsse und die einsetzende Dynamik in der Elektromobilität. Szenarien gehen davon aus, dass im Jahre 2020 weltweit ~3 Mio. lithiumbasierte akkubetriebene Fahrzeuge zugelassen sind. Dabei entfallen 1,365 Mio. auf rein elektrische Fahrzeuge und weitere 1,68 Mio. auf Kraftfahrzeuge mit Hybridantrieb,[18] wobei für eine elektrische Leistung von 6 kWh ~1 kg Lithium (5,3 kg LCE) benötigt wird.[19] Aufgrund der mittleren Leistungen für rein elektrische Fahrzeuge von 50 kWh bzw. 5 kWh für Hybridfahrzeuge werden somit bis 2020 ~70.000 t LCE für die Entwicklung der Elektromobilität benötigt. Dies wurde in einem zusätzlichen *Elektromobilitätsszenario* dargestellt, bei welchem sogar ein Anstieg der Lithiumnachfrage um ~11 $\% \cdot a^{-1}$ auf ca. 290.000 $t \cdot a^{-1}$ LCE möglich ist (Abbildung 3).

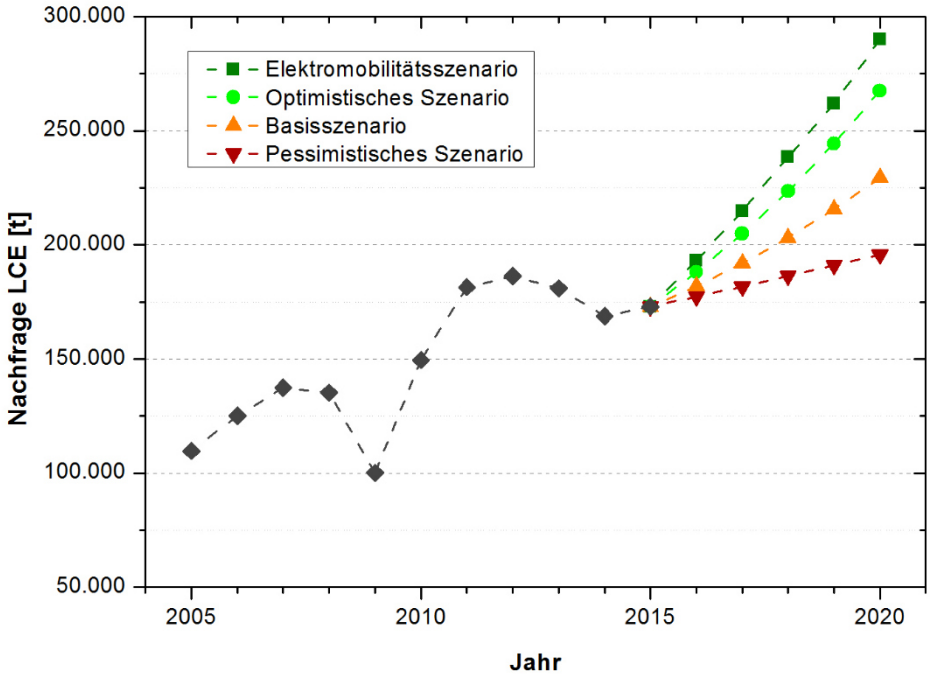

Abbildung 3. Potentielle Szenarien für die Entwicklung der Lithiumnachfrage bis 2020.[4]

Die Lithiumnachfrage bezieht sich dabei nur zu einem Bruchteil (ca. 3 %) auf metallisches Lithium. In Abbildung 4 ist die Verteilung des Lithiumbedarfes auf die jeweiligen chemischen Verbindungen dargestellt.

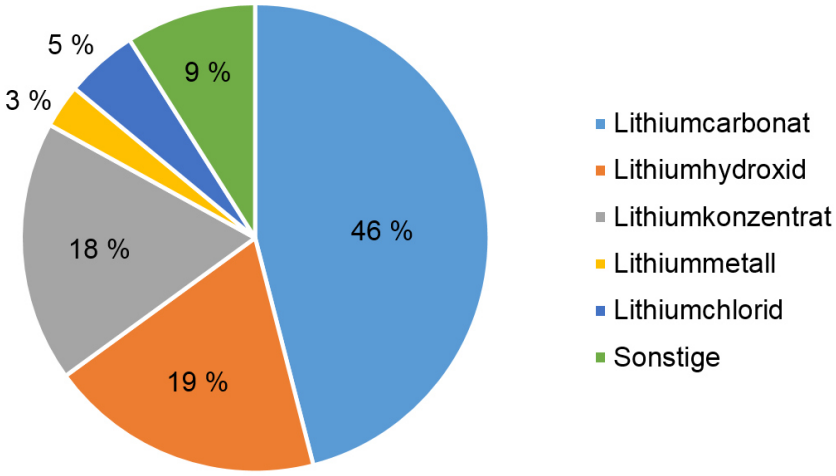

Abbildung 4. Aufteilung der Lithiumnachfrage (2015).[7]

Mit 46 % Gesamtanteil ist Li_2CO_3 das wichtigste Lithiumderivat. Zusammen mit LiOH (19 %) werden bereits zwei Drittel des gesamten Lithiummarktes abgedeckt. Der Rest verteilt sich auf Lithium in Form eines angereicherten Konzentrates, z. B. aus Spodumen oder Petalit (18 %), Lithiumchlorid (5 %) und metallisches Lithium (3 %) sowie auf sonstige Verbindungen (9 %), u. a. Butyllithium oder Lithiumbromid.[7] Bis 2025 wird mit einem

jährlichen Anstieg der Nachfrage für Lithiumcarbonat von 9…12 % und für Lithiumhydroxid sogar mit 14…16 % gerechnet, da es ebenfalls zur Herstellung von Kathodenmaterialien in Akkuzellen eingesetzt wird.[20]

Selbst optimistische Szenarien gehen davon aus, dass im Jahr 2050 lediglich 25 % der Lithiumnachfrage durch Sekundärlithium abgedeckt werden kann. Da bisherige Recyclingverfahren überwiegend nur die Rückgewinnung der wertvolleren Kathodenmaterialien Kobalt und Nickel betrachten und sekundären Lithiumquellen bislang keine signifikante Bedeutung für die Gesamtrohstoffversorgung beigemessen wird, ist es von besonderem Interesse, die primären Lithiumvorkommen genauer zu betrachten.[13]

2.1.2 Primäre Lithiumvorkommen

Lithium kommt in riesigen Mengen (ca. $2{,}5 \cdot 10^8$ Mio.t Li) in Meerwasser vor. Allerdings ist die durchschnittliche Konzentration mit 0,17 ppm Li so gering, dass Lithium in Ozeanen nicht den vorhandenen Ressourcen zugeschrieben wird.[21] Diese Einordnung ist durchaus berechtigt, da für die Herstellung von einer Tonne Lithiumcarbonat mindestens 1,1 Mio.m^3 Meerwasser (100 % Prozessausbeute, 0,17 ppm Li) benötigt werden. Eine Lithiumgewinnung aus Ozeanen gilt daher als technisch wie wirtschaftlich illusorisch.[22]

Die primären Lithiumressourcen verteilen sich überwiegend auf Salzseen (~70 %), in Südamerika auch Salare genannt, und lithiumhaltige Mineralien (~25 %). Die restlichen ~5 % finden sich in Ölfeldsolen und geothermischen Solen.[23] Die derzeit bedeutendste salare Lithiumlagerstätte ist der 2.300 m hochgelegene und 3.200 km^2 große Salar de Atacama in Chile (6,3 Mio.t Li), wobei sich Lithiumkonzentrationen von mehr als 4.000 ppm finden lassen. Ein noch größeres Lithiumvorkommen wird mit 10,2 Mio.t Li am Salar de Uyuni in Bolivien vermutet, wobei die Höhenlage (3.650 m), der niedrigere Lithiumgehalt von durchschnittlich 320 ppm und schlechtere klimatische Bedingungen zur Konzentrierung durch Eindampfung bisher dazu führen, dass keine großtechnische Lithiumproduktion durchgeführt wird.[23–25] In Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen der beiden weltweit größten Salzseen gegenübergestellt.

Tabelle 3. Mittlere Zusammensetzungen des Salar de Atacama (Chile) und Salar de Uyuni (Bolivien).[25]

Salzsee	Gehalt [Gew.-%]							
	Li	B	Na	Mg	K	Ca	Cl^-	SO_4^{2-}
Salar de Atacama	0,157	0,04	9,1	0,97	2,36	0,045	19,0	1,59
Salar de Uyuni	0,032	0,07	7,1	0,65	1,17	0,031	5,0	-

Weitere große Lithiumvorkommen in Form von Salzseen liegen in Argentinien (Olaroz 1,5 Mio.t Li, Rincon 1,1 Mio.t Li, Diablillos 0,9 Mio.t Li, Hombre Muerto 0.8 Mio.t Li) und in China im Taijinar (0,9 Mio.t Li), sowie in Tibet im Zabuye Salzsee (1,5 Mio.t Li).[23,26]

Die lithiumhaltigen Mineralien lassen sich in pegmatitisch-pneumatolytische Lagerstätten, Pegmatite und Greisen, sowie Hectorit- und Jadaritlagerstätten unterteilen. Nachfolgend sind in Tabelle 4 die wichtigsten Vertreter lithiumhaltiger Mineralien zusammengefasst.

Tabelle 4. Übersicht der bedeutendsten lithiumhaltigen Mineralien.[12]

Mineral	Allgemeine chemische Zusammensetzung [27]	Gruppierung nach Strunz (9. Auflage) [28]	Li_2O-Gehalt [Gew.-%] [27]
Spodumen	$LiAlSi_2O_6$	Li-Klinopyroxene (9.DA.30)	8,0 [1]
Jadarit	$LiNaSiB_3O_7(OH)$	Unbenannt (9.AJ.40)	6,8 [1]
Petalit	$LiAlSi_4O_{10}$	Unbenannt (9.EF.05)	4,9 [1]
Amblygonit	$LiAl(PO_4)(F,OH)$	Amblygonitgruppe (8.BB.05)	10,0…11,0
Hectorit	$Na_{0,3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(F,OH)_2$	Saponitgruppe (9.EC.45)	1,0…1,3
Lepidolith	$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$	Phlogopitgruppe (9.EC.20)	3,5…5,5
Zinnwaldit	$K(Li,Fe,Al)(AlSi_3)O_{10}(OH,F)_2$		2,0…4,0

[1] theoretischer Li_2O-Gehalt

Der wichtigste Vertreter ist das Lithium-Alumosilikat Spodumen. Die größten Lagerstätten befinden sich in Greenbush, Australien (0,85 Mio.t Li) und Jiajika, China (0,48 Mio.t Li).[23,26] Den Spodumen zeichnet insbesondere der hohe theoretische Lithiumgehalt von 8,0 Gew.-% Li_2O aus.

Lepidolithvorkommen gibt es in China (Jiangxi Provinz), Portugal (Guarda) und Vietnam (Quang Ngai).[29–31] Zudem tritt der Lepidolith häufig zusammen mit Pegmatiten auf. Von Bedeutung sind dabei die Vergesellschaftungen mit Amblygonit (Karibib, Namibia, 0,15 Mio.t Li), mit Spodumen (Bikita, Simbabwe, 0,06 Mio.t Li), sowie Muskovit (Gonçalo, Portugal).[23,32]

Weitere wichtige lithiumhaltige Minerale, welche bisher nicht großtechnisch zur Lithiumgewinnung genutzt werden, sind Amblygonit, Jadarit, Hectorit und Petalit. Obwohl der Amblygonit im Vergleich zum Spodumen einen um 2…3 Gew.-% Li_2O höheren Lithiumgehalt aufweist und einsetzbare schwefelsaure Aufschlussverfahren bereits seit den 1930er Jahren bekannt sind, erfolgt derzeit keine industrielle Lithiumgewinnung.[33] Diese Tatsache ist mit der geringen Gesamtanzahl an Lagerstätten zu begründen, welche aufgrund deren Größe und vorliegenden Konzentrationen für eine wirtschaftliche Lithiumgewinnung geeignet sind.[34] Hinzu kommt, dass u. a. in Brasilien bedeutende Amblygonitvorkommen bereits in den 70er Jahren zur Herstellung von Lithiumverbindungen oder Erzkonzentrat abgebaut wurden.[35]

Das Mineral Jadarit wurde 2007 im serbischen Jadar-Becken entdeckt und als Lithiumressource im Umfang von 125,3 Mio.t, bei einem durchschnittlichen Lithiumgehalt von 3,9 Gew.-% Li_2O, bestimmt. Das Vorkommen wird derzeit in Form einer Machbarkeitsstudie durch Rio Tinto Metals, Belgrad, Serbien, hinsichtlich seiner Eignung für die Lithiumgewinnung untersucht.[36] Wie der Jadarit wird auch der Hectorit aufgrund seines niedrigen Lithiumgehaltes <1,3 Gew.-% Li_2O (King Valley, USA, ~0,9 Gew.-% Li_2O)[37] bisher nicht großtechnisch genutzt.

Weniger verbreitet ist das Schichtsilikat Petalit. Die bedeutendsten Petalitlagerstätten sind u. a. in Australien und insbesondere in Simbabwe zu finden.[23,38] Das weltweit größte unerschlossene Petalitvorkommen befindet sich mit 8,9 Mio.t bei einem Lithiumgehalt von ~1,3 Gew.-% Li_2O in Kenora, Kanada, und wird derzeit als aufgearbeitetes Petalitkonzentrat (4,0 Gew.-% Li_2O) für den Einsatz in der Glas- und Keramikindustrie durch Avalon Rare Metals Inc., Toronto, Kanada untersucht.[39]

Zinnwaldit

Beim Zinnwaldit handelt es sich um einen Lithiumglimmer mit der allgemeinen Zusammensetzung $K(Li,Fe,Al)(AlSi_3)O_{10}(OH,F)_2$. Das grau-metallische Schichtsilikat ist als eisenreicher Lepidolith ($K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$) in der Systematik der Minerale nach Strunz ebenfalls in der Phlogopit-Gruppe eingeordnet.[28]

In Abbildung 5 ist das monokline Kristallsystem (Polytyp 1M) des Zinnwaldits mit hervorgehobener Elementarzelle schematisch dargestellt.[40]

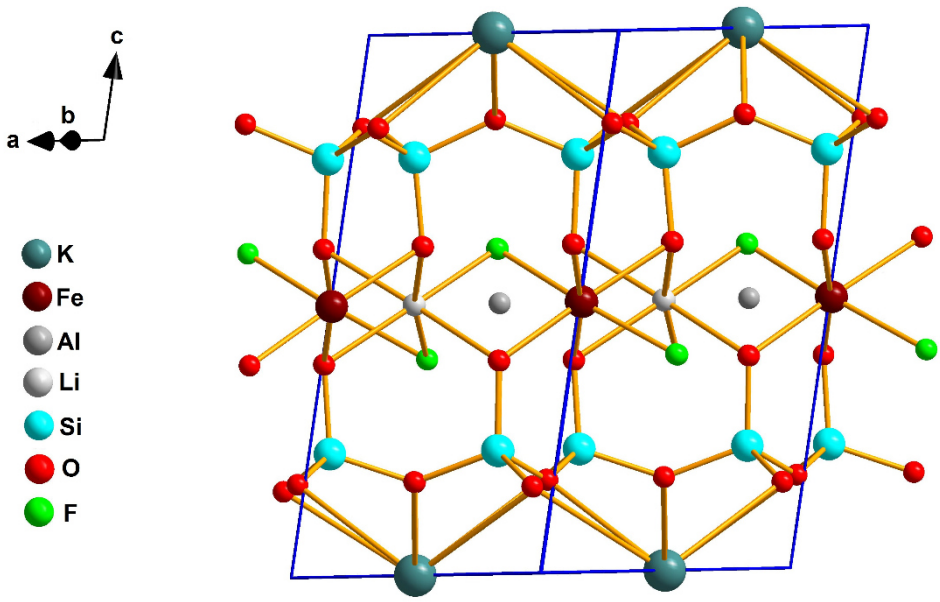

Abbildung 5. Schematischer Aufbau des 1M-Zinnwaldits.[40]

Der Zinnwaldit setzt sich aus silikatischen Sechsringschichten zusammen, zwischen denen sich eine Oktaederschicht befindet. Diese Oktaederschicht besitzt drei Oktaederpositionen, welche u. a. mit Eisen, Aluminium und Lithium besetzt sind. Kaliumkationen befinden sich zwischen den silikatischen Schichten und gleichen die Ladungsunterschiede aus.[41]

Aufgrund des geringen Ionenradius der Lithiumkationen besetzen diese die Oktaederschichten und nicht die Zwischengitterplätze. Dadurch werden die [6]-koordinierten Aluminium(III)-Kationen ersetzt, wobei sich im Idealfall eine trioktaedrische Besetzung bei einem Li:Al-Verhältnis von 1:1 ausbildet. Da im Mineral dieses Verhältnis stark schwankt, erfolgt der Ladungsausgleich durch Variation des Si:Al-Verhältnisses in der Tetraederschicht bzw. Nichtbesetzung der Oktaederschicht.[42]

Der Zinnwaldit ist ein mittelhartes Mineral (Härte nach Mohs 2,5…4,0) und weist eine Dichte von 2,90…3,02 $g \cdot cm^{-3}$ auf. Die Li_2O-Gehalte des Zinnwaldits werden im Bereich von 2,0…4,0 Gew.-% aufgeführt.[27] Die bekanntesten Lagerstätten liegen im Süden Englands, Bolivien, Malaysia, Deutschland und der Tschechischen Republik.[43] Die bedeutendste Zinnwalditlagerstätte befindet sich im Grenzgebiet von Deutschland zur Tschechischen Republik bei Zinnwald/Cínovec und stellt mit ~160.000 t Li eines der größten europäischen, silikatischen Lithiumvorkommen dar.[14,44] Die bestimmte Summenformel des dortigen untersuchten Minerals entspricht Gleichung (1).[41]

$$K_{0,79}Na_{0,02}Rb_{0,01}Ca_{0,01}Al_{1,17}Li_{0,93}Fe^{II}_{0,55}Fe^{III}_{0,02}Mn_{0,07}Ti_{0,01}\square_{0,25}Si_{3,44}Al_{0,45}O_{10}F_{1,63}(OH)_{0,3} \quad (1)$$

Auf den deutschen Lagerstättenanteil entfallen dabei ~42.400 t Li bei einem mittleren Roherzgehalt von 0,62 Gew.-% Li_2O.[45] Insbesondere vor dem Hintergrund der Ungleichverteilung der weltweiten Lithiumvorkommen und den damit einhergehenden wirtschaftlichen und politischen Risiken gilt es, diese regional auftretende Lithiumressource genauer zu betrachten.

2.1.3 Primäre Lithiumgewinnung

Aufgrund niedriger Herstellungskosten und geringem technologischen Aufwand werden Lithiumverbindungen gegenwärtig überwiegend aus Salzseen bzw. Salzpfannen gewonnen. Der bedeutendste Salzsee ist dabei der Salar de Atacama in Chile. Im Jahr 2014 wurden durch die Sociedad Química y Minera de Chile (SQM), Santiago, Chile, 39.500 t LCE gewonnen, was bei einem gleichzeitigen weltweiten Bedarf von 142.000 t LCE einem Anteil von ~28 % entspricht.[46]

<u>Lithiumgewinnung aus Salzseen</u>

Die grundlegenden Verfahrensschritte zur Gewinnung von Lithiumderivaten aus Salzseen umfassen immer die Konzentrierung der lithiumhaltigen Lösung in künstlich angelegten Verdunstungsbecken unter Abtrennung kristallisierender Salze, Fällungen von Nebenprodukten und Verunreinigungen, sowie die Gewinnung der Lithiumverbindungen. Nachfolgend werden die Verfahrensschritte am Beispiel der großtechnischen Lithiumcarbonatgewinnung am Salar de Atacama (Abbildung 6) genauer erläutert.[11,47,48]

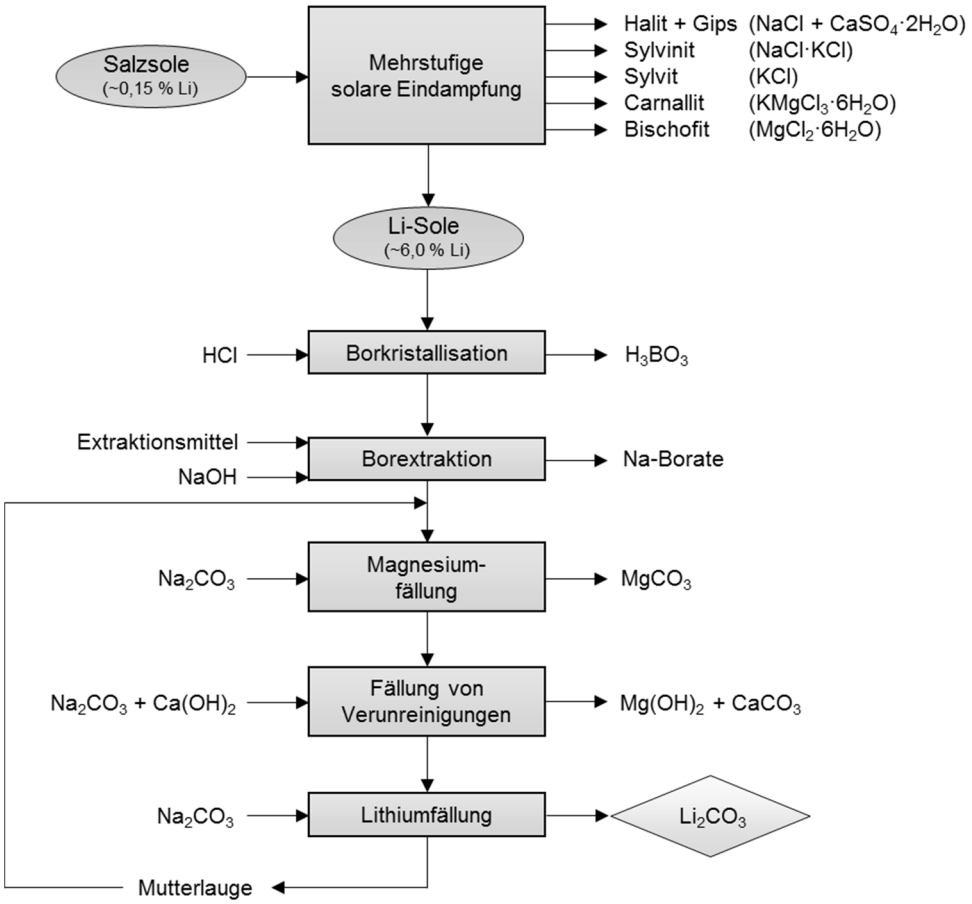

Abbildung 6. Verfahrensschritte zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus dem Salar de Atacama (Chile).[47,48]

Zunächst wird die Salzsole unter Nutzung der Sonnenenergie in flachen Verdunstungsbecken von ~0,15 % Li auf eine ~6,0%ige lithiumhaltige Sole konzentriert. Während der Konzentrierung setzt eine Reihe von Kristallisationen aufgrund steigender Salzkonzentrationen ein. Zunächst kommt es zur Fällung von Gips ($CaSO_4 \cdot H_2O$) und Halit (NaCl), gefolgt von Sylvinit ($NaCl \cdot KCl$) und Sylvit (KCl). Kaliumchlorid stellt dabei ein vermarktungsfähiges Produkt dar und wird nach Abpumpen der Sole durch Flotationsprozesse aus den Ablagerungen gewonnen.

Bei ~4,5 % Li, setzt zunächst die Kristallisation des Carnallits ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) und anschließend des Bischofits ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ein. Bei weiterer Konzentrierung der Sole auf ca. 5,5…6,0 % Li kann unter bestimmten Umständen Lithiumcarnallit ($LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) kristallisieren, welches die Lithiumausbeute in der Sole vermindert. Der kristallisierte Lithiumcarnallit wird dann zumeist mit frischer Salzsole versetzt und somit wieder in Lösung gebracht.

Die konzentrierte Lithiumsole enthält neben Lithiumchlorid (35…40 %) auch Magnesium (1,0…4,0 %) und Bor (0,5…1,5 %) in Form von Magnesium-, und Lithiumboraten.

Die Abtrennung des Bors ist essentiell, da dieses insbesondere durch die Anreicherung im Elektrolyten bei Elektrolyseprozessen (u. a. zur Produktion von metallischen Lithium) störend wirkt. Hierfür wird eine Mineralsäure, bevorzugt Salzsäure, zugesetzt, um Bor als Borsäure im pH-Bereich von 0…4 zu kristallisieren. Die abgetrennten Borsäurekristalle werden mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und stellen ein marktfähiges Nebenprodukt dar.

Das verbliebene Bor (<0,5 %) wird mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bis unter 5 ppm abgetrennt, wobei Gemische aus organischen Extraktionsmitteln (z. B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 80 Vol.-%; Tri-*n*-butyl-phosphat, 15 Vol.-%; 2-Ethylhexanol, 5 Vol.-%) in aromatischen Lösungsmitteln (z. B. Escaid 100, Exxon Mobil Corp., Irving, USA) eingesetzt werden. Die Reextraktion erfolgt mit Basen, bevorzugt Natronlauge, unter Bildung der entsprechenden Borate.

Zur borfreien Lösung wird die Mutterlauge, der flüssige Rückstand nach der abschließenden Lithiumcarbonatfällung (0,1…0,3 % Li), zugegeben und dadurch von ca. 6 % Li auf einen Lithiumgehalt von 0,9…1,5 % Li verdünnt. Durch den niedrigeren Lithiumgehalt werden die Lithiumverluste während der nachfolgenden zweistufigen Abtrennung von Magnesium und Calcium minimiert.

Anschließend wird bei pH = 7…9 unter Zugabe von Natriumcarbonat schwerlösliches Magnesiumcarbonat ausgefällt und separiert. Hierdurch werden bis zu 95 % des enthaltenen Magnesiums abgetrennt. Um Lithiumcarbonat in hohen Reinheiten (>99 %) zu erhalten, wird das Filtrat anschließend mit Kalkmilch und Natriumcarbonat versetzt und Magnesiumhydroxid sowie Calciumcarbonat ausgefällt. Nach erneuter Separierung wird die lithiumhaltige Lösung (0,8…1,2 % Li) auf 70…90 °C erhitzt und durch Zugabe von Natriumcarbonat 80…90 % des enthaltenen Lithiums als Lithiumcarbonat nach Gleichung (2) ausgefällt.

$$Na_2CO_3 + 2\,Li^+ \rightarrow 2\,Na^+ + Li_2CO_3 \qquad (2)$$

Durch Filtration, Produktwäsche mit heißem destilliertem Wasser und abschließender Trocknung wird Lithiumcarbonat in Reinheiten >99 % erhalten. Das Filtrat (Mutterlauge) wird im Kreislauf dem Prozess zurückgeführt.

Lithiumcarbonat weist ein inverses Löslichkeitsverhalten auf, wodurch die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt (13,3 $g \cdot L^{-1}$, 20 °C; 8,5 $g \cdot L^{-1}$, 80 °C).[49] Um hohe Lithiumausbeuten zu erreichen, wird daher die Produktfällung und -wäsche bei Temperaturen nahe des Siedepunktes von Wasser durchgeführt.

Aufgrund der verschiedenen Zusammensetzungen von Salzseen wurden eine ganze Reihe weiterer technischer Prozesse zur Gewinnung von Lithiumderivaten entwickelt, welche auf die jeweiligen individuellen Anforderungen abgestimmt sind.[5,50] So wird beispielsweise bei einem Prozess am Salar de Uyuni aufgrund des schlechteren Mg/Li-Verhältnisses von 20,3 (vgl. Salar de Atacama 6,3) vor der Eindampfung Magnesiumhydroxid durch Kalkzugabe ausgefällt.[25] Um die schwierigen vorherrschenden klimatischen Bedingungen zur Verdunstung auszugleichen wurden zudem Eindampfungskegel entwickelt.[51]

Neben der Lithiumgewinnung aus Salzseen ist auch die Prozessierung von Primärressourcen mineralischen Ursprunges von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Derzeit kommerziell abgebaut werden der Spodumen, Petalit und Lepidolith, wobei die wichtigste mineralische Lithiumquelle der Spodumen ist. Die weltweit größte Mine ist die Greenbush-Mine in Westaustralien, deren jährliche Kapazität von derzeit ca. 80.000 t LCE ab dem Jahr 2019 auf bis zu 160.000 t LCE verdoppelt werden soll. Bereits die Fördermenge von 80.000 t LCE entspricht einem Anteil von ~48 % an der weltweiten Lithiumförderung im Jahr 2015 (~168.000 t LCE).[2,52]

Ähnlich der Lithiumgewinnung aus Salzseen gibt es auch eine ganze Reihe industriell eingesetzter Verfahren zur Prozessierung lithiumhaltiger Mineralien. Die grundlegenden Prozessschritte der nachfolgend beschriebenen patentierten oder wissenschaftlich publizierten Verfahren für Spodumen, Petalit, Lepidolith und Zinnwaldit sind in Abbildung 7 dargestellt.[53]

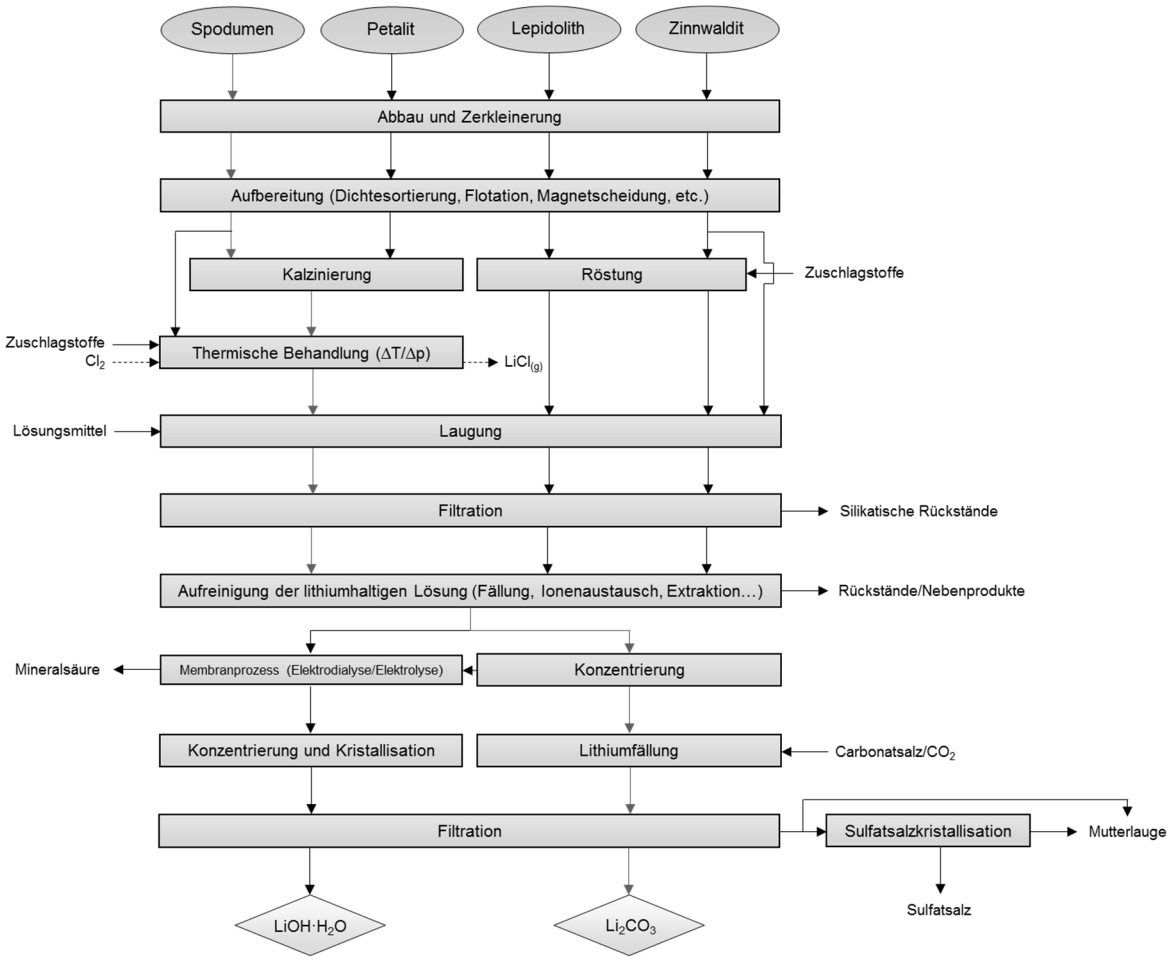

Abbildung 7. Zusammenfassung der grundlegenden Verfahrensschritte von veröffentlichten Prozessen zur Gewinnung von Lithiumhydroxid oder -carbonat aus lithiumhaltigen Mineralien.[53]

Üblicherweise werden alle abgebauten und zerkleinerten Erze zunächst mechanischen, physikalischen oder chemischen Aufbereitungsverfahren unterzogen. Das Primärziel hierbei ist die Gewinnung eines Erzkonzentrates mit einem höheren Lithiumgehalt. Dies wird durch die Abtrennung der Gangart u. a. Quarz (SiO_2), Albit ($Na[AlSi_3O_8]$) oder Muskovit $KAl_2[(OH,F)_2AlSi_3O_{10}]$, mittels Flotationsprozessen, Magnetscheidung, Korngrößenklassierung, Dichtesortierung oder elektrodynamischer Fragmentierung erreicht.[54,55] So kann beispielsweise durch Flotation von niedrigkonzentriertem Spodumenerz der Lithiumgehalt von 1,85 Gew.-% Li_2O auf 4,7 Gew.-% Li_2O bei einer Ausbeute von ~96 % gesteigert werden.[55]

Spodumen und Petalit

Das am häufigsten verwendete Verfahren für die Lithiumgewinnung aus silikatischen Lithiumerzen ist der pyrometallurgische Röstaufschluss mit Schwefelsäure.[34,56,57] Dieses Verfahren wird insbesondere für die Lithiumgewinnung aus Spodumenkonzentrat eingesetzt und daher auch als Spodumenverfahren (grau markierter Prozessablauf in Abbildung 7) bezeichnet. Beim schwefelsauren Aufschluss des natürlich vorkommenden α-Spodumens wird nur eine geringe Lithiummobilisierung erzielt. Daher wird das Alumosilikat in einem Kalzinierungsprozess bei Temperaturen ≥1.000 °C zunächst in β-Spodumen konvertiert.

Auch der Petalit kann bei Temperaturen ≥1.000 °C irreversibel in β-Spodumen überführt werden. Das damit einhergehende bessere Reaktionsvermögen gegenüber Mineralsäuren wird genutzt, um auch den Petalit nach dem Spodumenverfahren weiter zu verarbeiten (siehe Abbildung 7).[38]

Durch Rösten des kalzinierten Ausgangsmaterials unter Schwefelsäurezugabe bei Temperaturen von 250…300 °C und anschließender Wasserlaugung werden >90 % des enthaltenen Lithiums nach Gleichung (3) als Lithiumsulfat aufgeschlossen.[56]

$$2\,LiAlSi_2O_6 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 4\,SiO_2 + 4\,H_2O \qquad (3)$$

Zur Abtrennung der ebenfalls aufgeschlossenen Nebenkomponenten, die schwerlösliche Hydroxide bilden, insbesondere Aluminium, aber auch Magnesium und Eisen, wird eine Base (u. a. Natriumhydroxid, Löschkalk) hinzugegeben. Die Calciumabtrennung erfolgt unter Natriumcarbonatzugabe als Calciumcarbonat bei pH ~10.[56,57] Die gereinigte lithiumsulfathaltige Lösung wird anschließend durch Eindampfung oder über einen Ionenaustauscher auf Lithiumgehalte von ~11 $g \cdot L^{-1}$ konzentriert.[38]

Die abschließende Produktfällung wird analog zur Lithiumcarbonatgewinnung aus Salzseen durchgeführt. Bei Temperaturen nahe des Siedepunktes von Wasser (90…100 °C) erfolgt die Zugabe von Natriumcarbonat unter Fällung von Lithiumcarbonat (siehe Gleichung (2), S. 15). Nach Filtration, Waschen mit heißem Wasser und Trocknung wird technisches Lithiumcarbonat (*tg*-Li_2CO_3, >99,0 %) erhalten. Die abgetrennte Mutterlauge wird zur Gewinnung von Natriumsulfat als Nebenprodukt verwendet. Dabei wird das Löslichkeitsverhalten von Natriumsulfat genutzt (437 $g \cdot L^{-1}$, 80 °C; 91 $g \cdot L^{-1}$, 10 °C), die Mutterlauge auf Temperaturen von 0…8 °C abgekühlt und die gebildeten Kristalle abfiltriert.[58]

Die Aufreinigung zu hochreinem Lithiumcarbonat (>99,9 %) erfolgt über das Gleichgewicht zwischen Lithiumcarbonat und –hydrogencarbonat in wässriger Lösung. Dabei wird unter CO_2-Atmosphäre eine lithiumhydrogencarbonathaltige Lösung nach Gleichung (4) gebildet, Verunreinigungen abgetrennt und anschließend durch Erhitzen aufgereinigtes Lithiumcarbonat auskristallisiert.[59]

$$H_2O + CO_2 + Li_2CO_3 \underset{>50\,°C}{\rightleftharpoons} 2\,LiHCO_3 \qquad (4)$$

Eine industriell etablierte Alternative zum schwefelsauren Aufschluss ist das sogenannte Kalksteinbrennen. Hierbei wird bei Temperaturen von 800….1.000 °C unter Zugabe von Kalkstein ($CaCO_3$) nicht nur die Phasenumwandlung von α- zu β-Spodumen herbeigeführt, sondern durch die Entsäuerung von Kalkstein zu gebrannten Kalk (CaO) eine in-situ Umsetzung mit dem Erz hervorgerufen. Durch anschließende Wasserlaugung wird eine alkalische lithiumhydroxidhaltige Lösung erhalten.[60] Anschließend wird zunächst enthaltenes Calciumcarbonat unter CO_2- bzw. Natriumcarbonatzugabe ausgefällt, bevor die Lithiumcarbonatgewinnung nach dem Spodumenverfahren durchgeführt wird.[60,61] Wird neben Kalkstein noch Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) bzw. Calciumchlorid zur thermischen Umsetzung zugesetzt, kann nach der sich anschließenden Wasserlaugung eine lithiumsulfat- bzw. lithiumchloridhaltige Lösung erhalten werden.[62]

Neben den beiden technisch relevanten Prozessen, Schwefelsäureaufschluss und Kalksteinbrennen,[63] wurden eine ganze Reihe weiterer Verfahren entwickelt, welche die Mobilisierung von Lithium aus Spodumen (bzw. Petalit) zur Aufgabe haben. Allen aufgeführten Verfahren ist gemein, dass diese bisher nicht in den großtechnischen Maßstab skaliert wurden:

i) Direktchlorierung mittels Chlorgas von β-Spodumen bei Temperaturen von 1.000…1.100 °C unter Bildung von gasförmigen Lithiumchlorid. Li-Mobilisierung: 90…100 %.[63–65]
ii) Autoklavenprozess zur Carbonatisierung von β-Spodumen mit Natriumcarbonat zu Lithiumcarbonat bei 225 °C. Li-Mobilisierung: 94…96 %.[66]
iii) Laugung von β-Spodumen mit Flusssäure (7 %) und anschließende Abtrennung von Natriumkryolith (Na_3AlF_6) und Natriumhexafluorosilikat (Na_2SiF_6) als Nebenprodukte. Carbonatisierung (CO_2) von Lithiumfluorid liefert Lithiumcarbonat. Li-Mobilisierung: bis zu 90 %.[67]

iv) Rösten von α-Spodumen unter Zusatz von chloridischen Mineralien (Sylvin (KCl) bzw. Sylvinit (NaCl·KCl)) bei 1.000…1.050 °C. Die Laugung erfolgt mit Wasser oder niedrig konzentrierter Salzsäure (<1 %). Li-Mobilisierung der H_2O-Laugung: 90…96 %; HCl-Laugung: 100 %.[68]

Die aufgeführten Verfahren greifen dabei für die weitere Prozessierung meist auf den Spodumenprozess bzw. eine geringfügige Modifikation dessen zurück. Eine Alternative hierzu liefern Elektrodialyse- bzw. Elektrolyseprozesse zur Lithiumhydroxidgewinnung aus aufgereinigten, lithiumsulfathaltigen Lösungen, welche dem schwefelsauren Aufschluss von β-Spodumen entstammen.[16,69]

Lepidolith

Aus den Vertretern der Phlogopitgruppe wird bisher lediglich der Lepidolith zur großtechnischen Lithiumgewinnung genutzt und liegt damit einhergehend im Forschungsschwerpunkt von Prozessentwicklungen. Der Lepidolith und auch der Zinnwaldit sind im Gegensatz zum Spodumen oder Petalit fluoridhaltige Schichtsilikate. Daher müssen technische Verfahren, insbesondere beim Umgang mit Mineralsäuren, die mögliche Fluorwasserstoffbildung berücksichtigen.

Wie beim Spodumenprozess erfolgt zunächst eine mechanische Zerkleinerung und anschließende Anreicherung zum Lepidolithkonzentrat (3,2…5,5 Gew.-% Li_2O).[29,70] Der Lepidolith muss auch für Aufschlüsse mit Mineralsäuren nicht zwingend thermisch vorbehandelt werden, weswegen das Erzkonzentrat meist direkt über Röstprozesse oder nasschemische Verfahren behandelt wird.

Analog zum Spodumen kann auch beim Lepidolith das Kalksteinbrennen angewandt werden, um bei Rösttemperaturen von 900 °C (Erz:$CaCO_3$ = 1:3) Lithium in wasserlösliches Hydroxid zu überführen. Bei der anschließenden Wasserlaugung werden ~80 % Lithiummobilisierung erreicht.[71] Unbefriedigende Ausbeuten liefert der Einsatz von Natriumsulfat als Zuschlagstoff zur Überführung in Lithiumsulfat, da nach der Wasserlaugung (20 °C) lediglich 47 % des enthaltenen Lithiums im Filtrat nachgewiesen werden.[70]

Der Grund hierfür liegt in der Bildung von schwer wasserlöslichem Lithiumfluorid während des Röstvorganges. Wird zum Alkalisulfat zusätzlich gebrannten Kalk (CaO) hinzugegeben,

wirkt dieser als Fluoridfänger unter Bildung von Calciumfluorid (CaF_2) und Cuspidin ($Ca_4Si_2O_7F_2$), wodurch bereits bei Rösttemperaturen von 850 °C und nachfolgender Wasserlaugung 91,6 %, bzw. Laugung mit verdünnter Schwefelsäurelaugung 94 % des enthaltenen Lithiums aufgeschlossen wird.[31,72] Neben Alkalisulfaten lassen sich auch Eisensulfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) bzw. Eisensulfid in Verbindung mit Branntkalk einsetzen.[29,73] Der chemische Aufschluss des Lepidoliths nach der schematischen, nicht ausgeglichenen Gleichung (5) beruht dabei auf der Reaktion mit gasförmigem Schwefeltrioxid, welches durch die Zersetzung von Eisensulfat bzw. Eisensulfid gebildet wird.[29]

$$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2 + SO_3 \rightarrow Li_2SO_4 + LiF + LiKSO_4 + H_2O \qquad (5)$$

Bei Temperaturen von 850 °C lassen sich im geschlossenen Röstprozess bei der anschließenden Wasserlaugung 93 % des enthaltenen Lithiums nachweisen,[73] während im offenen Prozess durch den Austrag von SO_2/SO_3 maximal 81 % aufgeschlossen werden.[29]

Die weitere Prozessierung der lithiumhaltigen Lösung zu Lithiumcarbonat erfolgt nach dem Spodumenverfahren unter Abtrennung der Verunreinigungen als Hydroxide und Produktfällung mittels Natriumcarbonat.

Neben den sulfatischen Salzen sind auch chloridische Zuschlagstoffe in der Lage, Lithium im Röstprozess zu mobilisieren. So wird unter Zugabe von Natriumchlorid und Calciumchlorid bei 880 °C und anschließender Wasserlaugung eine Lithiumausbringung von ~93 % erreicht.[31]

Bei den nasschemischen Verfahrensansätzen werden Mineralsäuren, insbesondere Schwefel- und Salzsäure verwendet. Beim Aufschluss mit 72%iger Schwefelsäure werden bei 165 °C und 4 h Laugungsdauer ~90 % des Lithiums in die Flüssigphase überführt, während mit 26,5%iger Salzsäure (90 °C) bei der gleichen Laugungsdauer die Lithiumaufschlussrate nur bei 83 % liegt.[30,74] Keine Betrachtung findet in den Studien die potentielle Fluorwasserstoffbildung bei der Verwendung dieser Mineralsäuren.

Zinnwaldit

Neben dem Lepidolith sind auch einige Verfahren zur Nutzung des ebenfalls in der Glimmergruppe eingeordneten Zinnwaldits als Lithiumquelle publiziert. Entwickelte Verfahren für den Zinnwaldit beschäftigen sich überwiegend mit der Lithiumlagerstätte an

der Grenze von Deutschland zur Tschechischen Republik bei Zinnwald/Cínovec, da das Vorkommen mit ~160.000 t Li eines der bedeutendsten mitteleuropäischen Lithiumvorkommen ist.[14] Jedoch ist der Lithiumgehalt Roherz lediglich ~0,6 Gew.-% Li_2O und damit für eine direkte Lithiumgewinnung deutlich zu gering (vgl. niedrigkonzentriertes Spodumenerz 1,85 Gew.-% Li_2O).[45,55] Gleiches gilt auch für zinnwalditha ltiges, tschechisches Haldenmaterial aus der ehemaligen Zinn- und Wolframgewinnung (0,45 Gew.-% Li_2O).[75] Daher erfolgt zunächst eine Konzentrierung zu einem Zinnwalditkonzentrat, wobei die bekannten Verfahren aus der Spodumenverarbeitung einsetzbar sind.

Durch Flotation kann der Lithiumgehalt von zinnwalditha ltigen Rückständen (0,84 Gew.-% Li_2O) im Konzentrat auf 1,45 Gew.-% Li_2O bei einer Ausbeute von 98,6 % angereichert werden. Beim Zinnwaldit ist durch den Eisenanteil im Mineral alternativ auch die trockene Magnetscheidung nutzbar. Im Vergleich zur Flotation (1,45 Gew.-% Li_2O) kann durch die Magnetscheidung bei niedrigeren Prozesskosten höhere Anreicherungen (2,07 Gew.-% Li_2O) erreicht werden.[76,77]

Die trockene Magnetscheidung hat sich auch im Rahmen des Projektes „Hybride Lithiumgewinnung“ an der TU Bergakademie Freiberg bewährt. Dadurch gelingt es, Zinnwalditroherz (Mineralanteil ~20 %) mit einer Korngröße von 0,1…0,8 mm auf einen Mineralanteil von 90 % (~3,0 Gew.-% Li_2O) zu konzentrieren. Die Lithiumausbeuten liegen bei bis zu 90 %.[78,79] Auch bei der Verarbeitung von tschechischem Haldenmaterial aus der Zinn- und Wolframgewinnung wird die trockene Magnetscheidung eingesetzt, um den Lithiumgehalt im Zinnwalditkonzentrat von 0,45 auf 2,60 Gew.-% Li_2O anzureichern.[75]

Zum Aufschluss des Zinnwaldits werden insbesondere pyrometallurgische Röstprozesse unter Verwendung von anorganischen Zuschlagstoffen untersucht. Bei der sogenannten Gipsmethode wird Zinnwalditkonzentrat mit Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) und Löschkalk ($Ca(OH)_2$) bei Temperaturen von 900…975 °C im Muffelofen umgesetzt. Unter Laugung im heißen Wasser (90 °C) werden 96 % des im Erz enthaltenen Lithiums als Lithiumsulfat in die Flüssigphase überführt.[80] Wie bei den Röstprozessen von Lepidolith unter Verwendung von Branntkalk (CaO), fungiert auch der Gips nach Gleichung (6) als Fluoridfänger.

$$4\,HF + 2\,CaSO_4 \rightarrow 2\,CaF_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2 \qquad (6)$$

Die Verarbeitung der lithiumsulfathaltigen Lösung sieht eine Calciumcarbonatfällung unter stöchiometrischer Kaliumcarbonatzugabe, die Konzentrierung der Lösung auf Lithiumgehalte $\geq 9\ g \cdot L^{-1}$ Li, sowie die Lithiumcarbonatproduktfällung bei 90 °C mit Kaliumcarbonat vor. Nach Filtration, Waschen des Rohproduktes und Trocknung werden Lithiumcarbonatreinheiten >99 % erreicht.[75,79]

Alternativ ist auch die pyrometallurgische Umsetzung mit Calciumcarbonat (Kalksteinbrennen) auf den Zinnwaldit anwendbar. Bei einem Verhältnis von Erz:$CaCO_3$ = 1:5, 1 h Röstdauer (825 °C bzw. 925 °C) und einer sich anschließenden Wasserlaugung bei 90…95 °C für 30 min werden Lithiumaufschlussraten von ~90 % erzielt.[75,81] Für die Weiterverarbeitung der alkalischen, lithiumhaltigen Lösungen werden zwei verschiedene Prozessvarianten vorgeschlagen.

i) Nach der Carbonatisierung der Lösung unter Einleiten von CO_2 bis pH = 6,8 und Konzentrierung werden die gefällten Verunreinigungen (Calcium, Aluminium, etc.) bei einem Eindampfungsgrad von 75 % abgetrennt. Das Filtrat wird fraktionierend weiter eingedampft und Lithiumcarbonat mit Reinheiten von 99…94 % bei Eindampfungsgraden von 85…98 % abgetrennt.[75] Die Mutterlauge kann zur Rubidiumgewinnung genutzt werden.[82]
ii) Durchführung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion der Aufschlusslösung mit einem Gemisch aus LIX 54-100, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland, (Hauptkomponente α-Acetyl-m-dodecylacetophenon) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) in Kerosin als Lösungsmittel. Bei der Reextraktion mit 0,2 M Schwefelsäure beträgt der Lithiumgehalt ~700 $mg \cdot L^{-1}$ bei einer Ausbeute von bis zu 97 %. Die weitere Aufarbeitung sieht zunächst die Abtrennung von Verunreinigungen und das Ausfällen von Lithiumsulfatkristallen vor. Nach Lösen der filtrierten Kristalle in Wasser erfolgt die Lithiumcarbonatfällung unter Kaliumcarbonatzugabe (Ausbeute 71 %, Reinheit 99,5 %).[75]

Es eignen sich auch Sulfat- oder Hydrogensulfatsalze, um Lithium pyrometallurgisch aus Zinnwaldit zu mobilisieren. So gelingt es, mit Natriumsulfat im Röstprozess bei 850 °C bis zu 97 % des im Zinnwalditkonzentrat enthaltenen Lithiums sowie 23 % des Rubidiums (Erz:Na_2SO_4 = 2:1) bei der anschließenden Wasserlaugung auszubringen.[77] Die Weiterverarbeitung der lithiumsulfathaltigen Lösung erfolgt nach dem Spodumenverfahren oder über Flüssig-Flüssig-Extraktion mit LIX 54-100 und Trioctylphosphinoxid (TOPO).[75]

Einen neuartigen Ansatz stellt der Aufschluss von Zinnwalditkonzentrat mit Oxalsäure dar. Dabei wird die Umsetzung im Autoklaven für 24 h bei 110 °C oder drucklos (90 °C) mit Oxalsäure bei einem Verhältnis von Erz:1,1 M Oxalsäure = 1:10 durchgeführt. Die Lithiumausbringung in der Flüssigphase als Lithiumoxalat ($Li_2C_2O_4$) beträgt ~90 %. Methoden zur Produktgewinnung und zur Rückgewinnung der eingesetzten Oxalsäure sind Stand derzeitiger Untersuchungen.[41]

Ende des Jahres 2015 vermeldete Lithium Australia, Perth, Australien, die erfolgreiche Durchführung von Technikumsversuchen zur Lithiumcarbonatgewinnung aus tschechischem Zinnwalditkonzentrat. Dabei wird ein nicht weiter beschriebener hydrometallurgischer Ansatz, bestehend aus direktem nasschemischen Aufschluss, Abtrennung von Verunreinigungen und der Gewinnung von Lithiumcarbonat sowie Kaliumsulfat als Nebenprodukt angewendet.[83] Die Gesamtausbeute wird mit 94 % bei einer Lithiumcarbonatreinheit von ~99,5 % angegeben. Informationen zum Umgang mit der Fluoridfreisetzung und dem hohen Eisenanteil sind nicht verfügbar.

Einsatz publizierter Prozesse und potentieller Verfahren für Zinnwaldit

Der Zinnwaldit bringt im Vergleich zu den bedeutendsten lithiumhaltigen Mineralien Spodumen und Lepidolith eine Reihe von Herausforderungen mit sich, welche sich auf eine technisch und wirtschaftlich umsetzbare Anwendung der bisher veröffentlichten Verfahren auswirkt. In Abbildung 8 sind die mittleren Lithium-, Eisen- und Fluorgehalte von Zinnwaldit, Lepidolith und Spodumen gegenübergestellt.

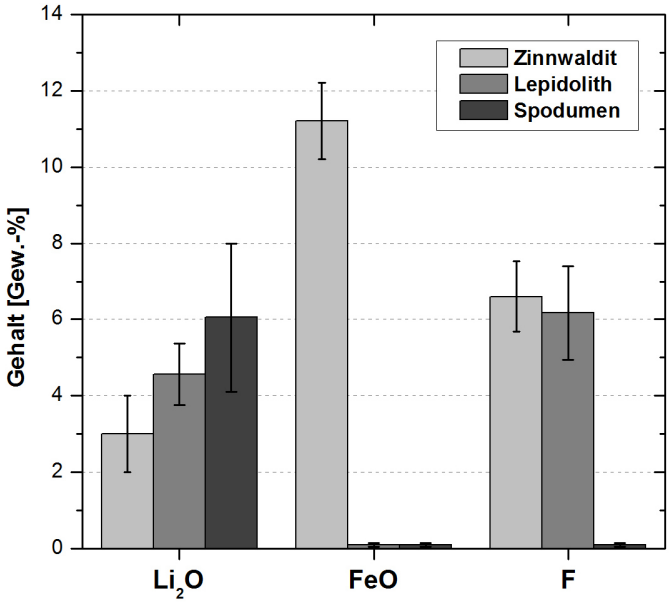

Abbildung 8. Vergleich der Gehalte an Lithium, Eisen und Fluor im Zinnwaldit, Lepidolith und Spodumen.[84]

Der Lithiumgehalt von Zinnwaldit ist im Vergleich zum Lepidolith und Spodumen deutlich geringer. So beträgt er im Zinnwaldit lediglich ~50 % des Anteils im Spodumen bzw. 70 % im Lepidolith. Hinzu kommt, dass der Lepidolith und Spodumen nur Spuren von Eisen enthalten, der Zinnwaldit jedoch einen hohen mittleren Eisengehalt von ca. 11 Gew.-% FeO aufweist, was bei der Prozessierung zwingend berücksichtigt werden muss. Die beiden Vertreter der Phlogopitgruppe Zinnwaldit und Lepidolith enthalten zudem einen Fluoridanteil von ~6 Gew.-%, welcher insbesondere unter dem Gesichtspunkt der möglichen Freisetzung von Fluorwasserstoff bei thermischen und sauren Laugungsprozessen beachtet werden muss. Da der Spodumen im Prinzip fluoridfrei ist, können die für das Mineral bekannten Verfahren, insbesondere der Aufschluss mit Schwefelsäure (Spodumenverfahren), nicht ohne weitere Untersuchungen auf Zinnwaldit übertragen werden.

Der deutlich niedrigere Lithiumgehalt des Zinnwaldits, bei gleichzeitigem hohen Eisen- und Fluoridanteil, legt einen innovativen Prozessansatz nahe, der möglichst eine ganzheitliche Nutzung des Minerals vorsieht. Gleichzeitig gilt es insbesondere auch den Zwangsanfall von schlecht vermarktungsfähigen Nebenprodukten und Abfallstoffströmen, sowie den Chemikalien- und Energieeinsatz zu minimieren. Diese Punkte werden durch eine direkte Anwendung bzw. Übertragung bekannter Verfahren nicht im vollem Umfang erfüllt.

Beim schwefelsauren Röstaufschluss (Spodumenverfahren) muss zum Verhindern von Lithiumverlusten bei der Neutralisation der Zinnwalditaufschlusslösung gebrannter Kalk oder Löschkalk als Fluoridfänger zugegeben werden.[34,56,57] Zudem fallen bei der Neutralisation der Laugungslösung große Mengen Eisen-Aluminium-Mischhydroxid an, welches keine Marktanwendung findet und daher kostenpflichtig entsorgt werden muss. Auch der Zwangsanfall an marktübersättigtem und daher niedrigpreisigem Natriumsulfat ist als nachteilig zu betrachten.

Beim Kalksteinbrennen werden neben einem hohen Energieaufwand auch unverhältnismäßig hohe Mengen an Kalkstein benötigt.[31] Dies wird bei einem für Zinnwaldit optimierten Prozess (Erz:$CaCO_3$ = 1:5) deutlich.[75,81] Um eine Tonne Lithiumcarbonat zu gewinnen (2,6 Gew.-% Li_2O; 90 % Ausbeute), müssen ca. 86,2 t Kalkstein aufgebracht werden.

Bei der Gipsmethode werden zwar wie beim Einsatz anderer Sulfat- und Hydrogensulfatsalze hohe Lithiumaufschlussraten (>90 %) erzielt, jedoch werden mögliche vermarktungsfähige Nebenkomponenten wie Kalium oder Rubidium nur im geringem Maße aufgeschlossen (<30 %).[77,80] Beim energetisch aufwendigen Röstvorgang (ca. 850 °C) muss ebenfalls ein Fluoridfänger eingesetzt werden. Zudem fallen analog zum Spodumenverfahren große Mengen Natriumsulfat an, für das es keinen Absatzmarkt gibt.

Bei den Chlorierungsverfahren mit Chlorgas oder chloridischen Salzen sind die Arbeitstemperaturen oberhalb 1.000 °C sowohl aus energetischer als auch prozesstechnischer Sicht kritisch zu betrachten. Die drastischen Reaktionsbedingungen erfordern hochwertige, korrosionsbeständige und damit teure Werkstoffe. Zusätzlich ist bei der Anwendung auf Zinnwaldit zu beachten, dass die Siedepunkte von Eisen(III)- (316 °C) und Eisen(II)-chlorid (1.024 °C) unter dem des Lithiumchlorids (1.360 °C) liegen und daher beim Gewinnungsverfahren von Lithiumchlorid über die Gasphase zunächst die Eisenspezies vollständig freigesetzt werden.[63,64]

Bei der Umsetzung von Zinnwalditkonzentrat mit Oxalsäure (Erz:1,1 M Oxalsäure = 1:10) wird ein hoher Säurebedarf von ~10,1 t Oxalsäure je Tonne Lithiumcarbonat benötigt, wobei derzeit noch keine Strategie für eine Säurerückgewinnung existiert.[27,41]

2.2 Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit durch chemischen Aufschluss mit Mineralsäuren

Die Eignung von Mineralsäuren zum Aufschluss lithiumhaltiger Mineralien ist industriell etabliert und wird insbesondere für Schwefelsäure beim Aufschluss von β-Spodumen im Multi-Tonnen Maßstab eingesetzt. Zudem scheint ein saurer Aufschluss vorteilhaft, da neben Lithium auch hohe Aufschlussraten für die Nebenkomponenten Kalium, Aluminium und Eisen erreicht werden und somit eine anschließende Aufarbeitung der polymetallischen Laugungslösung eine möglichst ganzheitliche Nutzung des Minerals ermöglicht. Das Aufschlussverhalten von Zinnwaldit wurde daher mit verschiedenen Säuren unter Berücksichtigung der Lithiumausbringung und Fluorwasserstofffreisetzung untersucht.[85]

2.2.1 Untersuchungen des Laugungsverhaltens von Zinnwaldit mit Mineralsäuren

Für den Aufschluss von Zinnwalditkonzentrat kann theoretisch eine Vielzahl an anorganischen Säuren auf deren Effizienz zur Mobilisierung von Lithium sowie der enthaltenen Nebenkomponenten untersucht werden. Diese umfassen Schwefelsäure (H_2SO_4), Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO_3) Phosphorsäure (H_3PO_4), Flusssäure (HF), Iodwasserstoffsäure (HI), Bromwasserstoffsäure (HBr), Kohlensäure (H_2CO_3) und Essigsäure (CH_3COOH). Die entscheidenden Kriterien für die Auswahl der untersuchten Säuren waren die prinzipielle Eignung zur Lithiummobilisierung, die Säurestärke, der Marktpreis und die kommerzielle Verfügbarkeit, die Anforderungen an die Sicherheitstechnik und den Apparatebau sowie bisherige Untersuchungen an vergleichbaren Schichtsilikaten.

Aufgrund der Bildung schwerlöslicher Lithiumverbindungen sind H_3PO_4 (Li_3PO_4 0,39 $g \cdot L^{-1}$, 18 °C) und HF (LiF 1,3 $g \cdot L^{-1}$, 25 °C) für die Lithiummobilisierung prinzipiell nicht geeignet.[86] HI ($pK_s = -10$)[87] und HBr ($pK_s = -8,9$)[88] sind zwar sehr starke Säuren und bilden in Wasser lösliche Lithiumverbindungen, sind jedoch unverhältnismäßig teuer (HBr 48%ig, ~2.000 $USD \cdot t^{-1}$; HI 57%ig, ~275 $USD \cdot L^{-1}$).[89,90] HBr ist zudem hochkorrosiv und giftig.[86]

Die Wahl der eingesetzten Säuren fiel daher auf die sehr starken Mineralsäuren H_2SO_4 (pK_s = -3) sowie HCl (pK_s = -6), HNO_3 (pK_s = -1,3) und die mittelstarke Säure CH_3COOH (pK_s = 4,75),[87] welche nicht nur für den Einsatz bei anderen Schichtsilikaten untersucht wurden, sondern auch als kostengünstige Bulkchemikalien (<500 USD·t^{-1}) in bestehenden großtechnischen Prozessen eingesetzt werden.[89,91] Zusätzlich wurde in Hochdruckversuchen auch H_2CO_3 in Form des vielversprechenden Systems aus überkritischem CO_2 (*sc*-CO_2, engl. Supercritical, sc) und Wasser auf dessen Potential zur Lithiumlaugung getestet.

Die Idee der Umsetzung mit *sc*-CO_2/H_2O beruht darauf, die im Zinnwaldit enthaltenen Silikatgruppen durch Carbonatgruppen zu ersetzen und damit eine beschleunigte natürliche Verwitterung herbeizuführen. Eine vollständige Carbonatisierung wird u. a. bereits erfolgreich bei der Umsetzung von Wollastonit ($CaSiO_3$) zu $CaCO_3$ mit CO_2- bzw. *sc*-CO_2-Behandlung erreicht.[92]

In der Literatur wird zudem eine Direktcarbonatisierung von α-Spodumen mit *sc*-CO_2/H_2O beschrieben, bei welcher Lithiumaufschlussraten von ca. 70 % erreicht werden.[93] Der Verfahrensansatz verspricht eine Reihe prozesstechnischer Vorteile, da

i) CO_2 ein äußerst günstiges Aufschlussmedium ist.
ii) Lithium direkt als Carbonat vorliegt und daher im Vergleich zu Standardverfahren keine anderen Chemikalien, insbesondere Natronlauge und Natriumcarbonat als Fällungsmittel benötigt werden.
iii) nahezu ausschließlich Alkaliverbindungen in die Flüssigphase überführt würden und somit Lithiumcarbonat aufgrund dessen Löslichkeitsverhalten leicht zu separieren ist.
iv) keine Lithiumverluste bei der Fällung von Aluminiumhydroxid (Spodumen, Lepidolith) bzw. Aluminium-Eisen-Mischhydroxid (Zinnwaldit) auftreten würden.

In Tabelle 5 ist eine Auswahl der jeweiligen Laugungsergebnisse zusammengefasst, welche unter Änderung von Temperatur (100…215 °C), Überdruck (<1…150 bar) und Laugungsdauer (1…24 h) bei einem konstanten Flüssig:Fest-Verhältnis von 100:1 durchgeführt wurden.[85]

Tabelle 5. Zusammenfassung der Lithiumaufschlussraten von Zinnwaldit bei der Umsetzung mit verschiedenen Säuren.

Säure	Konzentration [%]	Temperatur [°C]	Überdruck [bar]	Aufschlussdauer [h]	Lithium-aufschlussrate [%]
H_2SO_4	38	127	<1	1	79
	70	215	<1	1	95
HCl	10	100	<1	4	66
	29	150	<1	4	100
HNO_3	17	100	<1	4	62
	45	150	<1	4	100
CH_3COOH	12	100	<1	4	3
	51	150	<1	4	7
sc-CO_2	-	100	150	24	2
	-	150	150	24	3

Für Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, welche aufgrund der niedrigen pK_s-Werte als sehr starke Säuren ($pK_s < -0{,}35$) eingestuft sind,[94] wurde mit steigender Säurekonzentration eine nahezu quantitative Überführung des Lithiums in die Flüssigphase erreicht. Mit sinkender Säurestärke nimmt auch die Lithiumaufschlussrate signifikant ab, da für Essigsäure ($pK_s = 4{,}75$) höchstens 7 % und für den Aufschluss mit *sc*-CO_2/H_2O (H_2CO_3, $pK_s = 6{,}35$) lediglich 2…3 % Lithium mobilisiert wurden.

Die geringen Aufschlussraten des CO_2-Aufschlusses decken sich auch mit weiterführenden Arbeiten (u. a. mit anorganischen Salzen als Additive) an den Instituten für Technische Chemie und Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg.[41,95,96]

Aus den Ergebnissen ist sichtbar, dass die Säurestärke des Laugungsmediums direkten Einfluss auf die Laugungsergebnisse besitzt und daher insbesondere starke Säuren für die Lithiummobilisierung geeignet sind. Daher wurden für die weiteren Untersuchungen die Mineralsäuren H_2SO_4, HCl und HNO_3 ausgewählt und zunächst hinsichtlich einer möglichen Fluoridfreisetzung untersucht.

2.2.2 *Untersuchungen zur Fluoridfreisetzung beim Aufschluss von Zinnwaldit mit Mineralsäuren*

Bei der Behandlung von fluoridhaltigen, silikatischen Erzen mit starken Mineralsäuren besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass enthaltenes Fluorid zunächst in Form von HF freigesetzt wird. Fluoremissionen setzen hohe Anforderungen an die Sicherheitstechnik, Gaswäsche, sowie den Apparatebau, wodurch im Vorfeld TGA-DTA-MS-Messungen der Aufschlusssysteme zur Ermittlung der in der Gasphase befindlichen Fluoridspezies durchgeführt wurden.

In Abbildung 9 sind die Verläufe der TGA-DTA-Analysen für a) H_2SO_4, b) HCl und c) HNO_3, jeweils im Säure:Wasser-Verhältnis von 3:1, bis zu einer Temperatur von 1.000 °C aufgeführt.

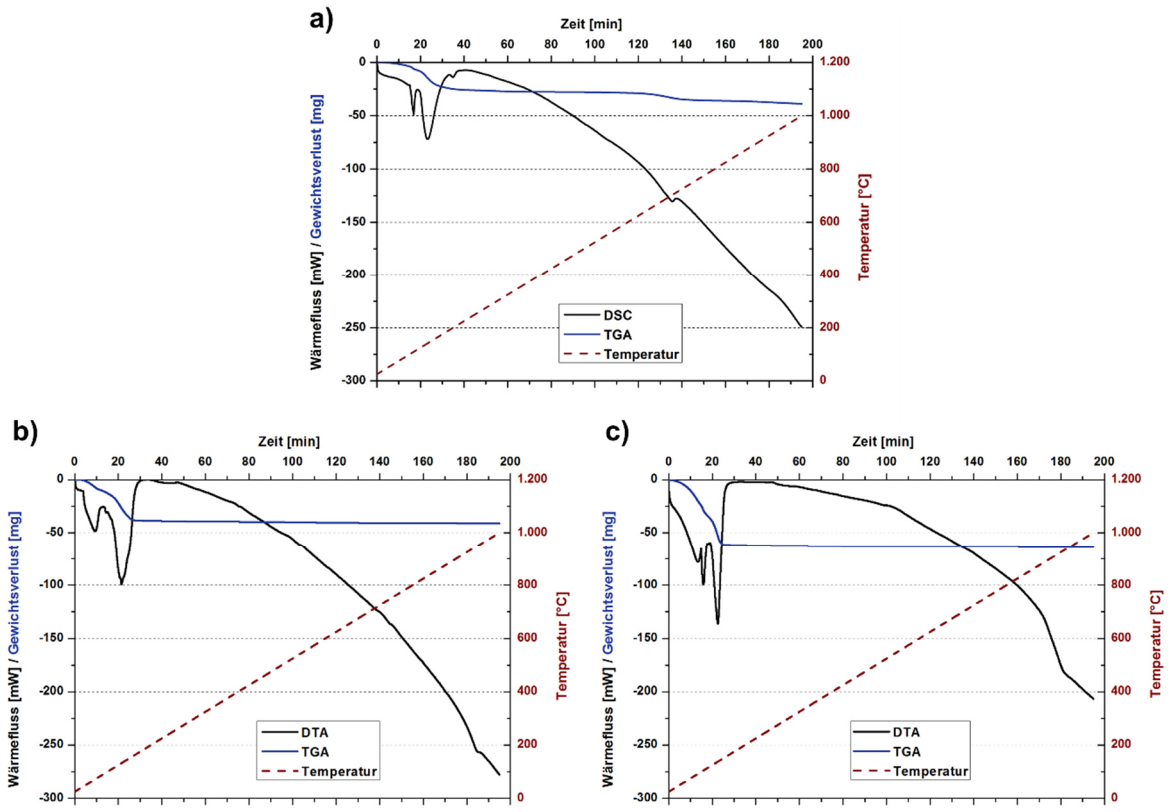

Abbildung 9. TGA-DTA-Messungen des Aufschlusses von Zinnwaldit mit a) 70%iger H_2SO_4 b) 29%iger HCl c) 52%iger HNO_3.

Der thermische Aufschluss von Zinnwaldit mit Mineralsäuren beginnt in allen Fällen mit der Freisetzung von Wasser. Im weiteren Verlauf bis ca. 220 °C treten je nach Säure überlappende endotherme Effekte auf, welche im Massenspektrometer als SO_2 (H_2SO_4), NO

und NO_2 (HNO_3), sowie Chlorwasserstoff (HCl) identifiziert wurden. Bei der Verwendung von H_2SO_4 konnte im Temperaturbereich von 600…700 °C ein weiterer Gewichtsverlust beobachtet werden, welcher auf die Zersetzung von Eisen(III)-sulfat zu Eisen(III)-oxid und Schwefeltrioxid nach Gleichung (7) zurückzuführen ist. Das gebildete Schwefeltrioxid steht wiederum mit Schwefeldioxid und Sauerstoff im temperaturabhängigen Gleichgewicht (Gleichung (8)).[97]

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\Delta T} Fe_2O_3 + 3\,SO_3 \tag{7}$$

$$2\,SO_3 \rightleftharpoons 2\,SO_2 + O_2 \tag{8}$$

Eine Freisetzung von HF oder anderen fluorhaltigen Reaktionsprodukten konnte bei der Laugung von Zinnwaldit mit HCl oder HNO_3 nicht beobachtet werden. Im Gegensatz dazu wurde beim Einsatz von H_2SO_4 das Reaktionsprodukt Siliziumtetrafluorid (SiF_4), welches durch die direkte Umsetzung von HF mit enthaltenem Siliziumdioxid nach Gleichung (9) entsteht, mittels Massenspektrometrie bereits ab 160 °C eindeutig detektiert.

$$4\,HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2\,H_2O \tag{9}$$

In Abbildung 10 ist das Massenspektrum bei einer Reaktionstemperatur von 168 °C, dem Zeitpunkt der maximalen Signalintensität des Molekülions SiF_4^+ mit einem Verhältnis von Masse:Ladungszahl (m/z) von 104 dargestellt.

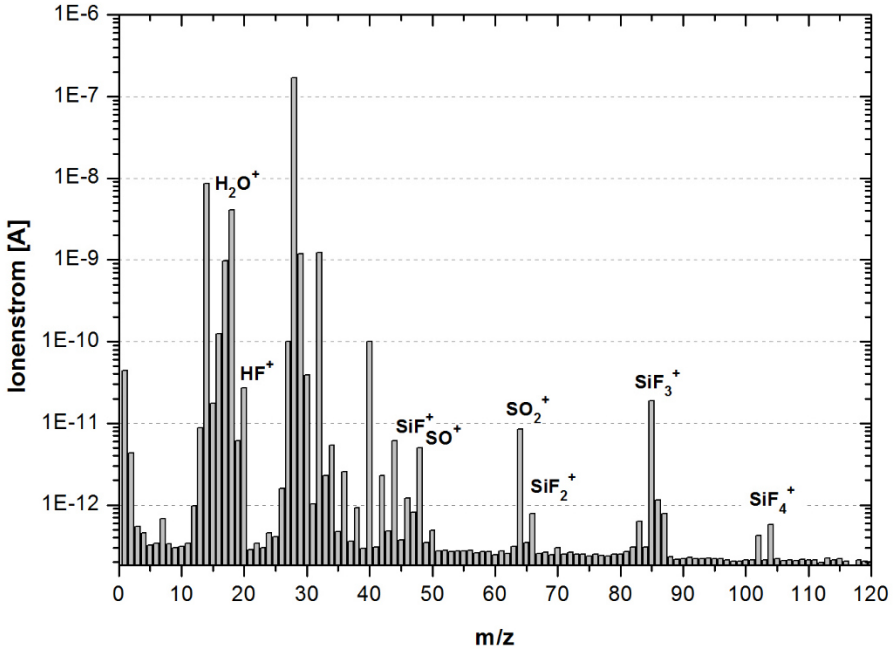

Abbildung 10. Massenspektrum des Aufschlusses von Zinnwaldit mit 70%iger H_2SO_4 bei 168 °C.

Die Fragmentierung des Molekülions SiF_4^+ führt zur Detektion weiterer Bruchstücke, wie SiF_3^+ (m/z = 85), SiF_2^+ (m/z = 66) und SiF^+ (m/z = 47).

Die Tatsache, dass beim salz- und salpetersauren Aufschluss von Zinnwaldit keine Fluoridspezies detektiert wurde, jedoch beim Einsatz von H_2SO_4, lässt sich jedoch nicht mit den pK_s-Werten als Maß für die Stärke einer Säure begründen. Wie in Tabelle 6 aufgeführt, haben alle eingesetzten Säuren einen niedrigeren pK_s-Wert als HF, wobei H_2SO_4 mit einem pK_s-Wert = -3 sogar zwischen HCl und HNO_3 einzuordnen ist. Eine Erklärung des HF-Freisetzungsverhaltens kann über die Hammettsche Aciditätsfunktion H_0 erfolgen,[98] welche als Maß für die Quantifizierung der Säurestärke sehr starker Säuren besser geeignet ist.

Tabelle 6. Säurestärken (pK_s) und Hammettsche Aciditätsfunktionen (H_0) verschiedener Mineralsäuren.

Säure	pK_s [87]	H_0 [99]
HCl	-6	-4,4
H_2SO_4	-3	-11,9
HNO_3	-1,3	-6,3
HF	3,1	-10,2

Die Hammettschen Aciditätswerte der Mineralsäuren liegen im Bereich von H_0 = -4,4 für HCl bis H_0 = -11,9 für H_2SO_4. Mit dem Vergleich zum Wert von HF (H_0 = -10,2) lässt sich erklären, dass aufgrund H_0 HCl, H_0 HNO_3 <H_0 HF bei der Verwendung von Salz- und Salpetersäure im Gegensatz zu Schwefelsäure (H_0 H_2SO_4 >H_0 HF) keine Fluorwasserstofffreisetzung beobachtet wurde.

2.2.3 Aufschluss von Zinnwaldit mittels Salzsäurelaugung

Neben der Vermeidung der Fluorwasserstofffreisetzung beim Säureaufschluss führten auch eine Reihe weiterer prozesstechnischer Vorteile gegenüber Salpeter- sowie Schwefelsäure zur Auswahl von Salzsäure als Aufschlussmedium der Wahl. Die Vorteile gegenüber HNO_3 und H_2SO_4 sind offensichtlich:

i) Bei Erzlaugungen mit H_2SO_4 setzt mit steigender Konzentration eine häufig beobachtete, zunehmende Passivierung der Oberfläche durch Sulfatierungsprozesse der Partikel ein,[91,100] welche die Reaktionsgeschwindigkeit mindert und die

Lithiumausbringung erschwert. Die höchsten Aufschlussraten konnten daher erst bei 215 °C (70%ige H_2SO_4) erreicht werden, während der Aufschluss mit HCl bei gleicher Aufschlussdauer bereits bei 100…110 °C durchgeführt werden kann, was wiederum zu einem geringeren Energieverbrauch führt.

ii) Der Einsatz von HCl erlaubt eine destillative Säurerückgewinnung bei moderaten Bedingungen von 107…108 °C im Vergleich zu H_2SO_4 (338 °C, 98 %).

iii) Es tritt keine Freisetzung von NO_x wie beim HNO_3-Aufschluss auf.

iv) HCl ist im Vergleich zu HNO_3 das deutlich günstigere Aufschlussmedium (HCl 37%ig, 110 USD·t^{-1}; HNO_3 68%ig, 300 USD·t^{-1}).[89]

Ein ökonomischer Aufschlussprozess erforderte zunächst eine Optimierung der Laugungsparameter für eine hohe Lithiumausbringung bezüglich Säuremenge, Konzentration und Aufschlussdauer.

Optimierung des salzsauren Aufschlusses von Zinnwaldit

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Lithiumaufschlussrate maßgeblich von der Reaktionstemperatur bestimmt wird. So wurden mit einer 20%igen HCl und einer Reaktionsdauer von 3 h bei 50 °C lediglich 40 % aufgeschlossen, während unter Rückfluss bei Siedetemperatur und gleichen Reaktionsbedingungen bereits 70 % des enthaltenen Lithiums in die Flüssigphase überführt wurden. Daher wurden alle weiteren Versuche zur Ermittlung der optimalen Aufschlussbedingungen unter Rückfluss bei 100…110 °C und einem Flüssig:Fest-Verhältnis von 3:1 durchgeführt. In Abbildung 11 ist die Lithiumaufschlussrate für die salzsaure Laugung von Zinnwaldit in Abhängigkeit der HCl-Konzentration und der Aufschlussdauer schematisch dargestellt.

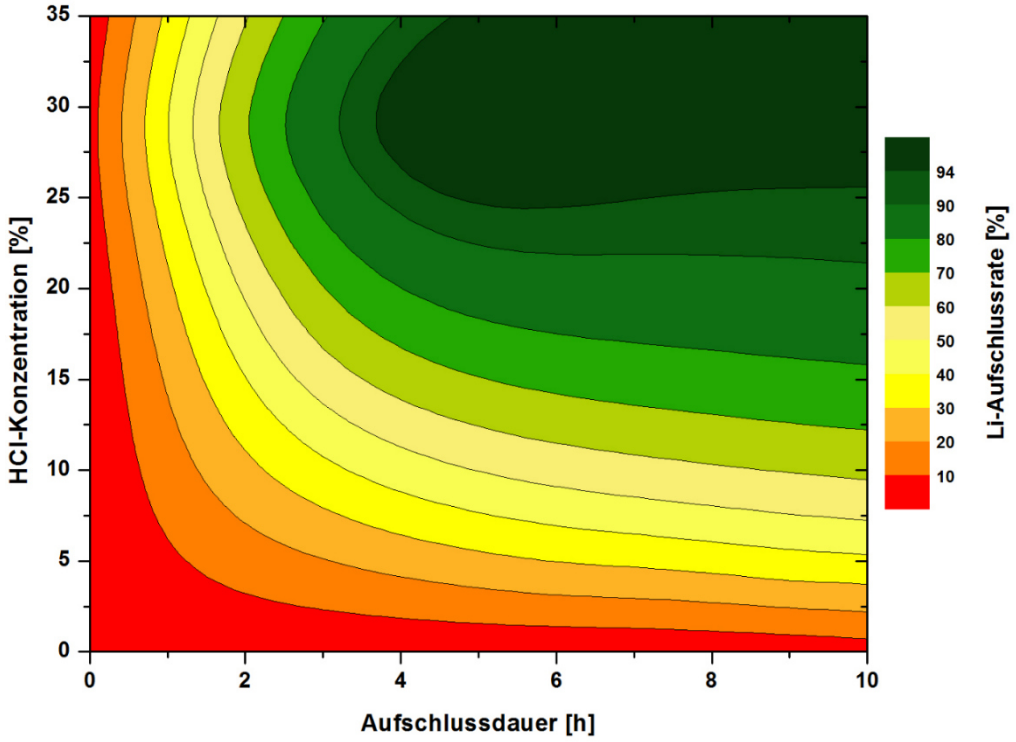

Abbildung 11. Lithiumaufschlussrate für den Aufschluss von Zinnwaldit mit HCl in Abhängigkeit der HCl-Konzentration und der Aufschlussdauer unter Rückfluss (100…110 °C) und einem konstantem Flüssig:Fest-Verhältnis von 3:1.

Mit steigender Säurekonzentration (≤29 %) und zunehmender Reaktionsdauer ist ein Anstieg der Lithiumaufschlussrate zu verzeichnen. Die maximale Mobilisierung von ~96 % wurde bei einer siebenstündigen Umsetzung mit 29%iger HCl erreicht. Die im industriellen Prozess bevorzugte Aufschlussdauer sollte hingegen nicht mehr als ca. 4 h betragen, wobei immer noch hohe Lithiumaufschlussraten von ~94 % erreicht werden.

Weitere festgestellte Einflussparameter sind die Korngrößenverteilung und die Rührgeschwindigkeit. Die gezeigten Aufschlussraten wurden dabei nur mit zerkleinertem Zinnwalditkonzentrat mit einer Korngröße <100 µm und Durchmischung der Suspension mittels Rühren (≥180 rpm) erzielt.

In industriellen Prozessen ist neben der Aufschlussrate auch der Verbrauch an Säure und damit das Flüssig:Fest-Verhältnis entscheidend. Aus diesem Grund wurde bereits das Verhältnis aus den Vorversuchen (siehe Tabelle 5, S. 29) von 100:1 für die Laugungsoptimierung auf 3:1 reduziert. Eine weitere Verringerung führte zu einer signifikant sinkenden Lithiummobilisierung. Beim letzten rührbaren Flüssig:Fest-Verhältnis von 1,5:1 wurden daher auch unter den optimierten Reaktionsbedingungen lediglich noch 52 % des enthaltenen Lithiums mobilisiert.

Die Versuche zeigen, dass ein effizienter Aufschluss (Lithiumlaugungsrate >90 %) nur mit einem deutlichen Säureüberschuss erreicht wird. Dass der Chemikalienbedarf beim Säureaufschluss einen signifikanten Einfluss auf die Prozessökonomie des gesamten Verfahrens hat, lässt sich leicht abschätzen. Der Überschuss an Säure muss anschließend auch noch neutralisiert werden (in der Regel durch NaOH-Zugabe), um eine Lithiumcarbonatfällung bei moderaten pH-Werten durchzuführen. In Abbildung 12 sind die Edukt- und Produktmengen sowie die daraus resultierenden Kosten (HCl 37%ig, 110 USD·t^{-1}; NaOH, 400 USD·t^{-1}) bzw. Erlöse (Li_2CO_3, 7.200 USD·t^{-1}) für diese theoretische Betrachtung gegenüber gestellt.[89]

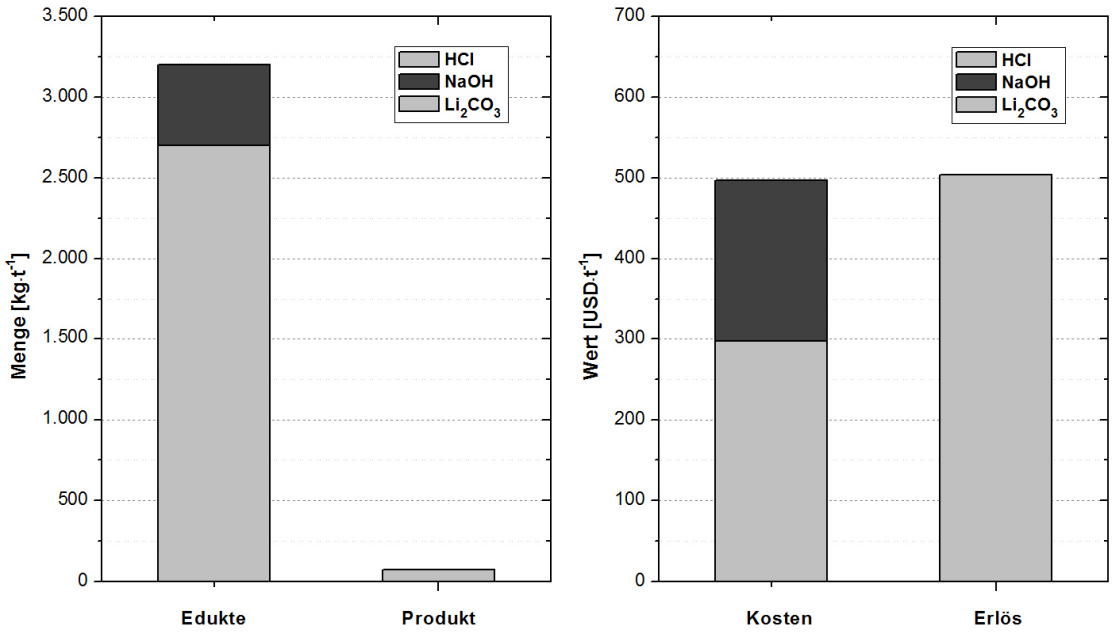

Abbildung 12. Gegenüberstellung von Edukt- und Produktmengen (*links*) bzw. der anfallenden Kosten und Erlöse (*rechts*) beim salzsauren Aufschluss von Zinnwalditkonzentrat und anschließender Neutralisation ohne den Einsatz von Säurerückgewinnungsverfahren.

Der Aufschluss einer Tonne Zinnwalditkonzentrat würde dementsprechend 2,7 t 37%ige HCl und 0,5 t NaOH zur anschließenden Neutralisation mit Gesamtkosten in Höhe von 497 USD·t^{-1} Zinnwalditkonzentrat benötigen. Demgegenüber stehen selbst bei einer Gesamtprozessausbeute von 94 % lediglich 70,0 kg Li_2CO_3 mit einem Wert von 504 USD·t^{-1} Zinnwalditkonzentrat.[9] Unter Berücksichtigung der weiteren Kosten (u. a. zur Bereitstellung des Erzkonzentrates, zur Eindampfung der lithiumhaltigen Lösung, für Natriumcarbonat als Fällungsmittel) zeigt diese grobe Abschätzung bereits deutlich, dass Strategien für eine maximale Säurerückgewinnung zwingend notwendig sind, um den Chemikalienbedarf zu senken und damit einhergehend die Prozessökonomie zu steigern.

Maßnahmen zum Recycling der Aufschlusssäure

Für die Säurerückgewinnung sind eine Reihe etablierter Verfahren verfügbar, welche auch im großtechnischen Maßstab eingesetzt werden.[101] Die für die HCl-Rückgewinnung geeigneten Anwendungen umfassen Membranprozesse (Diffusionsdialyse, Elektrodialyse, Membranelektrolyse), Verdampfungsprozesse, Fällungen und Sprühröstverfahren. Insbesondere die Diffusionsdialyse, welche vor allem für die HF/HNO_3-Rückgewinnung aus verbrauchten Beizbädern genutzt wird,[101] schien ein vielversprechender Ansatz für die HCl-Abtrennung aus der Zinnwalditaufschlusslösung zu sein. Die rein diffusionsgetriebene und damit kostengünstige Rückgewinnung wurde auch am Institut für Technische Chemie bereits erfolgreich zur HNO_3-Rückgewinnung (Abtrennungsrate ≥97 %) bei der Gewinnung von Seltenen Erden aus Leuchtstoffabfällen im „SepSelsa-Prozess“ eingesetzt.[102]

Die Übertragung des Rückgewinnungsverfahrens auf das HCl/Zinnwaldit-System gelingt jedoch nicht ohne weiteres. Das Hauptproblem besteht in der fehlenden Langzeitstabilität kommerziell verfügbarer Anionenaustauschermembranen gegenüber HCl/$FeCl_2$. Insbesondere für die hohe Säurekonzentration nach dem Zinnwalditaufschluss wurde bereits nach 48 h eine Verschlechterung der Rückgewinnungsrate sowie ein erhöhter Gehalt an Metallkationen in der Regeneratsäure beobachtet.[103] Die fehlende Membranstabilität betrifft im gleichen Maße auch die elektrodialytische Rückgewinnung, da kommerziell verfügbare Anionenaustauschermembranen den gleichen chemischen Aufbau aufweisen. Das Bestreben nach einem möglichst einfachen und effizienten Prozess zur Säureabtrennung führte daher weg von den Membranprozessen und hin zu einer Reaktivdestillation bei Normaldruck, welche bei moderaten Reaktionstemperaturen von maximal 109 °C am azeotropen Siedepunktsmaximum durchgeführt werden kann.

Um einen möglichst vollständigen Aufschluss zu erreichen, wurde die destillative Abtrennung der überstöchiometrischen Säure erst nach einer Reaktionsdauer von drei Stunden gestartet. Während der destillativen Abtrennung wird der Aufschluss des bis dahin nicht aufgeschlossenem Materials weiter fortgeführt, sodass gleichbleibend hohe Lithiumaufschlussraten >90 % erzielt wurden. Hierdurch wurde der HCl-Bedarf von 3.432 kg 29%ige HCl·t^{-1} Zinnwalditkonzentrat ohne Rückgewinnungsverfahren bereits auf ~2.500 kg gesenkt (Abbildung 13).

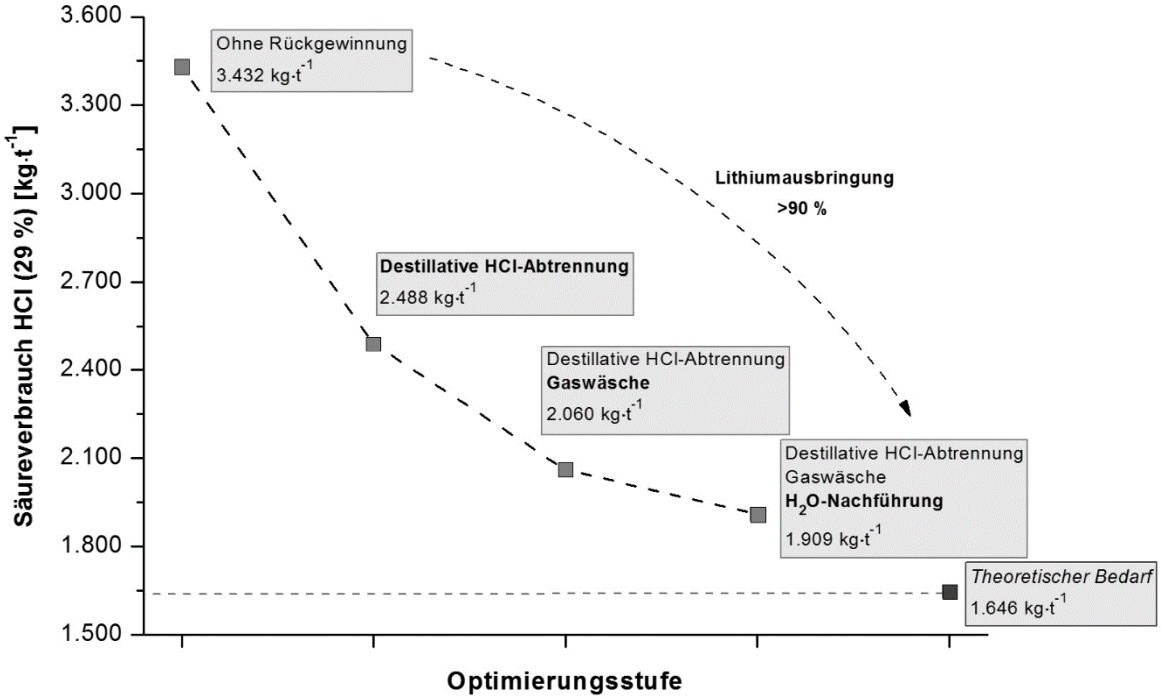

Abbildung 13. Optimierung des Säureverbrauches für den Aufschluss von 200 g Zinnwalditkonzentrat mit HCl (3 h, 29 %, 107…108 °C).

Es zeigt sich jedoch, dass trotz einer destillativen Säureabtrennung immer noch der ~1,5-fache theoretische Salzsäurebedarf benötigt wird und damit weiterhin Optimierungsbedarf besteht, um die Aufschluss- und anschließenden Neutralisationskosten zu senken.

Trotz niedriger Temperaturen des Kühlmediums (<5 °C) wurde keine vollständige Kondensation des Chlorwasserstoffes erreicht, sodass signifikante Säureverluste über die Gasphase beobachtet wurden. Diese Tatsache führte zu einem weiteren Optimierungsschritt, bei welchem das nicht kondensierte HCl-Gas in einem zweistufigen, mit Wasser befüllten Gaswäscher nach dem Kühler absorbiert wurde.

Durch die Gaswäsche gelang es, bereits in der ersten Stufe ca. 98 % des freigesetzten Chlorwasserstoffes aufzunehmen, wodurch als Produkt eine bis zu 18%ige Salzsäure erhalten wurde. Die exotherme Absorption verlief dabei nahezu quantitativ in der ersten Gaswäsche, da in der Folgestufe lediglich ≤2 % des Chlorwasserstoffes nachgewiesen wurden. Die Einführung der Gaswäsche führte zu einer weiteren Absenkung des HCl-Bedarfes um ~20 % auf 2.060 kg 29%ige HCl·t^{-1} Zinnwalditkonzentrat.

Der destillativen Säureabtrennung stand jedoch die zunehmende Viskosität der Aufschlusssuspension gegenüber. Bei einem Flüssig:Fest-Verhältnis von weniger als 1,5:1 bildete sich eine immer noch salzsäurehaltige, pastöse Masse, deren Rührbarkeit zunehmend

erschwert, und infolgedessen auch die Lithiumausbringung vermindert wurde. Aus diesem Grund wurde eine kontinuierliche Wasserspeisung während der destillativen Säureabtrennung realisiert. Die Zufuhr wurde so eingestellt, dass ein Flüssig:Fest-Verhältnis von 1,5…1,7:1 gewahrt und damit eine homogene Durchmischung der Aufschlusssuspension erreicht wurde. Durch die kontinuierliche Wasserzugabe konnte die Rückgewinnungsrate der unverbrauchten HCl auf 85 % gesteigert werden (1.909 kg 29%ige $HCl \cdot t^{-1}$ Zinnwalditkonzentrat).

Die Optimierungsmaßnahmen zur Kreislaufführung der Säure haben einen erheblichen Einfluss auf die Prozessökonomie des Gesamtverfahrens, da nicht nur der Säureverbrauch von 2,7 t auf 1,5 t 37%ige $HCl \cdot t^{-1}$ Zinnwalditkonzentrat gesenkt, sondern auch der Bedarf an Base zur notwendigen Neutralisation der Aufschlusslösung von ~500 kg um 45 % auf ~275 kg $NaOH \cdot t^{-1}$ Zinnwalditkonzentrat reduziert wurde.

2.2.4 Aufarbeitung der polymetallischen Aufschlusslösung unter Abtrennung der Nebenkomponenten Fe, K, Al, F

Unter den optimierten Aufschlussbedingungen (3 h, 29 %, 107…108 °C, Säurerückgewinnung) und anschließender Filtration mit zweistufiger Filterkuchenwäsche (H_2O:Zinnwaldit = 1:1) wurde eine polymetallische Lösung erhalten, deren Zusammensetzung mit den jeweiligen Aufschlussraten in Tabelle 7 aufgeführt ist.

Tabelle 7. Zusammensetzung des Filtrates nach dem verbrauchsoptimierten salzsauren Aufschluss von Zinnwalditkonzentrat.

	Li	Fe	Al	K	F
Gehalt [$g \cdot L^{-1}$]	3,9	20,4	21,4	17,9	9,7
Aufschlussrate [%]	91	81	76	82	76

Für die Aufarbeitung können verschiedene Strategien angewandt werden. Ein Ansatz ist alle Nebenkomponenten aus der Aufschlusslösung zu entfernen. Dabei wird wie beim Stand der Technik (u. a. Spodumenverfahren) die Lithiumcarbonatgewinnung als alleiniges Ziel angestrebt. Die abgetrennten Nebenkomponenten, insbesondere Eisen und Aluminium werden in diesem Falle nicht zu vermarktungsfähigen Produkten verarbeitet, sondern als Abfallstoffe entsorgt.

Ziel des ganzheitlichen Ansatzes ist es, auch aus Eisen und Aluminium sowie Kalium und Fluorid, welche im Vorfeld der Lithiumcarbonatfällung abgetrennt werden müssen, ebenfalls marktfähige Produkte herzustellen. Im Zuge dessen werden nicht nur Entsorgungskosten minimiert, sondern auch die Wertschöpfung des Zinnwaldits erhöht.

Das entwickelte Gesamtverfahren sieht zunächst eine getrennte Separierung von Eisen als Eisenoxidhydroxid vor, bevor im Anschluss Aluminium, Fluorid und Kalium als Kryolith vor der abschließenden Lithiumgewinnung abgetrennt werden (Abbildung 14).

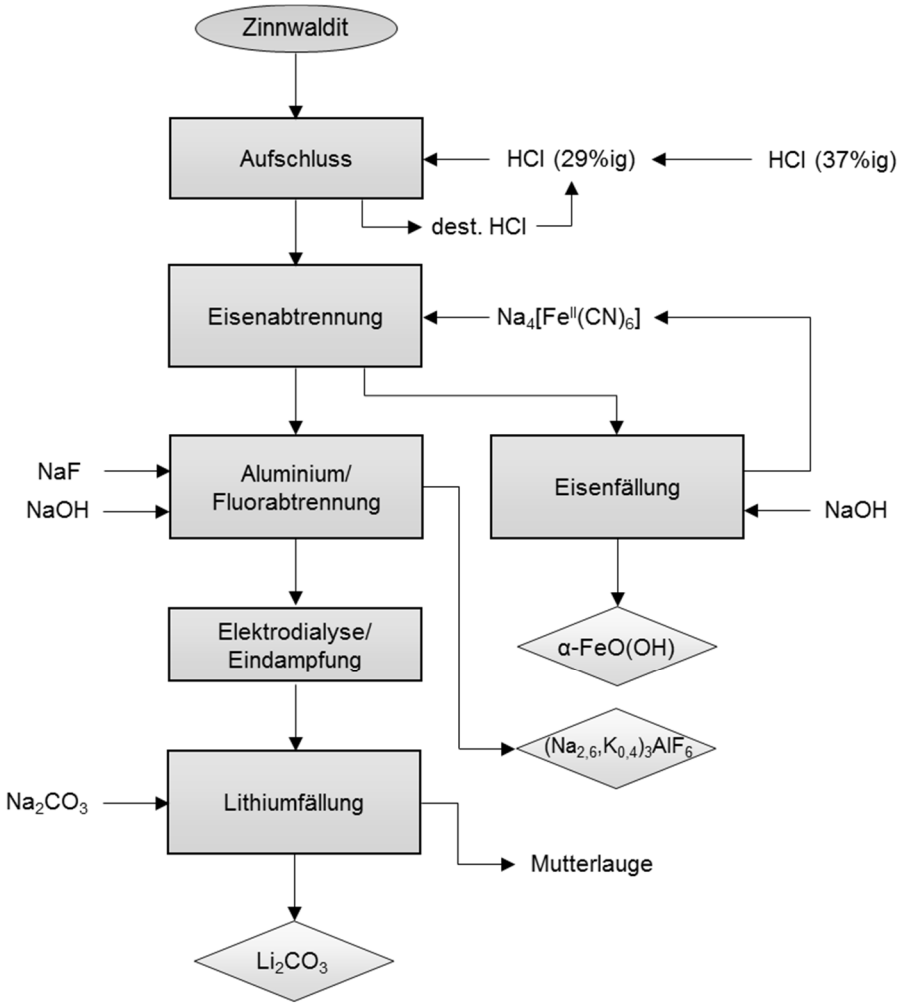

Abbildung 14. Prozessfließschema für die Herstellung von Lithiumcarbonat und Nebenprodukten durch salzsauren Aufschluss von Zinnwaldit.

Nachfolgend werden die untersuchten Verfahren zur Abtrennung der Nebenkomponenten (Eisen, Aluminium, Fluorid und Kalium) vorgestellt sowie die Vorteile der ausgewählten Separierung gegenüber Alternativverfahren und der erhaltenen Produkte diskutiert.

Verfahren zur Abtrennung von Eisen

Die einfachste Möglichkeit der Eisenabtrennung ist die Fällung als Hydroxid unter Zugabe einer Base zur Aufschlusslösung. Durch die zunehmende pH-Anhebung wurde eine vollständige Fällung des Eisens bei pH = 6 erreicht (Abbildung 15).

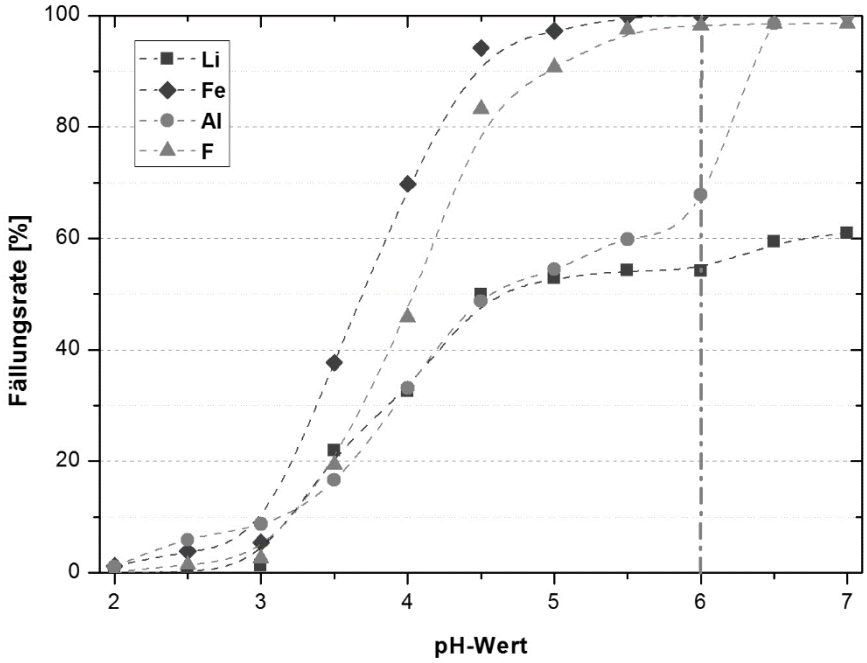

Abbildung 15. Lithium-, Eisen-, Aluminium- und Fluorfällungsraten bei der Neutralisation von salzsaurer Zinnwalditaufschlusslösung mit Natriumhydroxid.

Dieses Verfahren weist jedoch zwei gravierende Nachteile auf. Zum einen wurde bei einer vollständigen Fällung ein Eisenhydroxid erhalten, welches im großen Maße mit Aluminiumhydroxid verunreinigt ist (68 % Aluminiumfällungsrate bei pH = 6) und damit als Mischhydroxid keiner industriellen Verwertung zugeführt werden kann. Des Weiteren ist zu beachten, dass eine massive Copräzipitation von Lithium auftrat. Bei einer vollständigen Eisenabtrennung wurde über die Hälfte (ca. 55 %) des im Filtrat enthaltenen Lithiums gefällt und geht im Abfallprodukt verloren.

Die eintretende Präzipitation des Lithiums mit zunehmendem pH-Wert ist durch die Bildung von schwerlöslichem Lithiumfluorid (LiF 1,3 $g \cdot L^{-1}$, 25 °C) erklärbar.[86] Bei der Verwendung von Schwefelsäure werden weniger als 10 % Lithiumverlust beobachtet, da im Zinnwaldit enthaltenes Fluorid bereits beim Aufschluss über die Gasphase abgetrennt wird. Daher wurden alternative Verfahren mit dem Ziel einer möglichst quantitativen und selektiven Abtrennung von Eisen untersucht.

Ein solcher Ansatz ist die Oxalatfällung mit Natriumoxalat, welche ein bewährtes Mittel für polymetallische Trennprobleme ist.[104] Oxalate bilden mit Eisen-(II) nach Gleichung (10) schwerlösliches Eisen(II)-oxalat (FeC_2O_4), während mit Eisen-(III) der lösliche Trioxalatoferrat(III)-Komplex gebildet wird (Gleichung (11)).

$$Fe^{2+} + {C_2O_4}^{2-} \rightarrow FeC_2O_4 \quad (10)$$

$$Fe^{3+} + 3\,{C_2O_4}^{2-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \quad (11)$$

Aus diesem Grund schien ein Einsatz für Zinnwaldit vielversprechend, da Eisen in der Laugungslösung überwiegend zweiwertig (~85 %) vorlag.

Dennoch ist die Oxalatfällung nicht geeignet, da zum einen auch unter Luftausschluss und überstöchiometrischer Zugabe von Natriumsulfit als Reduktionsmittel max. 94 % des enthaltenen Eisens gefällt wurden (ohne Natriumsulfitzugabe max. 83 %). Zum anderen ist der Verbrauch an Natriumoxalat außerordentlich hoch, da Aluminium(III) nach Gleichung (12) bevorzugt komplexiert wird.

$$Al^{3+} + 3\,{C_2O_4}^{2-} \rightarrow [Al(C_2O_4)_3]^{3-} \quad (12)$$

Der Grund ist die deutlich höhere Stabilität des Trioxalatoaluminat-Komplexes ($\log K_S = 16{,}3$) im Vergleich zum Trioxalatoferrat(II)-Komplexes ($\log K_S = 5{,}22$).[49]

Eine vielversprechende Methode ist die Abtrennung über das Pigment Berliner Blau ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) mit Natriumhexacyanidoferrat(II) nach Gleichung (13), da es eine strikte Differenzierung zwischen dem zwei- und dreiwertigen Eisen und Aluminium(III) ermöglicht und zudem im Kreislauf geführt werden kann.

$$4\,FeCl_3 + 3\,Na_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3 + 12\,NaCl \quad (13)$$

Die Abhängigkeiten der festgestellten Fällungsraten von der zugegebenen Menge an Natriumhexacyanidoferrat(II) und der Säurekonzentration der Laugungslösung sind in Abbildung 16 dargestellt.

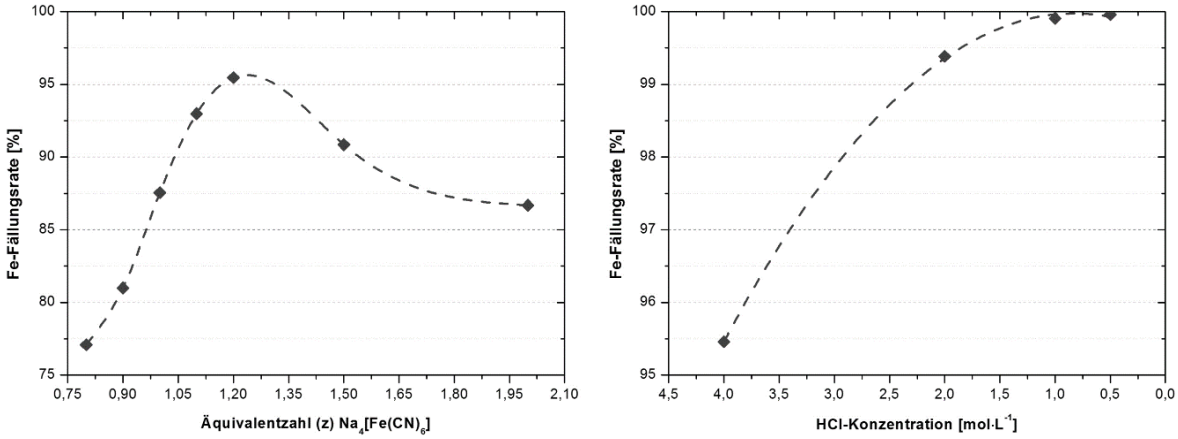

Abbildung 16. Abhängigkeit der Eisenfällungsrate von der zugegebenen Menge an Natriumhexacyanidoferrat(II) (c HCl = 4,0 mol·L^{-1}) (*links*), sowie der Säurekonzentration der Zinnwalditlaugungslösung (z $Na_4[Fe(CN)_6]$ = 1,2) (*rechts*).

Es zeigt sich, dass ein geringer stöchiometrischer Überschuss an Natriumhexacyanidoferrat(II) (1,2 Äquivalente) vorteilhaft war, um Eisen(II) zu Eisen(III) zu oxidieren und somit ~95 % des enthaltenen Eisens bei einer Säurekonzentration von 4,0 mol·L^{-1} als Berliner Blau auszufällen. Eine nahezu quantitative Fällung gelang bei niedrigerer Säurekonzentration (Abbildung 16, rechts). Bei einer Salzsäurekonzentration von 2,0 mol·L^{-1} wurden bereits 99,5 %, bei pH >0 (c HCl <1 mol·L^{-1}) mehr als 99,9 % des Eisens abgetrennt.

Durch die Fällung als Berliner Blau wurde der Eisengehalt in der Zinnwalditaufschlusslösung von ~20.000 mg·L^{-1} auf ≤100 mg·L^{-1} reduziert, was einer Fällungsrate von ≥99,5 % entspricht. Die Grundlage für diese nahezu quantitative Eisenfällung waren die eingesetzten Säurerückgewinnungsverfahren (siehe Abbildung 13, S. 37), durch welche die HCl-Konzentration in der Zinnwalditaufschlusslösung auf ~1,5 mol·L^{-1} gesenkt wurde.

Eine potentiell ökonomische Eisenabtrennung muss zwingend eine Kreislaufführung des eingesetzten Natriumhexacyanidoferrat(II) vorsehen, da dieses bei einem Preis von ca. 1.200 USD·t^{-1} recht teuer ist und zudem das Berliner Blau-Pigment nur in Nischenanwendungen eingesetzt wird.[15,89] Für die Rückgewinnung wurde die Zersetzung des abgetrennten Berliner Blaus im basischen Milieu nach Gleichung (14) ausgenutzt.

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,NaOH \rightarrow 3\,Na_4[Fe(CN)_6] + 4\,FeO(OH) + 4\,H_2O \qquad (14)$$

Durch Zugabe von Natronlauge unter Rühren zersetzt sich das Berliner Blau bei pH ≥10 unter Bildung eines braunen Niederschlages. Das Eisen(III)-oxidhydroxid wurde mittels XRD-Analyse hauptsächlich als Goethit, α-FeO(OH), identifiziert. Zudem wurde nach Filtration und Filterkuchenwäsche des Präzipitates auch eine klare Natriumhexacyanidoferrat(II)-Lösung erhalten. Die $Na_4[Fe(CN)_6]$-Recyclingrate betrug bis zu 99,5 %, und die Lösung wurde erfolgreich für eine erneute Eisenfällung von Zinnwalditaufschlusslösung (Eisenfällungsrate 99,7 %) verwendet.

Nach der Eisenseparierung kann die weitere Aufarbeitung der eisenarmen Zinnwalditaufschlusslösung nach dem Spodumen- bzw. Lepidolithverfahren durch die Fällung von Aluminium als Hydroxid unter Basenzugabe erfolgen. Eine vollständige Aluminiumhydroxidabtrennung wurde aber nach Abbildung 15 erst bei einem pH-Wert von mindestens 6,5 erreicht. Die Selektivität der Aluminiumhydroxidfällung war jedoch nicht gegeben, da Lithiumfluorid bei pH = 6,5 ebenfalls zu ~60 % gefällt wurde.

Daher galt es, eine Alternativroute zu finden, welche zum einen die Lithiumverluste über das Präzipitat gering hielt und zum anderen unter dem Gesichtspunkt einer möglichst vollständigen Verwertung zu einem vermarktungsfähigen Produkt führt.

Verfahren zur Abtrennung von Aluminium und Fluorid

Alternativ ist auch eine Defluorierung durch Calciumchloridzugabe im Vorfeld der Aluminiumseparierung möglich. Das Fällungsprodukt Calciumfluorid (Flussspat) ist eines der wichtigsten Rohstoffe zur Herstellung von Fluorchemikalien.[60] Zur Vermeidung einer signifikanten Lithiumfluoridcopräzipitation musste die Fällung bei pH ≤4 durchgeführt werden. Allerdings wurden auch bei einer überstöchiometrischen Zugabe von Calciumchlorid lediglich Calciumfluoridausbeuten von max. 15 % erzielt, da Fluor bei diesen pH-Werten noch überwiegend als Flusssäure vorliegt ($K_s = 6{,}8 \cdot 10^{-4}$).[49]

Aus den Ergebnissen der Aluminiumhydroxidfällung und der Defluorierung wurde die Strategie der Wahl abgeleitet, welche eine kombinierte Fällung von Aluminium und Fluorid als Natriumkryolith nach Gleichung (15) darstellt.

$$2\ AlCl_3 + 6\ NaF \rightarrow 2\ Na_3AlF_6 + 3\ NaCl \qquad (15)$$

Natriumkryolith wird in der Industrie überwiegend in der Aluminiumherstellung, aber auch für Schweißmittel, Schleifmittel, Sprengstoffe und in der Pyrotechnik verwendet.[105]

Die Natrium-, Kalium-, Aluminium -und Fluoridgehalte der Laugungslösung stehen nicht im stöchiometrischen Verhältnis, welches für die Kryolithfällung benötigt wird. Zum einen wird eine zusätzliche Fluoridquelle und zum anderen Natriumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes benötigt. Zur Kryolithfällung wurde daher im stöchiometrischen Verhältnis Natriumfluorid (NaF ~750 USD·t^{-1}, ~1,66 USD·kg^{-1} F) eingesetzt, da es gegenüber Natriumhydrogenfluorid ($NaHF_2$ ~1.100 USD·t^{-1}, ~1,77 USD·kg^{-1} F) und insbesondere auch gegenüber den kaliumbasierten Fluoriden Kaliumfluorid (KF ~1.600 USD·t^{-1}, ~4,89 USD·kg^{-1} F) und Kaliumhydrogenfluorid (KHF_2 ~2.100 USD·t^{-1}, ~4,32 USD·kg^{-1} F) die günstigste Fluorquelle darstellt.[89] In Abbildung 17 sind die erzielten Aluminium-, Fluorid-, Lithium-, und Kaliumfällungsraten bei pH = 3,0 und pH = 5,0 dargestellt.

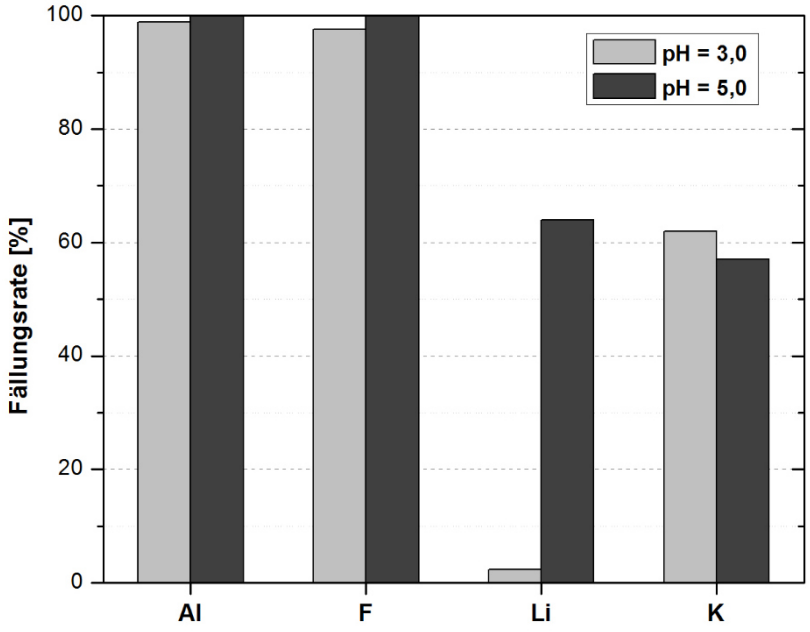

Abbildung 17. Fällungsraten bei der Kryolithfällung (pH = 3,0 und 5,0).

Durch die Kryolithfällung bei pH = 3,0 wurden 98,8 % des Aluminiums und 97,6 % des in der eisenarmen Aufschlusslösung enthaltenen Fluorids abgetrennt. Der Lithiumverlust betrug lediglich ~2 %, während 62 % des Kaliums mitgefällt wurden. Die Reinheit des Na-K-Mischkryoliths wurde zu 98,4 % bestimmt. Die Hauptverunreinigungen waren Lithium, adhäsives Chlorid und Eisen, welches in geringen Mengen nach der Fällung als Berliner Blau noch im Filtrat vorhanden war. Der Natrium-Kalium-Mischkryolith zeigte ein Na:K-Verhältnis = 6,5:1, was der Summenformel $(Na_{2,6}K_{0,4})AlF_6$ entspricht.

Bei einer Fällung bei pH = 5,0 wurde zwar eine nahezu quantitative Aluminium- und Fluoridfällung (>99,8 %) beobachtet, jedoch auch wieder eine Copräzipitation des Lithiumfluorids mit einem Lithiumverlust von über 60 %.

Der Kaliumgehalt im Mischkryolith beeinflusst nicht den Einsatz im Hall-Héroult-Prozess zur Aluminiumherstellung mittels Schmelzflusselektrolyse. Im Gegenteil, Untersuchungen zeigen, dass mit Zusätzen von Kaliumkryolith nicht nur niedrigere Schmelztemperaturen im Vergleich zum Eutektikum des reinen Natriumkryolith, sondern auch höhere Aluminiumoxidlöslichkeiten bei vergleichbaren Temperaturen erreicht werden.[106]

In industriellen Prozessen wird üblicherweise synthetischer Natriumkyrolith verwendet, da die zur Herstellung benötigte Base (NaOH) mit ~400 $USD \cdot t^{-1}$ deutlich günstiger als Kaliumhydroxid (1.000 $USD \cdot t^{-1}$) ist.[89] Daher ist der Kaliumgehalt in $(Na_{2,6}K_{0,4})AlF_6$ eine gute Möglichkeit zur Senkung der Schmelztemperatur beim Einsatz im Hall-Héroult-Prozess.

2.2.5 Teilkonzentrierung und Aufreinigung der lithiumhaltigen Aufschlusslösung mittels Elektrodialyse

Nach der Kryolithfällung enthielt das Filtrat hauptsächlich die Alkalimetallkationen Li^+, Na^+, K^+ und Rb^+. Der Lithiumgehalt lag dabei im Bereich von 1,7…2,5 $g \cdot L^{-1}$ Li, wobei für die abschließende Lithiumcarbonatfällung Gehalte ≥9 $g \cdot L^{-1}$ Li benötigt werden und somit eine Konzentrierung notwendig ist.[80] Typischerweise wird für die Konzentrierung lithiumhaltiger Lösung eine klassische Eindampfung eingesetzt.[5] Für die Anreicherung der verbleibenden polymetallischen Lösung, bei welcher Konzentrierungsfaktoren von mindestens 3,6 benötigt werden, müssten jedoch unverhältnismäßig große Mengen an Wasser verdampft werden (ca. 75 $m^3 \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3 bei einem Ausgangsgehalt von 2,5 $g \cdot L^{-1}$ Li und 100 % Lithiumausbeute), sodass ein energieeffizienteres Verfahren gesucht wurde.

Membranverfahren, wie die Umkehrosmose, Membrandestillation und Elektrodialyse finden zur Produktreinigung und Konzentrierung aufgrund deren Effizienz eine ständig steigende Akzeptanz.[107] Bislang werden diese Verfahren hauptsächlich zur Trink- und Reinstwasser- sowie Chemikaliengewinnung eingesetzt, wobei insbesondere die Elektrodialyse für die vorliegende Konzentrierungsaufgabe am geeignetsten erschien. Im Gegensatz zur Umkehrosmose und Membrandestillation muss bei der Elektrodialyse die

Energie nicht zur Entfernung des Wassers aufgebracht werden, sondern nur zum Transport der Salzfracht und der darin enthaltenen Wertstoffe.

Exkurs: Grundlagen und Anwendungen der Elektrodialyse

Bei der Elektrodialyse handelt es sich um ein Membranverfahren, wobei durch den Einfluss eines elektrischen Feldes eine erzwungene Ionenmigration in überwiegend wässrigen Lösungen stattfindet. Mittels selektiven, alternierend angeordneten Ionenaustauschermembranen sowie Platzhaltern (engl. Spacer) und dem Bestreben der Migration von positiv geladenen Kationen zur Kathode und negativ geladenen Anionen zur Anode werden zwischen den Membranen Kreisläufe gebildet, in welchen eine Konzentrierung (Konzentratkreislauf) bzw. Abreicherung (Diluatkreislauf) stattfinden.[108] In Abbildung 18 ist die grundlegende Funktionsweise einer Zweikammerelektrodialyse dargestellt.

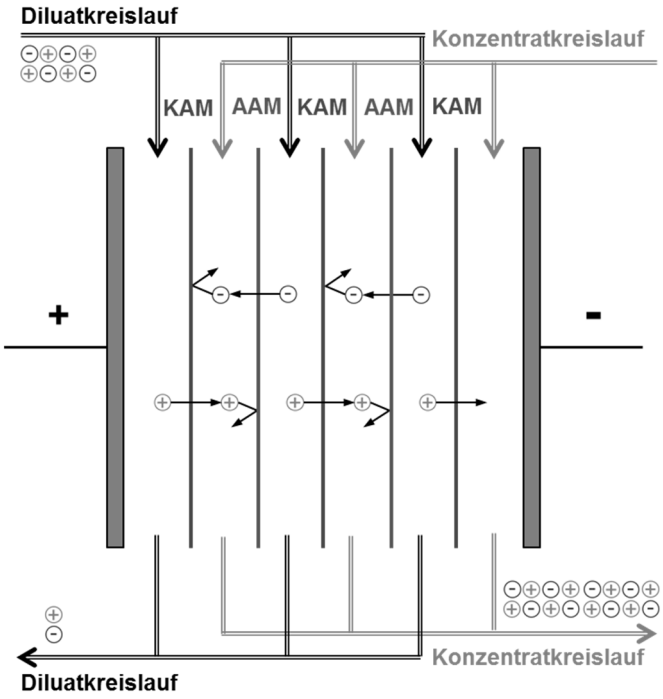

Abbildung 18. Schematische Darstellung der grundlegenden Funktionsweise einer Zweikammerelektrodialyse.

Die Konzentrierung im Konzentratkreislauf erfolgt aufgrund der Beschaffenheit der Kationenaustauschermembranen (KAM), welche eine hohe Permeabilität für Kationen aufweisen, während die Migration von Anionen unterbunden wird und

Anionenaustauschermembranen (AAM). Anionenaustauschermembranen weisen eine hohe Selektivität für Anionen auf, wodurch diese zwar in den Konzentratkreislauf migrieren, dort aber aufgrund der alternierenden Membrananordnung am weiteren Transport in den angrenzenden Diluatkreislauf gehindert werden. In einer Zweikammerelektrodialyse werden jeweils eine Kationen- und Anionenaustauschermembran sowie zwei Platzhalter zur Bildung des Diluat- und Konzentratkreislaufes als Zellpaar bezeichnet. In technischen Prozessen werden bis zu 300 Zellpaare in einem Modul nach Abbildung 18 zusammengefasst.[109,110]

Aufbau und Wirkungsweise von Ionenaustauschermembranen

In Abbildung 19 ist der prinzipielle Aufbau einer Anionenaustauschermembran dargestellt, an welcher der Aufbau und das daraus resultierende Rückhaltevermögen von Anionen- und Kationenaustauschermembranen verdeutlicht werden.

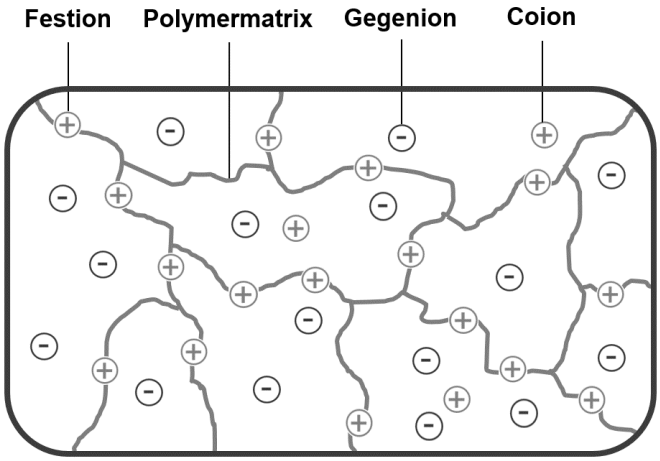

Abbildung 19. Aufbau einer Anionenaustauschermembran bestehend aus Polymermatrix mit Festionen, Gegenionen und Coionen.

Anionenaustauschermembranen bestehen hauptsächlich aus einem neutralen Basispolymer mit chemisch gebundenen positiv geladenen Festionen, negativ geladenen Gegenionen zur Wahrung der Elektroneutralität sowie Coionen mit gleicher Ladungspolarität wie die Festionen.

Für die Herstellung von Anionenaustauschermembranen werden daher Ionenaustauscherharze mit positiven Festionen, wie Ammonium- ($R–N^+$) oder Phosphoniumgruppen ($R–P^+$), eingesetzt, während für Kationenaustauschermembranen

negative funktionelle Gruppen, u. a. Sulfonat- ($R–SO_3^-$) oder Carboxylgruppen ($R–COO^-$), verwendet werden.

Steht die Anionenaustauschermembran mit einer verdünnten Lösung in Kontakt, so ergeben sich zwei diffusive Triebkräfte, zum einen von Anionen (Gegenionen) aus der Membran in die geringer konzentrierte Lösung und zum anderen von Kationen (Coionen) aus der höher konzentrierten Lösung in die Membran. Aufgrund der Wahrung der Elektroneutralität führt die diffusive Triebkraft zum Aufbau einer positiven Raumladung in der Membran sowie einer negativen Raumladung in der verdünnten Lösung. Das dabei ausgebildete elektrische Feld (Donnan-Potential) wirkt dem diffusiven Stofftransport entgegen, wobei sich das sogenannte Donnan-Gleichgewicht einstellt.[111]

Das positive Donnan-Potential der Anionenaustauschermembran bzw. das negative Donnan-Potential der Kationenaustauschermembran führt bei einem idealen Verhalten zum Ausschluss aller Coionen und damit zu einer vollständigen Selektivität. In der Realität ist kein vollständiges Rückhaltevermögen von Ionenaustauschermembranen für unerwünschte Coionen erreichbar (Herstellerangabe für Ionenaustauschermembranen Neosepta® Astom Corp., Tokyo, Japan, >98 %), zudem nimmt das Donnan-Potential und damit das Rückhaltevermögen für Coionen mit steigender Konzentration ab.[110]

Anwendungen der Elektrodialyse

Die Elektrodialyse gilt zwar als Exot unter den Membranverfahren, konnte sich aber neben der großtechnischen Gewinnung von Speisesalz - in Japan wurden bereits in den 80er Jahren 1,5 Mio.t Speisesalz elektrodialytisch gewonnen - vor allem in Nischenanwendungen etablieren.[112] Dabei reichen die Anwendungsgebiete von der Umwelt- und Lebensmitteltechnik über die Wasser- und Chemikaliengewinnung bis in den bio- und medizintechnischen Bereich.[113] Eine der wichtigsten großtechnischen Anwendungen von elektrodialytischen Entsalzungen ist die Wasseraufbereitung zur Trinkwassergewinnung aus Brack- (Salzgehalt 0,1…1,0 Gew.-%) oder Salzwasser (>1,0 Gew.-%).[114]

Des Weiteren wird die Elektrodialyse auch zur Separierung und Konzentrierung von anorganischen Lösungen in großtechnischem Maßstab eingesetzt. Bei der Aufarbeitung von Abwässern aus der Galvanotechnik werden zum einen Nickel und Cadmium zurückgewonnen und zum anderen wird Prozesswasser erzeugt.[115] Unter Verwendung von

monoselektiven Kationenaustauschermembranen (MKAM), welche einwertige Kationen migrieren lassen, jedoch ein hohes Rückhaltevermögen für mehrwertige Kationen besitzen, können auch Säuren aus verbrauchten Beizbädern zurückgewonnen werden. Auf diesem Wege wird z. B. in Schweden im industriellen Maßstab (effektive Membranfläche 500 m^2) Salpetersäure aus der Edelstahlbeize nach Abbildung 20 zurückgewonnen.[110]

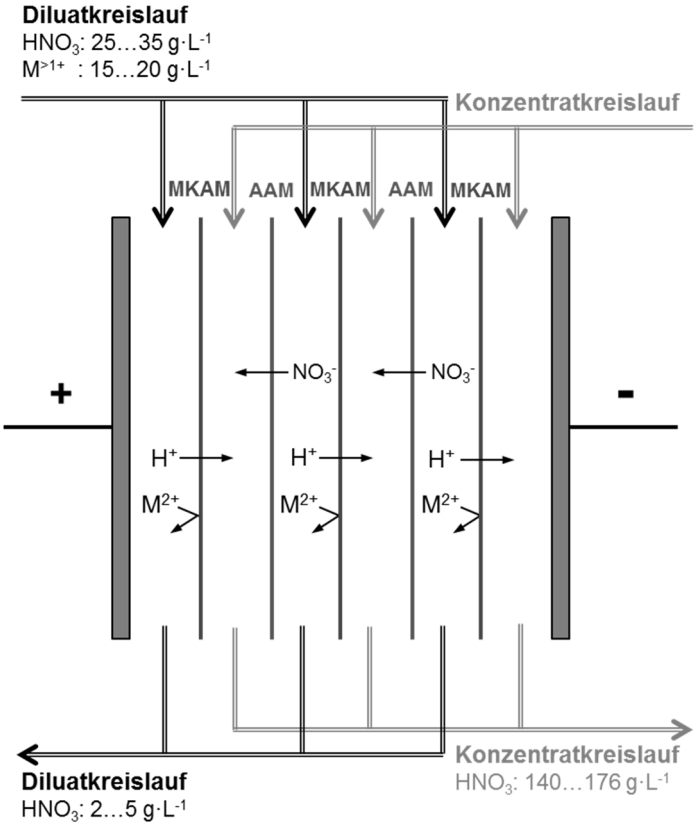

Abbildung 20. Vereinfachte schematische Darstellung der Rückgewinnung von Salpetersäure aus verbrauchten Beizbädern unter Verwendung von MKAM.

Während die Protonen die MKAM passieren, werden höherwertige Metallkationen ($M^{>1+}$) im Diluatkreislauf zurückgehalten. Dabei erfolgt nicht nur eine Separierung von 80…85 % der freien Säure von den Metallkationen, sondern zeitgleich auch eine Konzentrierung der Salpetersäure von 25…35 $g \cdot L^{-1}$ auf bis zu 176 $g \cdot L^{-1}$ im Konzentratkreislauf.

Ein weiterer Vorteil der Elektrodialyse im Vergleich zu anderen Membranprozessen ist die Möglichkeit der Kopplung von Konzentrierung mit einer simultanen Aufreinigung. Dies gelingt analog zur Rückgewinnung von Salpetersäure aus verbrauchten Beizbädern durch die Verwendung von monoselektiven Kationenaustauschermembranen (MKAM), mit

welchen höherwertige Metallkationen im Diluatkreislauf zurückgehalten werden.[110] Die simultane elektrodialytische Konzentrierung und Aufreinigung hat somit auch das Potential, die zwingend benötigte Fällung von mehrwertigen Kationen durch NaOH- und Na_2CO_3-Zugabe beim Lepidolith- bzw. Spodumenprozess im Vorfeld der Lithiumcarbonatfällung zu ersetzen (siehe Abbildung 7, S. 17).

Die Trennwirkung der MKAM beruht dabei auf zwei verschiedenen Mechanismen, welche zum einen den Ausschluss mehrwertiger Ionen anhand des Größenunterschiedes durch eine stärkere Vernetzung der Membran, sowie zum anderen den Rückhalt durch die Aufbringung eines dünnen Films Ionenaustauscherharzes mit positiven Festionen umfassen.[116]

Bei der Verwendung von MKAM ist jedoch zu beachten, dass keine vollständige Selektivität für höherwertige Kationen vorliegt. Die für den Grad der Aufreinigung entscheidende Bestimmung der Membranselektivitäten erfolgt im Abschnitt 2.5, S. 99, in welchem auch die Simulation monoselektiver elektrodialytischer Prozesse ausführlich beschrieben wird.

Bei der Elektrodialyse mit MKAM wurde eine Lithiumabreicherung im Diluatkreislauf auf $\leq$50 mg·L^{-1} Li und damit eine Lithiumausbeute $\geq$98,0 % erreicht. Jedoch zeigten die Untersuchungen auch, dass das Verfahren nicht für eine ökonomische Konzentrierung für das Erreichen der Zielkonzentration ($\geq$9 g·L^{-1} Li) geeignet ist. Das Maß für die Effizienz der Elektrodialyse ist die Stromausbeute, welche das Verhältnis von tatsächlich transportierter Ionenmenge zum theoretischen Wert nach dem Faraday`schen Gesetz beschreibt.[110]

Während bei einem Lithiumgehalt im Konzentratkreislauf von ~6 g·L^{-1} Li noch eine akzeptable Stromausbeute von >0,6…0,8 ermittelt wurde, fiel diese bei höheren Gehalten zunehmend ab und betrug bei 9 g·L^{-1} Li weniger als 0,4. Bei solch einem geringen Wirkungsgrad ist die elektrodialytische Konzentrierung im Vergleich zur klassischen Vakuumdestillation nicht mehr konkurrenzfähig.

Neben der gewünschten Ionenmigration treten bei steigenden Salzgehalten im Konzentratkreislauf auch zunehmend unerwünschte Transportvorgänge auf. Diese sogenannte Coionenleckage führt zu dem beobachteten Absinken der erreichbaren Stromausbeute und wird im Abschnitt 2.4.1, S. 85 detailliert betrachtet.[110] Zudem steht auch der Transport von Hydrathüllen und der damit einhergehende Verdünnungseffekt im Konzentratkreislauf einer ökonomischen Konzentrierung bei hohen Lithiumgehalten (>6 g·L^{-1}) entgegen. Daher wurde für das Erreichen der Zielkonzentration ein zweistufiger

Prozess, zunächst mittels elektrodialytischer Konzentrierung und Reinigung und ab 6 g·L^{-1} Li eine klassische Vakuumeindampfung bis zu Lithiumgehalten von 10…11 g·L^{-1} durchgeführt.

2.2.6 Lithiumcarbonatfällung

Die gewählte Vorgehensweise zur Produktgewinnung ist ähnlich der Lithiumcarbonatfällung im technisch etablierten Spodumenprozess (siehe Abbildung 7, S. 17). Zunächst wurde Natriumchlorid, welches während des Eindampfungsprozesses auskristallisiert ist, aus dem lithiumhaltigen Konzentrat (10…11 g·L^{-1} Li) mittels Filtration abgetrennt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Soda zum erhitzten Filtrat (90 °C) zur Fällung von Lithiumcarbonat nach Gleichung (16).

$$Na_2CO_3 + 2\,LiCl \rightarrow 2\,NaCl + Li_2CO_3 \qquad (16)$$

Durch die Fällung bei hohen Temperaturen wurde durch die abnehmende Lithiumcarbonatlöslichkeit (13,3 g·L^{-1}, 20 °C; 8,5 g·L^{-1}, 80 °C)[49] eine höhere Lithiumausbeute von 80…85 % nach der Filtration erreicht. Aufgrund der geringen Löslichkeit ließen sich auch Verunreinigungen, insbesondere Natriumchlorid, leicht durch Waschen mit heißem destilliertem Wasser (Flüssig:Fest-Verhältnis von 3:1) entfernen, um Produktreinheiten >98,0 % zu erreichen. Der Lithiumcarbonatverlust betrug dabei weniger als 3 %.

Die Mutterlauge enthielt hauptsächlich die einwertigen Metallkationen Na^+ (140…150 g·L^{-1}), K^+ (12…15 g·L^{-1}), Rb^+ (3,0…4,0 g·L^{-1}), Li^+ (1,5…1,6 g·L^{-1}) sowie in geringen Mengen Cs^+ (~0,05 g·L^{-1}).

In industriellen Prozessen zur Lithiumgewinnung aus Spodumen oder Lepidolith, aber auch aus Salzseen, wird durch eine Kreislaufführung der Mutterlauge die Lithiumausbeute noch erhöht.[117] Zur Vermeidung einer Anreicherung, insbesondere von Natrium und Kalium, und dem damit einhergehenden Einfluss auf den Gesamtprozess, wurde auf eine Rückführung der lithiumhaltigen Lösung in den Prozess verzichtet.

Um die mit Natriumchlorid gesättigte Mutterlauge (NaCl-Reinheit ca. 94 %) für den Einsatz als Streusalz bzw. Sprühlauge im Winterdienst zu verwenden, bedarf es einer NaCl-Zugabe. Die Zugabe ist erforderlich, da es zum Erreichen der Anforderungen der „Technischen

Lieferbedingungen für Streustoffe des Straßenwinterdienstes“ (TL-Streu) eines Natriumchloridgehaltes von mindestens 96 Gew.-% bedarf.[118]

Beachtenswert ist der recht hohe Rubidiumgehalt in der Mutterlauge, welcher mit 3,0…4,0 $g \cdot L^{-1}$ Rb bestimmt wurde. Zwar ist Rubidium derzeit nicht von wirtschaftlichem Interesse (2…4 $t \cdot a^{-1}$), wird aber als möglicher Substitut des relativ selten vorkommenden Caesiums (ca. 25 $t \cdot a^{-1}$) diskutiert, welches insbesondere in der Erdölexploration als Formationsflüssigkeit eingesetzt wird.[119,120]

Die fraktionierende Rubidiumkristallisation aus Mischsalzlösungen ist ein Standardprozess, welcher industriell durch Zugabe von Aluminiumsulfat als Rubidium-Caesium-Alaun ($RbCs[Al(SO_4)_2]_2$) erfolgt.[60] Auch für Mutterlaugen aus dem Kalksteinbrennen von Zinnwaldit wird durch Zugabe von Aluminiumsulfat ein Rubidium-Kaliummischalaun mit einer Rubidiumausbeute von 95 % gewonnen.[82] Da der weltweite Rubidiummarkt mit lediglich 2…4 $t \cdot a^{-1}$ äußerst klein und zudem die Separierung des Rubidiumalauns aus kaliumreichen Lösungen schwierig ist, wurde die weitere Aufarbeitung bislang nicht genauer untersucht.[119]

2.2.7 Wirtschaftliche Betrachtung des salzsauren Verfahrens zur Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit

Grundlage der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Verfahrens zur Lithiumcarbonatgewinnung über den ganzheitlichen, salzsauren Verfahrensansatz ist das Mengenflussdiagramm aus Abbildung 21, welches alle Eingangs- und Ausgangsstoffströme betrachtet.

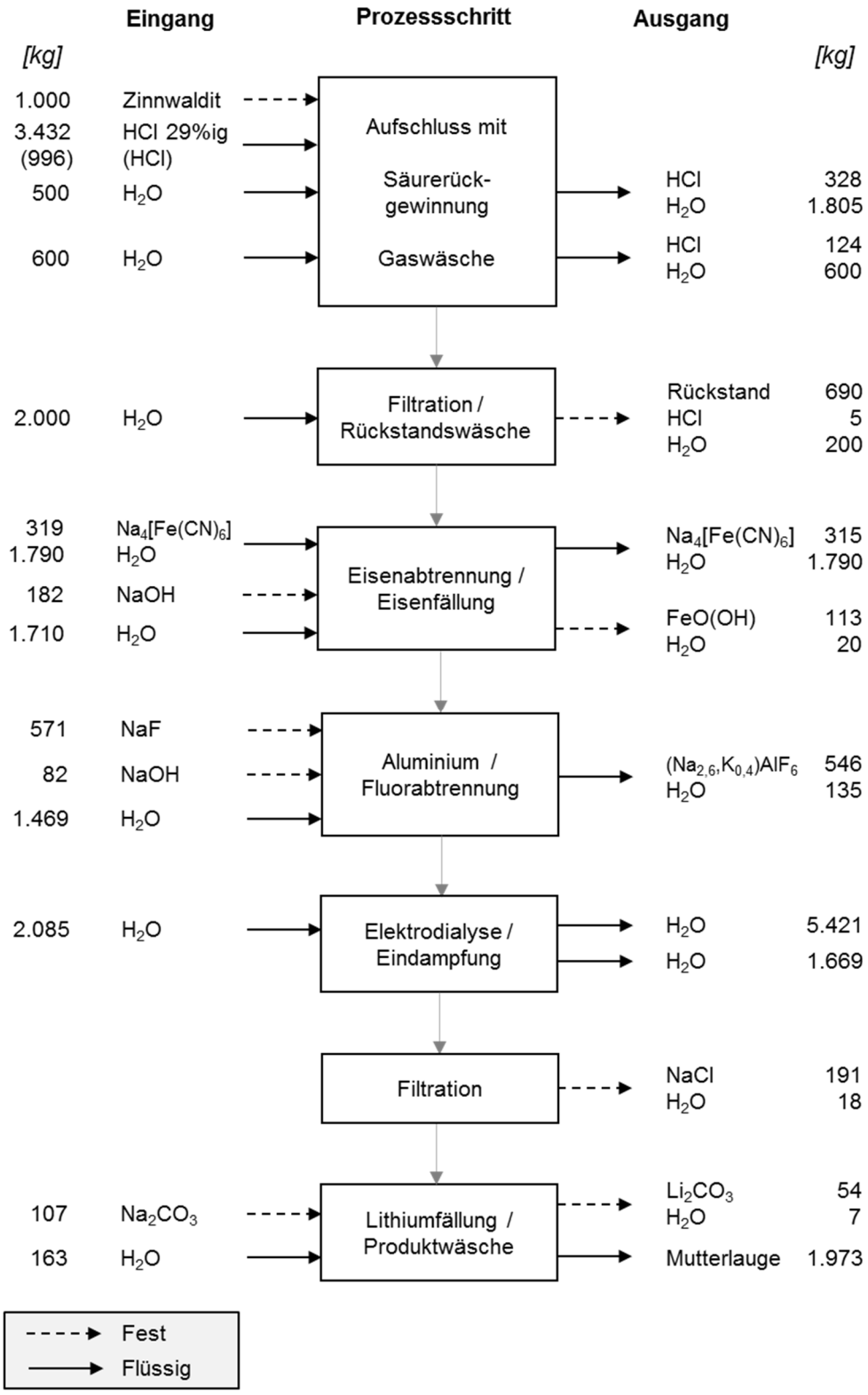

Abbildung 21. Mengenflussdiagramm zur Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit mittels HCl-Aufschluss.

Aus einer Tonne umgesetztem Zinnwalditkonzentrat werden neben 54 kg Li_2CO_3 auch 690 kg silikatischer Aufschlussrückstand, 113 kg α-FeO(OH), 546 kg $(Na_{2,6}K_{0,4})AlF_6$ und 191 kg NaCl als Nebenprodukte erhalten.

Für die Herstellung von einer Tonne Lithiumcarbonat werden somit ca. 18,5 t Zinnwalditkonzentrat benötigt. Die Gesamtlithiumausbeute beträgt ~70 % und ergibt sich aus den Verlusten der einzelnen Prozessschritte: Aufschluss (8 %), Eisen- und Kryolithabtrennung (3 %), Natriumchloridseparierung (5 %) und der abschließenden Lithiumcarbonatfällung ohne Kreislaufführung der Mutterlauge (17 %). Zunächst werden als ein Teil der operativen Prozesskosten (engl. Operational expenditures, OPEX) die Rohstoff- und Chemikalienkosten zur Herstellung von einer Tonne Lithiumcarbonat analysiert. Eine erste Abschätzung der Gestehungskosten für Zinnwalditkonzentrat liegt bei ca. 110 USD·t^{-1} bzw. bei einem Bedarf von 18,5 t bei ~2.000 USD·t^{-1} Li_2CO_3. Dabei sind die Kosten für Abbau, Transport, Versatz und Steuern sowie die mechanische Vorbehandlung, umfassend die Zerkleinerung und Anreicherung des Konzentrates mittels Magnetscheidung, inbegriffen. In Tabelle 8 sind alle weiteren notwendigen Marktpreise als Grundlage der Rohstoff- und Chemikalienkostenanalyse zusammengefasst.

Tabelle 8. Preise der Einsatzstoffe und Produkte als Grundlage der Rohstoff- und Chemikalienkostenanalyse des salzsauren Aufschlusses von Zinnwaldit.

Einsatzstoffe	Preis [USD·t^{-1}]	Produkte	Preis [USD·t^{-1}]
Zinnwalditkonzentrat	110	Li_2CO_3	7.200 [9]
Trinkwasser	4 [121]	α-FeO(OH)	50 [89]
HCl (37%ig)	110 [89]	$(Na,K)_3AlF_6$	850 [89]
NaOH	350 [89]		
NaF	700 [89]		
Na_2CO_3	210 [89]		
$Na_4[Fe(CN)_6]$	1.200 [89]		

Auf Grundlage dieser Marktdaten und des Mengenflussdiagramms sind in Tabelle 9 für die jeweiligen Prozessschritte die Kosten für die Einsatzstoffe und der generierte Produktwert gegenübergestellt.

Tabelle 9. Übersicht der Rohstoff- und Chemikalienkostenanalyse, sowie der generierten Produktwerte der einzelnen Verfahrensschritte zur Gewinnung von 1 t Lithiumcarbonat.

Prozessschritt	Kosten [USD·t^{-1}]	Produktwert [USD·t^{-1}]
1. Aufschluss	5.032	-
2. Fe-Abtrennung	1.269	105
3. Al, F-Abtrennung	8.042	8.595
4. Elektrodialyse/Eindampfung	154	402
5. Li-Fällung	428	7.200
SUMME	14.925	16.302

Um eine Tonne Lithiumcarbonat zu erzeugen, werden Rohstoff- und Chemikalienkosten von 14.925 USD benötigt. Unter Berücksichtigung des Produktwertes der Begleitprodukte reduziert sich dieser Betrag auf 5.823 USD·t^{-1} Li_2CO_3. Trotz der eingeführten effektiven Säureabtrennung wird Salzsäure im Wert von ~3.000 USD·t^{-1} Li_2CO_3 benötigt. Auch die zusätzliche Fluoridquelle in Form von Natriumfluorid (7.400 USD·t^{-1}) sowie der Basenbedarf in den einzelnen Prozessschritten (1.711 USD·t^{-1}) tragen zu den hohen Gesamtkosten bei.

Die Rohstoff- und Chemikalienkosten liegen zwar ca. 25 % unter dem aktuellen Marktpreis von Lithiumcarbonat (7.200 USD·t^{-1}),[9] aber deutlich über dem OPEX der Lithiumcarbonatgewinnung aus Spodumen von 2.800…3.200 USD·t^{-1}.[5] Hierbei muss zusätzlich beachtet werden, dass sich die operativen Gesamtkosten neben den Rohstoffen und Chemikalien auch noch aus Personal- und Energiekosten, welche insbesondere für Aufschluss und Konzentrierung anfallen, Buchhaltung und sonstigen Betriebskosten zusammensetzen. Neben den OPEX müssten bei einer vollständigen Analyse ebenfalls die Fixkosten in Form von Investitionsabschreibungen in Maschinen und Gebäuden (engl. Capital expenditures, CAPEX) berücksichtigt werden.

Aus diesem Grund erhöhen sich die ermittelten Kosten für die Bereitstellung des Zinnwalditkonzentrates und der Einsatzchemikalien von ~5.800 USD·t^{-1} Li_2CO_3 noch deutlich. Ein wirtschaftlicher Gesamtprozess zur Lithiumcarbonatgewinnung über den salzsauren Aufschluss und einer möglichst vollständigen, integrierten Verwertung der Nebenkomponenten Eisen, Aluminium, Fluorid und Kalium scheint damit Abschätzungen zu Folge erst bei einem Marktpreisniveau von deutlich über 10.000 USD·t^{-1} Li_2CO_3 umsetzbar.

2.3 Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit mittels CO_2-Aufschluss

Über die Vorteile einer Direktcarbonatisierung mittels CO_2 wurde bereits im Abschnitt 2.2.1, S. 27 hingewiesen. Der Verfahrensansatz kann eine Alternative zur salzsauren Verfahrensroute darstellen, da die großen Kostenfaktoren, der Säurebedarf, sowie die benötigten Chemikalien zur Abtrennung der Nebenkomponenten und Neutralisationsmittel entfallen. Jedoch wurden bei Versuchen zum Aufschluss des zerkleinerten Zinnwalditkonzentrates mittels *sc*-CO_2 (150 bar, 150 °C, 24 h) im wässrigen Medium lediglich Lithiumaufschlussraten vom max. 3 % erreicht.

Ein erfolgreicher Carbonatisierungsprozess ist die Umsetzung von β-Spodumen mit Natriumcarbonat im Autoklaven bei Temperaturen >150 °C.[66,122] Die dabei erzeugte Analcim-Suspension ($Na[AlSi_2O_6]\cdot H_2O$) wird mit CO_2 umgesetzt und anschließend filtriert um eine lithiumhydrogencarbonathaltige Lösung zu erhalten.[66] Wie aus Aufreinigungsprozessen von Lithiumcarbonat bekannt, wird die Lösung auf >90 °C erhitzt, um unter CO_2-Freisetzung Lithiumcarbonat auszufällen.[123] Der Carbonatisierungsansatz bietet jedoch unter Berücksichtigung des Natriumcarbonatbedarfes von 2.050 $kg\cdot t^{-1}$ Li_2CO_3 (Gesamtprozessausbeute 70 %) Optimierungspotential. Durch die direkte Umsetzung im System *sc*-CO_2/H_2O kann mit einem deutlich günstigeren Aufschlussmedium (CO_2 ca. 40 $USD\cdot t^{-1}$) gearbeitet werden.[124] Zudem ist CO_2 nicht brennbar, weist eine geringe Toxizität auf und kann einfach recycelt werden.[125]

Durch Carbonatisierungsversuche an kalziniertem Zinnwalditkonzentrat wurde gezeigt, dass sich durch eine thermische Vorbehandlung bei 1000 °C die Lithiumausbringung im Vergleich zu unbehandeltem Zinnwalditkonzentrat unter gleichen Reaktionsbedingungen (150 bar, 150 °C, 24 h, Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1) von ≤3 auf 29 % erhöht.

Um diese Unterschiede zu erklären, war die Untersuchung des thermischen Verhaltens von Zinnwaldit in oxidierender Umgebung und dem damit einhergehenden Verständnis der Phasenumwandlungen während des Tempervorgangs notwendig.

2.3.1 Untersuchung des Kalzinierungsverhaltens von Zinnwaldit

Detaillierte Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Zinnwalditkonzentrat unter Umgebungsatmosphäre (Luft) wurden am Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.[41] Bei der Kalzinierung werden verschiedene Phasenumwandlungen beobachtet, welche nachfolgend zusammengefasst sind.

i) Bei Temperaturen >300 °C setzt die Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} nach Gleichung (17) ein.

$$2\,[Fe^{2+}O_4(OH)_2]^{8-} \xrightarrow{T>300\,°C} 2\,[Fe^{3+}O_5OH]^{8-} + H_2 \tag{17}$$

ii) Bei Temperaturen >500 °C kommt es zu einer Dehydroxylierung nach Gleichung (18).

$$[AlO_4(OH)_2]^{7-} \xrightarrow{T>500\,°C} [AlO_5]^{7-} + H_2O \tag{18}$$

iii) Bei Temperaturen >600 °C ist eine beginnende Fluoridfreisetzung nach Gleichung (19) zu beobachten.

$$[M^{n+}O_4F(OH)]^{n-10} \xrightarrow{T>600\,°C} [M^{n+}O_5]^{n-10} + HF \tag{19}$$

iv) Bei Temperaturen >800 °C setzt eine Eisenausscheidung nach Gleichung (20) ein.

$$3\,Fe^{2+} \xrightarrow{T>800\,°C} 2\,Fe^{3+} + \square_{oct} + Fe \tag{20}$$

v) Bei Temperaturen >900 °C schmilzt der Zinnwaldit, wobei als Zersetzungsprodukte die Alumosilikate Leucit ($K[AlSi_2O_6]$) und β-Spodumen ($LiAlSi_2O_6$) sowie Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4) nachgewiesen werden.

Entscheidend für den Carbonatisierungsprozess ist neben der Fluorideliminierung zur Vermeidung der Bildung von schwerlöslichem Lithiumfluorid (LiF 1,3 $g \cdot L^{-1}$, 25 °C)[86] in der Laugungslösung insbesondere die Phasenumwandlung zur lithiumhaltigen Mineralphase β-Spodumen. Diese Phasenumwandlung konnte in MS- (Fluoridfreisetzung) und XRD-Messungen (β-Spodumenbildung, siehe Anhang Abbildung 59, S. 159) bestätigt werden. In Abbildung 22 ist ein Massenspektrum der Gasphase während der Kalzinierung von Zinnwalditkonzentrat bei einer Temperatur von 850 °C dargestellt.

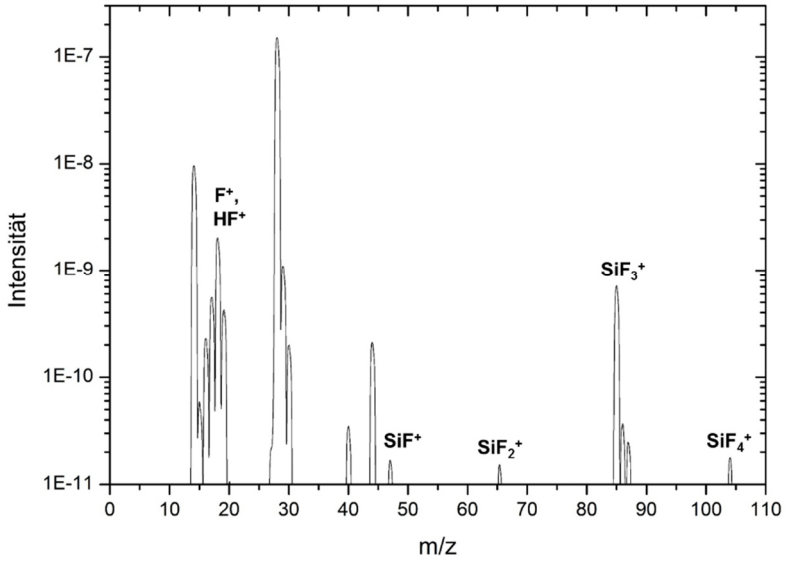

Abbildung 22. Massenspektrum der Gasphase während der Kalzinierung von 25 g Zinnwalditkonzentrat unter Umgebungsatmosphäre bei 850 °C.

Die detektierten Fragmente F^+ und HF^+ sowie SiF_4^+, SiF_3^+, SiF_2^+ und SiF^+ aus der Reaktion von HF mit SiO_2 bestätigen die Fluoridfreisetzung. Die weiteren Fragmente können dem Trägergasstrom (Stickstoff m/z = 14, 28), sowie eingetragener Luft (Kohlenstoffdioxid m/z = 28, 44, Sauerstoff m/z = 16, 32 und Argon m/z = 40) zugeordnet werden.
In den MS-Untersuchungen mit 25 g Probenmaterial konnte zudem auch eine vollständige Fluorideliminierung nach einer Dauer von ca. 2 h bei 950 °C im kalzinierten Zinnwalditkonzentrat nachgewiesen werden.

Die Hauptaufgabe lag nun darin, die Lithiummobilisierung von 29 % in dem Maße zu steigern, dass ein ökonomisch interessanter Prozessansatz für Zinnwaldit möglich wird.

2.3.2 Optimierung der Lithiumausbringung beim CO_2-Aufschluss

Für den CO_2-Aufschluss wurde eine ganze Reihe an Einflussgrößen festgestellt, welche mittels sequentieller Optimierung und der Lithiumausbringung als Zielgröße untersucht wurden.[84] Die optimierten Hauptfaktoren sind:

i) Laugungsdauer
ii) CO_2-Druck
iii) Partikelgröße
iv) Aufschlusstemperatur
v) Flüssig:Fest-Verhältnis

Da die Durchmischung der Suspension einen positiven Einfluss auf die Carbonatisierung hat, wurden alle Versuche unter Rühren bei 500 rpm durchgeführt.[66,126] Eine stärkere Durchmischung hatte keinen weiteren positiven Effekt auf die Lithiummobilisierung.

Einfluss der Laugungsdauer

Die Dauer der Carbonatisierung wurde im Bereich von 5 min bis zu 24 h untersucht (Abbildung 23), wobei der CO_2-Druck (150 bar), die Temperatur (150 °C), das Flüssig:Fest-Verhältnis (50:1) sowie das kalzinierte Material mit einem Medianwert (d_{50}) von 67 µm nicht verändert wurden.

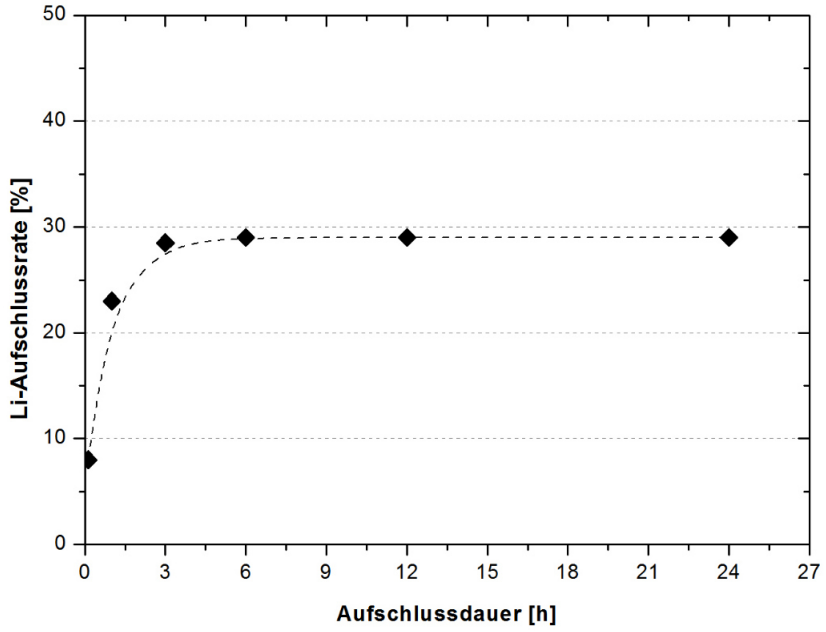

Abbildung 23. Einfluss der Laugungsdauer auf die Lithiummobilisierung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat (Reaktionsbedingungen: 150 bar, 150 °C, 67 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1).

Mit zunehmender Aufschlussdauer von bis zu 3 h erhöhte sich die Lithiumausbringung auf ~29 %. Durch eine Verlängerung der Laugungsdauer (>3 h) wurde kein weiterer signifikanter Einfluss auf die Lithiummobilisierung festgestellt. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die gesamte Prozessdauer, welche auch den Heiz- und Kühlvorgang umschließt, deutlich länger war. Der Einfluss durch den Heiz- und Kühlvorgang war im Vergleich zum Aufschluss bei Maximaltemperatur jedoch gering, da bei einer kurzen Verweildauer von 5 min bei 150 °C weniger als 10 % des Lithiums in die

Flüssigphase überführt wurde. Aus ökonomischer Sicht ist die ideale Aufschlussdauer ca. 3 h und wurde daher auch für die weiteren Untersuchungen als Standardgröße festgelegt.

Einfluss des CO_2-Druckes

Der Einfluss des CO_2-Druckes wurde im Bereich von 1…150 bar im Autoklaven untersucht. Wie aus Abbildung 24 ersichtlich, wurde in diesem Bereich sowohl das Zweiphasensystem aus CO_2 und Wasser, wie auch das flüssige Einphasensystem aus *sc*-CO_2 und Wasser eingeschlossen.

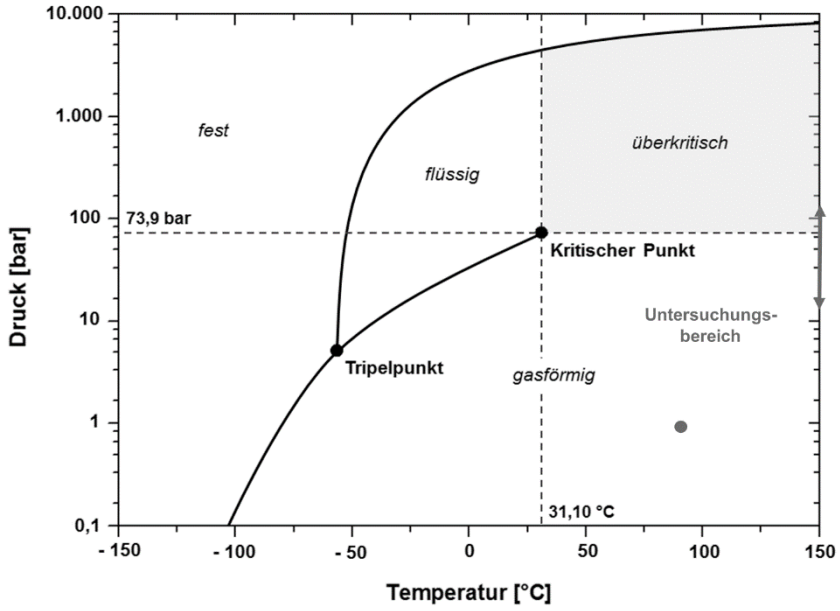

Abbildung 24. Phasendiagramm von CO_2 in Abhängigkeit von Druck und Temperatur mit gekennzeichnetem Untersuchungsbereich.

Ein überkritisches System wird oberhalb des kritischen Punktes bei T >304,25 K (31,10 °C) und p >7,39 MPa (73,9 bar) erreicht.[127] In Abbildung 25 ist die Abhängigkeit der Lithiumaufschlussrate vom CO_2-Druck unter Berücksichtigung der Phasenverhältnisse dargestellt.

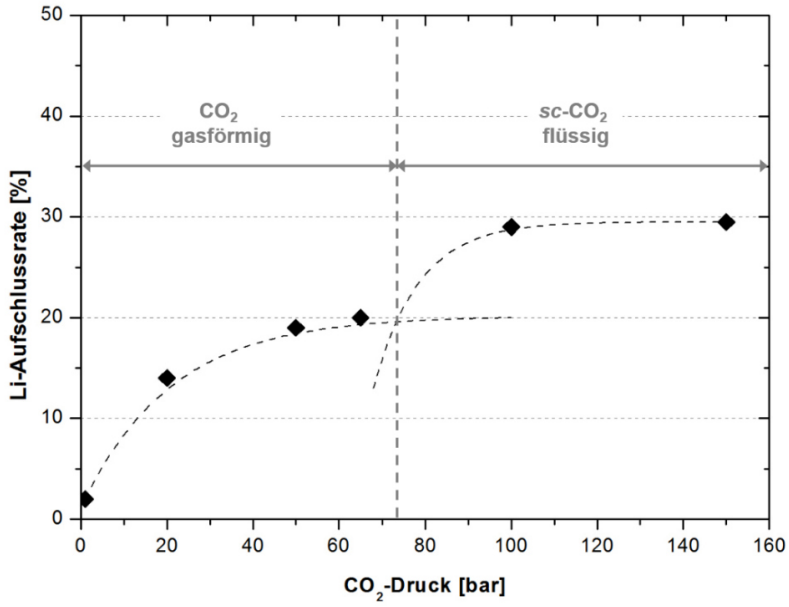

Abbildung 25. Einfluss des CO_2-Druckes auf die Lithiummobilisierung von thermisch behandelten Zinnwalditkonzentrat (Reaktionsbedingungen: 3 h, 150 °C bzw. 90 °C bei 1 bar, 67 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1).

Ein steigender CO_2-Druck hat einen positiven Einfluss auf die Lithiummobilisierung. Während bei Atmosphärendruck (90 °C) lediglich 2 % des Lithiums mobilisiert wurden, sind es bei 65 bar (150 °C) bereits 20 %. Einen deutlichen Effekt zeigte der Übergang ins überkritische System mit den damit einhergehenden positiven Lösungseigenschaften des *sc*-CO_2. Im Vergleich zu 65 bar (20 %) wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen (3 h, 150 °C, 67 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1) bei 100 bar bereits 29 % des enthaltenen Lithiums mobilisiert. Der positive Einfluss des überkritischen Systems auf den Carbonatisierungsgrad ist literaturbekannt.[125] Als Ursache werden das verbesserte Diffusionsvermögen sowie das sehr gute Benetzungsverhalten für das *sc*-CO_2-System aufgeführt. Dadurch gelingt es leichter, in die Poren der festen Matrix zu gelangen und Lithium zu extrahieren.

Für weitere Optimierungsversuche wurde ein CO_2-Druck von 100 bar gewählt, da zum einen höhere Drücke keinen merklichen Einfluss auf die Wirksamkeit des Aufschlusses zeigten und zum anderen für eine potentielle Skalierung des Verfahrens ein erhöhter Arbeitsdruck auch besondere Anforderungen an den Autoklaven, verbunden mit höheren Investitionskosten, bedarf.

Einfluss der Korngröße

In Abbildung 26 sind REM-Aufnahmen der Oberflächenbeschaffenheit von unbehandeltem kalzinierten Zinnwalditkonzentrat (links) und Material nach der *sc*-CO_2-Behandlung (rechts) dargestellt.

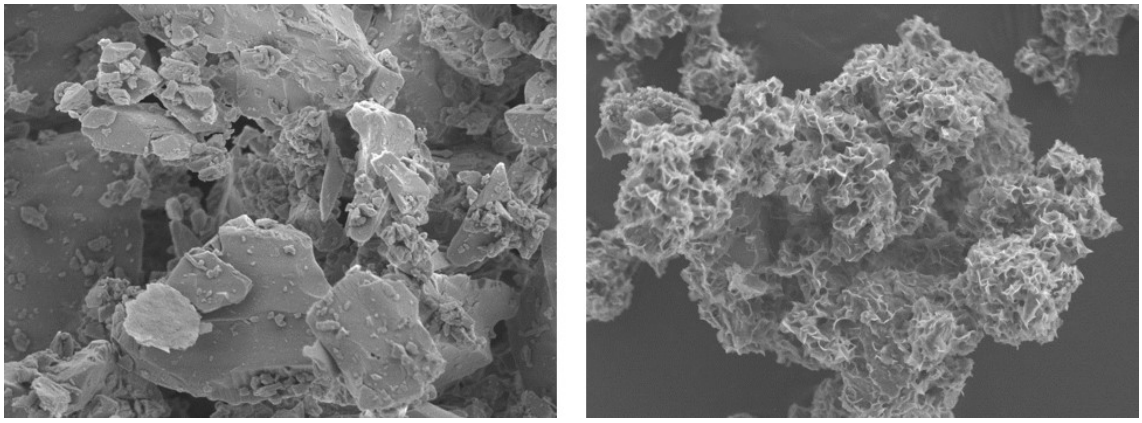

Abbildung 26. REM-Aufnahmen (Vergrößerung 5.000 x, 3,0 kV) von ungelaugtem, thermisch behandelten Zinnwalditkonzentrat (*links*) und mittels *sc*-CO_2-Laugung aufgeschlossenem, kalziniertem Material (*rechts*) (Reaktionsbedingungen: 3 h, 100 bar, 150 °C, 67 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1).

Die Aufnahmen zeigen deutlich die Wirkungsweise des *sc*-CO_2. Das in Wasser gelöste CO_2 bildet Kohlensäure (H_2CO_3), welche als schwache Säure mit einem pk_s von 6,35 hauptsächlich an der Materialoberfläche wirkt.[128] Daher war zu erwarten, dass die Partikelgröße einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz des Aufschlusses hat.

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Korngröße wurde das kalzinierte Zinnwalditkonzentrat (d_{50} = 67 µm, Probe a) in zwei weitere Fraktionen mit d_{50}-Werten von 18 µm (Probe b) und 4,3 µm (Probe c) aufgemahlen. Die Korngrößenverteilungen der einzelnen Fraktionen sind im Anhang Abbildung 60, S. 159 zusammengefasst.

Tatsächlich stieg die Lithiumaufschlussrate stark an, wenn der Medianwert der Partikelgrößenverteilung von 67 µm auf 18 µm reduziert wurde. Bei der Carbonatisierung von Probe b (3 h, 100 bar, 150 °C, Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1) wurde im Vergleich zu Probe A die Lithiummobilisierung um ca. 30 % auf 41 % gesteigert (Tabelle 10).

Tabelle 10. Einfluss der Partikelgröße auf die Lithiummobilisierung beim *sc*-CO_2-Aufschluss von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat (Reaktionsbedingungen: 3 h, 100 bar, 150 °C, Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1).

Probe	d_{50} [µm]	d_{80} [µm]	Li-Aufschlussrate [%]	(Rückstand) d_{50} [µm]
a	67	136	29	19
b	18	35	41	8,8
c	4,3	14	42	6,9

Es zeigte sich, dass eine vergrößerte Oberfläche und damit einhergehend eine geringere Korngröße einen direkten Einfluss auf die Lithiummobilisierung hat. Jedoch konnte diese Aussage nicht auf die am feinsten aufgemahlene Probe c (d_{50} ~4 µm) übertragen werden, da sich die Lithiumausbringung nur marginal auf 42 % erhöhte. Eine Erklärung dieses Ergebnisses lässt sich über die Korngrößenanalyse des Laugungsrückstandes geben. Die Rückstände der Mineralproben b und c waren nach dem *sc*-CO_2-Aufschluss ähnlich in deren Korngrößenverteilung, was sich auch im Medianwert von ~7…9 µm widerspiegelt.

Die Ergebnisse decken sich auch mit den Experimenten zur Umsetzung von Wollastonit-Proben unterschiedlicher Partikelgrößen mit überkritischem CO_2, bei welchen bei Partikelgrößen unter $d_{50} = 40$ µm kein positiver Effekt auf den Carbonatisierungsgrad festgestellt wurde.[129]

Das Zerkleinern von Mineralien mittels Mahlen ist vor allem für sehr feines Material, insbesondere der Probe c, ein energieintensiver Prozess. Der Energiebedarf für den Mahlvorgang in einer Kugelmühle lässt sich aus den Material- und Zielparametern (Tabelle 11) sowie über den Bond-Arbeitsindex von Spodumenerz berechnen.

Tabelle 11. Material- und Zielparameter zur Berechnung des Energiebedarfes beim Mahlvorgang.

Materialparameter		Zielparameter	
Aufgabekörnung d_{80} [µm]	500	Produktkörnung b d'_{80} [µm]	35
Bond-Arbeitsindex $W_{Spodumen}$ [kWh·t^{-1}]	11,4 [130]	Produktkörnung c d'_{80} [µm]	14

Für die Zerkleinerungsarbeit nach Bond W_m gilt Gleichung (21).[131]

$$W_m = 10 \cdot W_{Spodumen} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{d'_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{d_{80}}} \right) \quad (21)$$

Für die Proben b (d_{80} = 35 µm) und c (d_{80} = 14 µm) ergeben sich nach Gleichung (21) bei einer konstanten Aufgabekörnung (d_{80} = 500 µm) Zerkleinerungsarbeiten von 14 $kWh \cdot t^{-1}$ bzw. 25 $kWh \cdot t^{-1}$. Um die Korngröße der Probe c zu erreichen, wird somit 80 % mehr Energie für den Mahlvorgang benötigt, was durch die minimal höhere Mobilisierung an Lithium nicht kompensiert wird. Aus diesem Grund wurde die Probe b mit einem Medianwert von 18 µm für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Einfluss der Laugungstemperatur

In Abbildung 27 ist der Einfluss der Laugungstemperatur der *sc*-CO_2-Umsetzung auf die Lithiumaufschlussrate dargestellt.

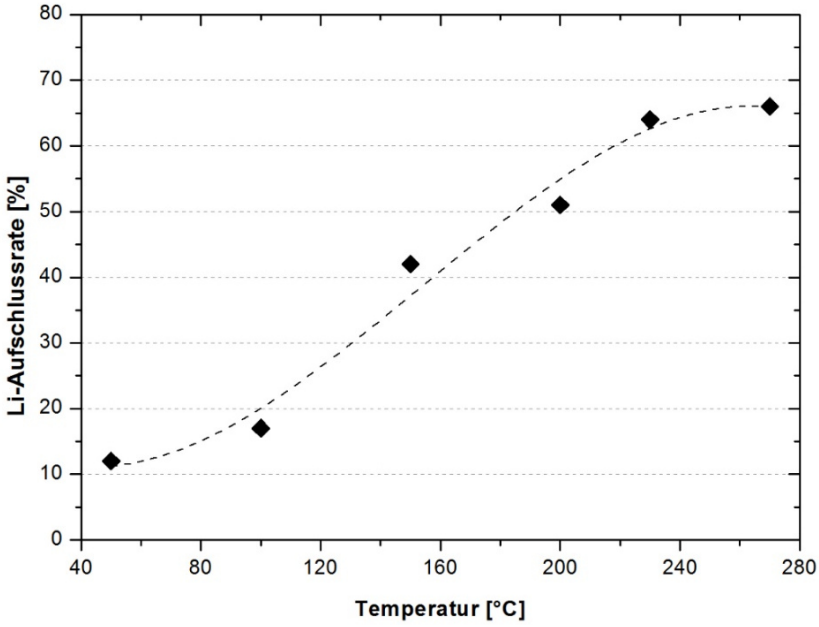

Abbildung 27. Einfluss der Temperatur auf die Lithiummobilisierung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat (Reaktionsbedingungen: 3 h, 100 bar, 18 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1).

Die Mobilisierung von Lithium profitierte signifikant von einer erhöhten Reaktionstemperatur bis 270 °C (66 %). Jedoch wurden bereits bei 230 °C 64 % des Lithiums in die Flüssigphase überführt. Eine Aufschlusstemperatur von 270 °C verlangt nicht nur einen höheren Energieeintrag im Vergleich zu 230 °C, sondern ist insbesondere eine Herausforderung an die Dichtungsmaterialien in der CO_2-Atmosphäre. So ist Polytetrafluorethylen (PTFE) nur bis max. 230 °C geeignet und Perfluorkautschuk (FFKM), welches zwar bis 300 °C einsetzbar ist, nicht beständig gegenüber *sc*-CO_2.[132]

Die Ergebnisse der Optimierung der Aufschlusstemperatur liegen im Bereich von *Chen et al.*, deren Optimum für die Umsetzung mit Natriumcarbonat bei 225 °C angegeben ist.[66] Aufgrund der Nachteile von einer Prozessführung bei 270 °C wurde für die Untersuchungen zum Einfluss des Flüssig:Fest-Verhältnisses eine Aufschlusstemperatur von 230 °C festgesetzt.

Einfluss des Flüssig:Fest-Verhältnisses

Als letzter Haupteinflussfaktor wurde das Verhältnis von Wasser als Laugungsmedium zu kalziniertem Zinnwalditkonzentrat untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt und zeigen einen Anstieg der Lithiummobilisierung mit steigendem Anteil an flüssiger Phase bis hin zu einer Lithiumaufschlussrate von 75 % bei einem Flüssig:Fest-Verhältnis von 100:1.

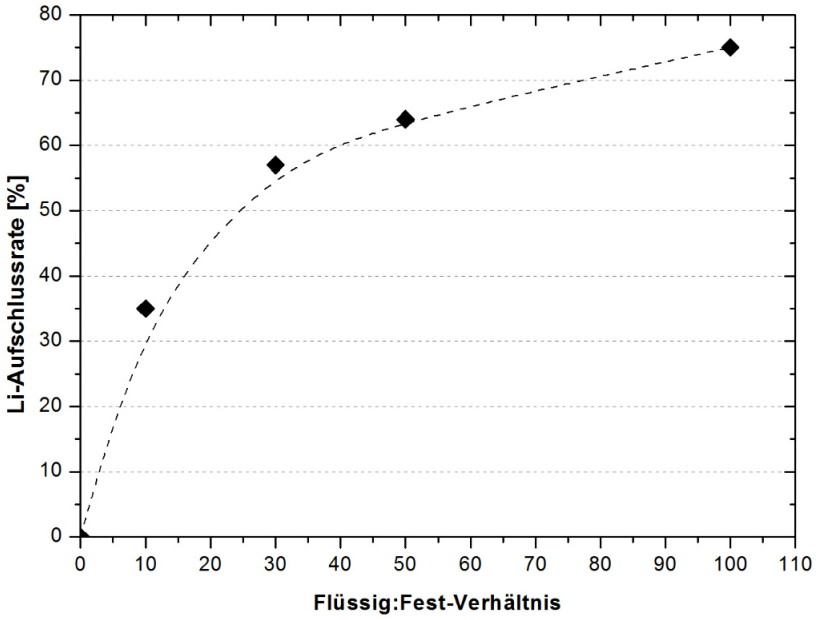

Abbildung 28. Einfluss des Flüssig:Fest-Verhältnisses auf die Lithiummobilisierung von thermisch behandeltem Zinnwalditkonzentrat (Reaktionsbedingungen: 3 h, 100 bar, 230 °C, 18 µm (d_{50})).

Erwartungsgemäß profitierte die Lithiumausbringung von einem steigenden Anteil an Laugungsmedium. Jedoch ist bislang nicht geklärt, warum ein Phasenverhältnis von 100:1 nötig ist, um die besten Carbonatisierungsergebnisse zu erreichen, zumal ein Einfluss der Rühreffizienz durch ein gleichbleibendes Gesamtvolumen (400 mL) ausgeschlossen werden kann. Durch die konstante Menge an Laugungsmedium kann auch ein möglicher

signifikanter Einfluss der absoluten CO_2-Gasmenge ausgeschlossen werden, da alle Versuche im gleichen Autoklaven durchgeführt wurden.

Mit steigendem Wasseranteil erhöhen sich sowohl die Investitions- als auch die operativen Kosten für den Autoklaven und die anschließende Filtrationseinheit. Zudem steigen mit sinkendem Lithiumgehalt in der Laugungslösung auch die Kosten für die nachfolgende Konzentrierung. Ein Kompromiss zwischen akzeptabler Lithiumausbringung und geeigneten Parametern für eine anschließende elektrodialytische Konzentrierung ist ein Flüssig:Fest-Verhältnis von 30:1 (3 h, 100 bar, 230 °C, 18 µm (d_{50})) mit einer resultierenden Lithiumaufschlussrate von 57 %.

Die Aufschlussraten nehmen mit zunehmendem Ionenradius für Kalium und Rubidium signifikant ab. Im Vergleich zum Lithium (57 %, Ionenradius Li^+ 76 pm) wurde für die größeren Alkalimetallkationen Kalium (K^+ 138 pm) 18 % und Rubidium (Rb^+ 152 pm) mit max. 5 % deutlich niedrigere Aufschlussraten erzielt.[49]

Eine vielversprechende Alternative stellt auch die Doppellaugung bei einem Flüssig:Fest-Verhältnis von 30:1 dar. Dabei wurde die Lösung des ersten Batchaufschlusses für die Vorbehandlung des zweiten Batches genutzt (graphische Abfolge siehe Anhang Abbildung 61, S. 160). Die resultierende Lithiummobilisierung betrug dabei 71 % bei einem konstanten Lithiumgehalt von ~330 $mg \cdot L^{-1}$. Im Vergleich zur einstufigen Laugung (ca. 265 $mg \cdot L^{-1}$ Li) wurde dabei nicht nur eine signifikante Steigerung der Ausbeute erzielt, sondern auch der Lithiumgehalt in der Laugungslösung um ca. 20 % erhöht.

2.3.3 Konzentrierung der lithiumhaltigen Aufschlusslösung mittels monoselektiver Elektrodialyse

In der filtrierten Laugungslösung lag der Lithiumgehalt in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen zwischen 200…400 $mg \cdot L^{-1}$. Für eine Produktfällung ist somit zunächst eine Konzentrierung notwendig. Mit industriell üblichen Eindampfungsprozessen ist es auf wirtschaftlichem Wege nicht möglich, die Zielkonzentration von über 7 $g \cdot L^{-1}$ Li zu erreichen, da ein Anreicherungsfaktor von mindestens 17,5 (von 400 $mg \cdot L^{-1}$ auf 7.000 $mg \cdot L^{-1}$ Li) notwendig ist.

Die Suche nach einer energieeffizienteren Alternative führte erneut zu den Membranprozessen zur Konzentrierung der lithiumhaltigen Laugungslösung. Dabei muss

jedoch berücksichtigt werden, dass Betriebstemperaturen über 50 °C wie sie u. a. bei der Membrandestillation auftreten, vermieden werden. Der Grund hierfür ist das temperaturabhängige Gleichgewicht von Lithiumcarbonat und -hydrogencarbonat (siehe Gleichung (4), S. 19). Bei Betriebstemperaturen oberhalb 50 °C fällt geringer lösliches Lithiumcarbonat aus, welches zu Membranverblockungen (Membranscaling) führt. Unter Ausnutzung der aus Tabelle 12 ersichtlichen Abhängigkeit der Löslichkeit von Lithiumcarbonat vom CO_2-Druck und der Temperatur lässt sich eine effektive elektrodialytische Konzentrierung einsetzen.

Tabelle 12. Löslichkeit von Lithiumcarbonat in Wasser in Abhängigkeit von CO_2-Druck und Temperatur.[49,133]

Temperatur [°C]	CO_2-Druck [bar]	Löslichkeit Li_2CO_3 [$g \cdot L^{-1}$]	Löslichkeit Li [$g \cdot L^{-1}$]
20	0	13,3	2,5
80	0	8,5	1,6
25	1	84,6	15,9
75	1	43,4	8,2

Die Elektrodialyse ist prädestiniert für diese Konzentrierungsaufgabe, da die Betriebstemperatur aufgrund des Arbeitsbereiches der eingesetzten Polymermembranen zur Gewährleistung einer hohen Haltbarkeit ohnehin auf maximal 40 °C begrenzt ist.[134]

Bei der Konzentrierung von lithiumhaltiger Lösung, welche aus dem salzsauren Aufschluss von Zinnwalditkonzentrat entstammt, wurde die Elektrodialyse unter Verwendung monoselektiver Kationenaustauschermembranen bereits erfolgreich für die simultane Konzentrierung und Aufreinigung eingesetzt (siehe Abschnitt 2.2.5, S. 45). Dabei gelang es, durch die MKAM ca. 90 % der mehrwertigen Kationen im Diluat zurückzuhalten.

Um eine lithiumhydrogencarbonathaltige Aufschlusslösung zu erhalten, wurde zunächst die Laugungslösung nach dem Aufschluss unter CO_2-Druck auf Temperaturen <30 °C abgekühlt und erst dann entspannt, sodass das $Li_2CO_3/LiHCO_3$-Gleichgewicht auf die Seite des Hydrogencarbonates verschoben wird.

Die filtrierte Aufschlusslösung enthielt bei der einstufigen *sc*-CO_2-Umsetzung unter optimierten Bedingungen (3 h, 100 bar, 230 °C, 18 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 30:1) mit einer Lithiumaufschlussrate von 57 % einen Lithiumgehalt von 266 $mg \cdot L^{-1}$ (Tabelle 13).

Tabelle 13. Elementgehalte in der Laugungslösung (Reaktionsbedingungen: 3 h, 100 bar, 230 °C, 18 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 30:1), der konzentrierten lithiumhaltigen Lösung nach der Elektrodialyse und des abgereicherten Diluates.

	Gehalt [mg·L^{-1}]								
	Li	Na	K	Rb	Ca	Mg	Sr	Fe	Al
Aufschlusslösung	266	5	413	3	<1	<1	<1	<1	<1
Konzentrat	8.480	160	12.890	89	3	2	<1	<1	<1
Diluat	10	<1	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Die weitgehend entsalzte Lösung des Diluatkreislaufes kann erneut einem CO_2-Aufschluss zugeführt werden. Da der Aufschluss sehr selektiv für Alkalimetallkationen ist, muss nicht mit einer Anreicherung höherwertiger Kationen gerechnet werden. Die Gehalte der untersuchten mehrwertigen Kationen lagen allesamt unterhalb der Nachweisgrenze von 1 mg·L^{-1}.

Durch die elektrodialytische Konzentrierung wurde der Lithiumgehalt im Konzentrat nach einer Prozessdauer von 3 h auf 8.480 mg·L^{-1} konzentriert, was einem Konzentrierungsfaktor von 32 entspricht. Der Konzentrationsverlauf während der elektrodialytischen Konzentrierung ist im Anhang in Abbildung 62, S. 160 dargestellt. Gleichzeitig gelang es durch den Einsatz der MKAM eine signifikante Anreicherung der mehrwertigen Kationen im Konzentratkreislauf zu verhindern. Ausfällungen auf den Membranen durch die Bildung von Lithiumcarbonat wurden bei einer Maximalbetriebstemperatur von 30 °C nicht festgestellt.

2.3.4 Lithiumcarbonatfällung

Für die Produktgewinnung werden im Vergleich zum Spodumenverfahren oder dem ganzheitlichen, salzsauren Ansatz zur Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit (siehe Abschnitt 2.2, ab S. 27) keine Fällungsmittel benötigt. Hierfür werden zwei Effekte ausgenutzt. Zum einen wird das Li_2CO_3/$LiHCO_3$-Gleichgewicht genutzt, um unter CO_2-Freisetzung bei Temperaturen über 50 °C Lithiumcarbonat herzustellen, und zum anderen die abnehmende Löslichkeit von Lithiumcarbonat mit steigender Temperatur. Aus diesem Grund wurde die lithiumhydrogencarbonathaltige Lösung auf 90…95 °C erhitzt und das ausgefallene Lithiumcarbonat von der Mutterlauge abgetrennt. Ohne einen Waschschritt wurde bereits eine Reinheit des getrockneten Produktes >99,0 % erreicht, was somit den Anforderungen

der technischen Produktreinheit entspricht.[135] Diese hohe Reinheit des „Rohproduktes“ wird auch durch den großen Löslichkeitsunterschied von Li_2CO_3 (8,5 g·L^{-1}, 80 °C) und K_2CO_3 (1.400 g·L^{-1}, 80 °C) bei der Fällung ermöglicht. Hinzu kommen die hohe Selektivität des *sc*-CO_2-Aufschlusses für einwertige Kationen mit abnehmenden Aufschlussraten für Kalium und Rubidium, sowie der Einsatz von MKAM bei der elektrodialytischen Konzentrierung, welche eine signifikante Anreicherung mehrwertiger Kationen im Konzentrat unterbinden.

In Abbildung 29 ist die Zusammenfassung des Verfahrens zur Direktcarbonatisierung mittels *sc*-CO_2 zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus Zinnwalditkonzentrat dargestellt. Das Verfahren umfasst die thermische Behandlung bei ca. 950 °C, das Aufmahlen des Kalzinierungsproduktes, die CO_2-Umsetzung und anschließende Filtration, sowie die elektrodialytische Konzentrierung und Produktfällung.[136]

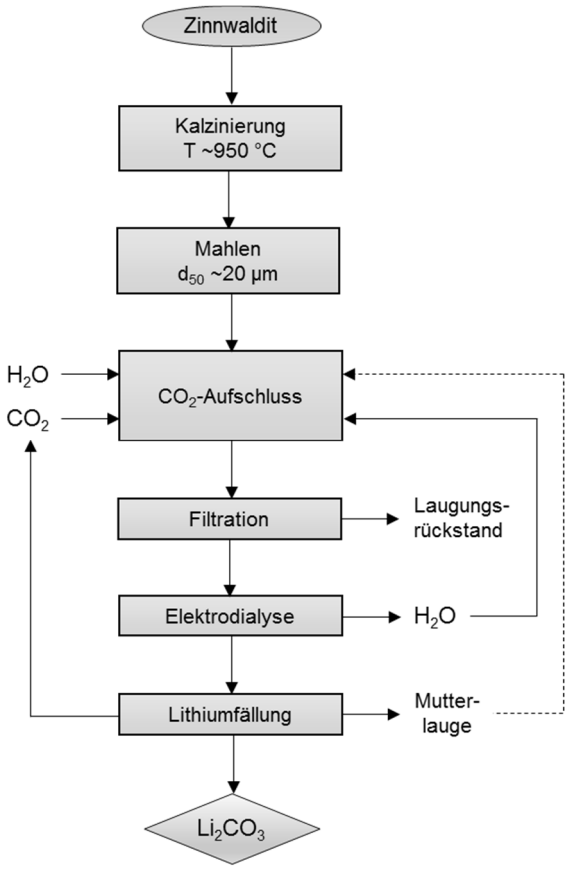

Abbildung 29. Verfahrensfließbild zur Lithiumcarbonatherstellung aus Zinnwalditkonzentrat mittels CO_2-Aufschluss.[84,136]

Im Gesamtverfahren sind drei Kreislaufführungen denkbar. Zum einen kann das während der Lithiumcarbonatfällung freiwerdende CO_2 einem erneuten Aufschluss zugeführt und

somit nahezu 50 % des eingesetzten CO_2 recycelt werden. Des Weiteren sollte die abgereicherte Salzlösung des Diluatkreislaufes der elektrodialytischen Konzentrierung für einen erneuten Aufschluss genutzt werden. Auch eine Kreislaufführung der lithiumhaltigen Mutterlauge (gestrichelte Linie, Abbildung 29) ist möglich. Mit steigendem Kaliumgehalt durch eine fortwährende Kreislaufführung muss jedoch sowohl ein erhöhter Energiebedarf der elektrodialytischen Konzentrierung als auch eine abnehmende Produktreinheit hingenommen werden.

2.3.5 Erhöhung der Rubidiummobilisierung durch Carbonatsalzzugabe beim CO_2-Aufschluss von Zinnwaldit

Es ist bekannt, dass eine Carbonatisierung des lithiumhaltigen Alumosilikates β-Spodumen mit Natriumcarbonat in einem Autoklavenprozess erfolgreich durchführbar ist.[66,122] Der Verfahrensansatz der Direktcarbonatisierung bietet gegenüber dem Prozess mit Carbonatsalzen nicht nur deutlich reduzierte Chemikalienkosten, sondern auch eine einfache Konzentrierung und Separierung des Lithiumcarbonates in hohen Reinheiten.

Die bevorzugte Lithiummobilisierung des CO_2-Aufschlusses, insbesondere gegenüber Rubidium, wurde bereits diskutiert. Mit einer maximalen Rubidiumaufschlussrate von 5 % ist eine Gewinnung aus der Mutterlauge nicht praktikabel. Eine Rubidiumgewinnung kann jedoch zukünftig von Interesse sein, da es als Substitut des Caesiums gilt, welches hauptsächlich in der Erdölexploration eingesetzt wird.[119,120]

Die Alkalimetallcarbonatsalze Na_2CO_3 und K_2CO_3 weisen größere Kationenradien (Na^+ 102 pm, K^+ 138 pm) im Vergleich zum Lithium (Li^+ 76 pm) auf.[49] Gemäß den Ergebnissen beim *sc*-CO_2-Aufschluss ohne Zusätze, welcher abnehmende Aufschlussraten mit steigenden Kationenradien zeigt, sollten die größeren Kationen, insbesondere des Kaliums, den Austausch von Rubidium begünstigen und damit in einer höheren Mobilisierung resultieren. Zur Untersuchung des additiven Einflusses der Carbonatsalzzugabe beim CO_2-Aufschluss auf die Rubidium- sowie auf die Lithiumaufschlussrate wurde die statistische Versuchsplanung eingesetzt.

Exkurs: Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung (engl. Design of experiments, DoE) ist ein in der Wissenschaft seit den 80er Jahren etabliertes und standardisiertes Werkzeug.[137] Es ermöglicht, bei einem Experiment mit vielen Einflussfaktoren dank effizienter, systematischer Vorgehensweise den Versuchsaufwand deutlich zu verringern.

Ziel dabei ist es, einen bestmöglichen Kompromiss zwischen Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Ergebnisse und den dafür benötigten zeitlichen und materiellen Aufwand zu finden. Um dies zu erreichen, werden gleichzeitig mehrere Faktoren verändert, wobei gleichwohl statistisch abgesicherte Rückschlüsse auf alle Einzelfaktoren gezogen werden können.[137,138]

Das verwendete Face-Centered-Central-Composite-Design ist ein System, welches sich aus einem zweistufigen Versuchsplan zusammensetzt und den quadratischen Beschreibungsmodellen zuzuordnen ist. Das System besteht aus einem $2n_F$-faktoriellen Versuchsplan, welcher die Grenzen des Untersuchungsbereiches abdeckt und somit die Würfelecken bildet. Hinzu kommt noch ein $2n_F$-Design, welches einen Stern ausgehend vom Mittelpunkt darstellt (siehe Anhang Abbildung 63, S. 161). Die Werte des Sterns ragen hierbei im Vergleich zum Central-Composite-Design (CCD) nicht über die Würfelflächen hinaus.[137]

Für die Optimierung von drei Einflussfaktoren, der Zugabe von Carbonatsalzen (Na_2CO_3 und K_2CO_3) und des Flüssig:Fest-Verhältnisses wurden bei einer dreifachen Bestimmung des Mittelpunktes 17 Versuche durchgeführt (Übersicht in Abschnitt 5.5.3 Tabelle 33, S. 151).

Die Grenzen des Versuchsplans orientierten sich für das Flüssig:Fest-Verhältnis (10…50:1) an den Ergebnissen der Direktcarbonatisierung mit *sc*-CO_2. Für Natrium- und Kaliumcarbonat wurde die untere Grenze auf 0 und die obere auf jeweils 1,5 Äquivalente bezüglich der Summe des Lithium- und Rubidiumgehaltes (Σ 3,14 $mmol \cdot g^{-1}$ Zinnwalditkonzentrat) festgelegt. Nachfolgend werden die mit „STATGRAPHICS“ ausgewerteten Ergebnisse der Laugungsversuche dargelegt.

Für die Rubidium- (Abbildung 30, links) und Lithiummobilisierung (Abbildung 30, rechts) ist das standardisierte Paretodiagramm aller Einflussgrößen dargestellt. Größen mit einem signifikanten Einfluss ergeben sich, wenn der Absolutwert des Effektes oberhalb des experimentellen Fehlers (vertikale Linie) liegt.

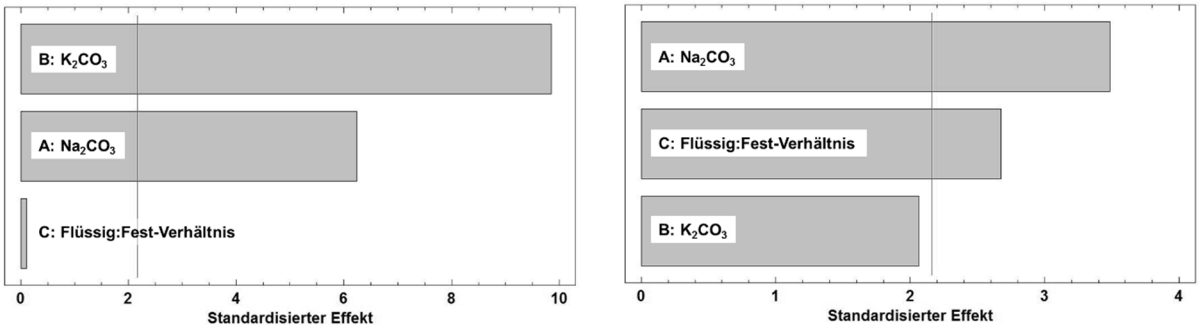

Abbildung 30. Standardisiertes Paretodiagramm der Einflussfaktoren auf die Rubidium- (*links*) und Lithiummobilisierung (*rechts*).

Für die Rubidiummobilisierung ist mit dem größten Einfluss die Kaliumcarbonatzugabe entscheidend. Zusätzlich ist auch noch der Zusatz an Natriumcarbonat signifikant, jedoch im Untersuchungsbereich in keiner Weise das Flüssig:Fest-Verhältnis. Dies deckt sich auch mit den Untersuchungen des CO_2-Aufschlusses ohne Additive, bei welchem unabhängig des Flüssig:Fest-Verhältnisses keine relevanten Rubidiumaufschlussraten (≤5 %) erzielt wurden. Im Vergleich dazu ist die Lithiummobilisierung insbesondere von der Natriumcarbonatzugabe und vom Flüssig:Fest-Verhältnis abhängig, während Kaliumcarbonat als Additiv keinen signifikanten Einflussfaktor darstellt.

Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass der Kationenaustausch des Rubidiumkations (Rb^+ 152 pm) durch die Zugabe des im Ionenradius ähnlichen Kaliumkations (K^+ 138 pm) bevorzugt wird, während das deutlich kleinere Natriumkation (Na^+ 102 pm) einen höheren Einfluss auf die Lithiumaufschlussrate (Li^+ 76 pm) besitzt.

Das Optimum der Rubidiumaufschlussrate lässt sich aus dem Wirkungsflächendiagramm der signifikanten Einflussfaktoren ablesen (Abbildung 31) und besteht aufgrund der Insignifikanz des Flüssig:Fest-Verhältnisses für den gesamten Untersuchungsbereich (10…50:1).

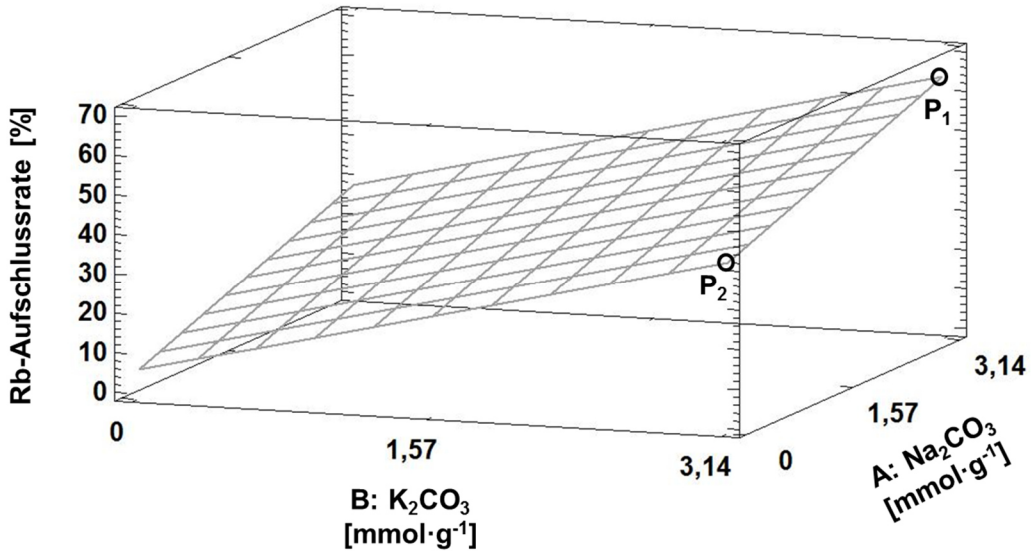

Abbildung 31. Wirkungsflächendiagramm für die signifikanten Einflussfaktoren zum *sc*-CO_2-Aufschluss auf die Rb-Mobilisierung für ein Flüssig:Fest-Verhältnis von 10…50:1.

Die höchste Rubidiummobilisierung wurde mit ~64 % durch Zugabe von 3,14 mmol·g^{-1} Natriumcarbonat und 3,14 mmol·g^{-1} Kaliumcarbonat (P_1 in Abbildung 31) erreicht. Wurde nur Kaliumcarbonat als Additiv hinzugegeben, erhöhte sich die Rubidiumaufschlussrate von max. 5 % beim reinen *sc*-CO_2-Aufschluss auf 42 % (P_2 in Abbildung 31), während mit Natriumcarbonat bei gleicher Salzfracht höchstens ~25 % erreicht wurden.

Das Optimum der Lithiumaufschlussrate betrug ~80 % und wurde bei einer Salzzugabe von jeweils 3,14 mmol·g^{-1} und einem Flüssig-Fest-Verhältnis von 50:1 erreicht. Die Lithiummobilisierung liegt damit im Vergleich zum CO_2-Aufschluss bei gleichem Flüssig:Fest-Verhältnis ohne Additive (64 %) um ca. 15 Prozentpunkte höher.

Für die alleinige Gewinnung von Lithiumcarbonat ist jedoch aus den aufgeführten Vorteilen (Chemikalienbedarf, günstigere Konzentrierung) die additivfreie Direktcarbonatisierung zu bevorzugen, welcher insbesondere als Doppellaugung bei einem Flüssig:Fest-Verhältnis von 30:1 bereits eine Lithiumausbeute von 71 % ermöglicht.

Die Zugabe der untersuchten Carbonatsalze zum *sc*-CO_2-Aufschluss kann aber vor allem perspektivisch eine Möglichkeit darstellen, Rubidium aus der Mutterlauge zu gewinnen. In der Aufschlusslösung wurden bis zu 350 mg·L^{-1} Rb (3,14 mmol·g^{-1} Na_2CO_3 und K_2CO_3, Flüssig:Fest-Verhältnis 10:1) bei einem Lithiumgehalt von ca. 980 mg·L^{-1} erreicht, was nach der Konzentrierung und Lithiumcarbonatfällung in der Mutterlauge einem Rubidiumgehalt von 3…4 g/L entspricht. Zudem wird der Rubidiumgehalt durch die Kreislaufführung

zunächst noch weiter angereichert, bevor die Mutterlauge zur Rubidiumabtrennung ausgekreist wird (Abbildung 32).[139]

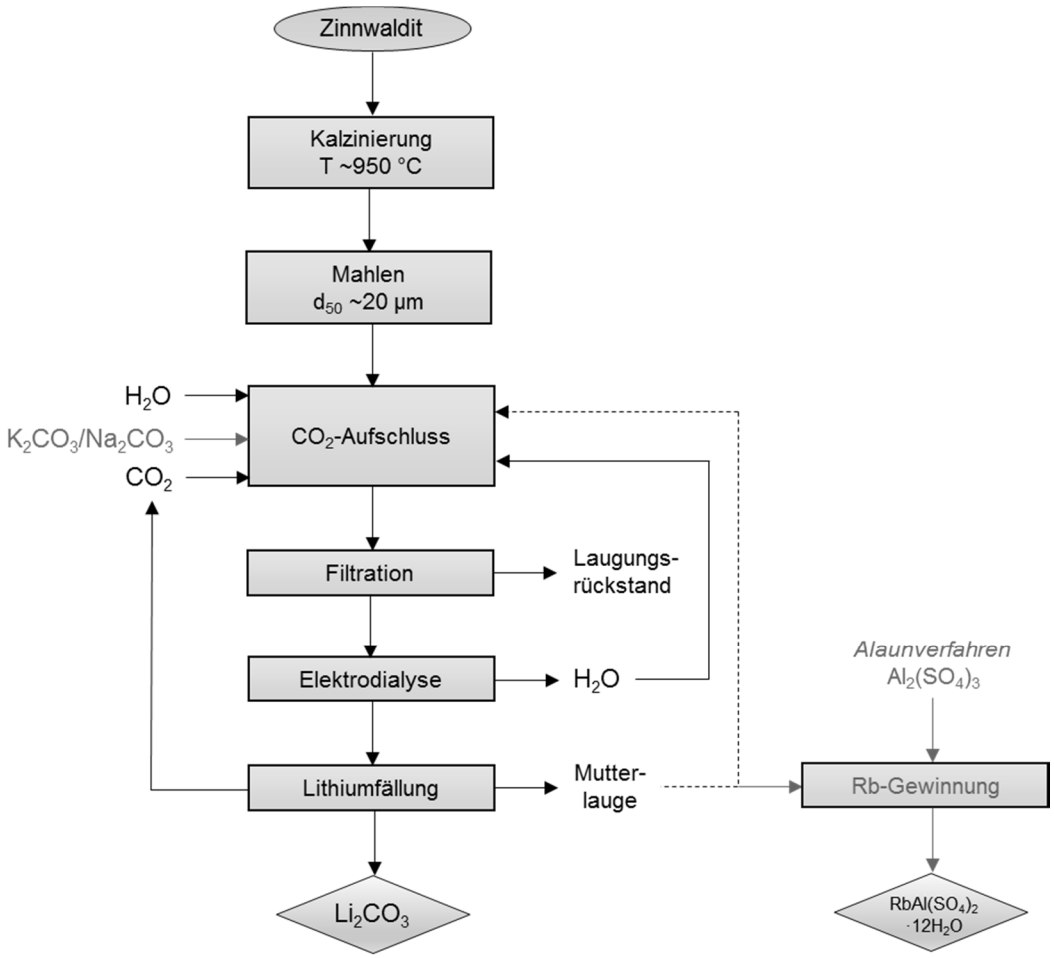

Abbildung 32. Verfahrensfließbild zur kombinierten Lithiumcarbonat- und Rubidium-Alaungewinnung aus Zinnwalditkonzentrat mittels CO_2-Aufschluss und Carbonatsalzzugabe.[136,139]

Zudem wird in der Mutterlauge vorhandenes, unverbrauchtes Kaliumcarbonat ebenfalls im Kreislauf geführt und damit erneut zum Aufschluss genutzt. Rubidium kann anschließend aus der angereicherten Mutterlauge bei einem Rubidiumgehalt von ca. 10…15 $g \cdot L^{-1}$ über das Alaunverfahren als Rubidium-Kalium-Alaun gewonnen und anschließend aufgereinigt werden.[82]

Die Lithiumcarbonatfällung wurde durch den Zusatz der Salze und des höheren Rubidiumgehaltes nicht merklich beeinflusst. Bereits die Löslichkeit von Na_2CO_3 (439 $g \cdot L^{-1}$) bei 80 °C ist im Vergleich zu Li_2CO_3 (8,5 $g \cdot L^{-1}$, 80 °C) deutlich höher und steigt für K_2CO_3 (1.400 $g \cdot L^{-1}$, 80 °C) und Rb_2CO_3 (4.500 $g \cdot L^{-1}$, 20 °C) noch weiter an, sodass

Sättigungsgrenzen nicht erreicht und Anhaftungen leicht über eine Filterkuchenwäsche mit destilliertem Wasser entfernt werden.[49,86]

2.3.6 Wirtschaftliche Betrachtung der Direktcarbonatisierung zur Gewinnung von Lithiumcarbonat

Die Grundlage der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Verfahrens der Direktcarbonatisierung von Zinnwaldit ist analog zum salzsauren Aufschluss das Mengenflussdiagramm in Abbildung 33, welches die Eingangs- und Ausgangsstoffströme betrachtet.

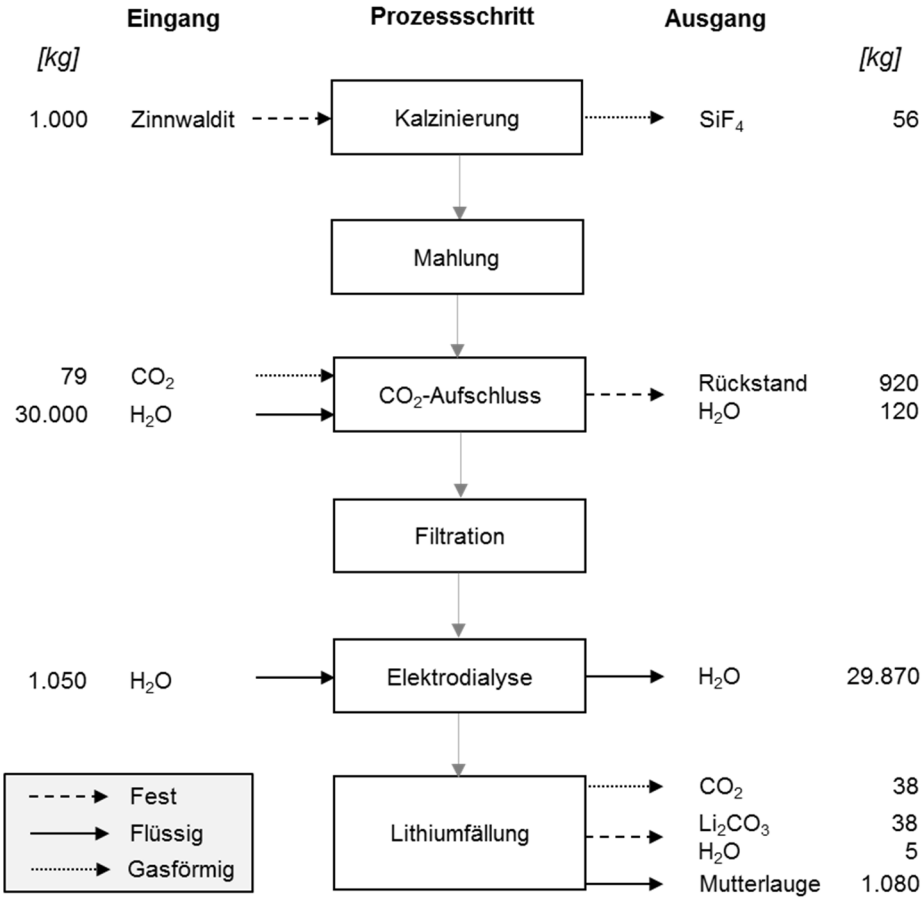

Abbildung 33. Mengenflussdiagramm zur Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit mittels CO_2-Aufschluss.

Dabei wurde das Alternativverfahren der Doppellaugung (30:1, 3 h, 100 bar, 150 °C, 18 µm (d_{50})) ohne Zugabe von Carbonatsalzen mit einer resultierenden Lithiumaufschlussrate von 71 % betrachtet.

Aus einer Tonne umgesetztem Zinnwalditkonzentrat werden 38 kg Li_2CO_3 produziert. Dies entspricht einer Gesamtlithiumausbeute von ~51 %. Wird die Mutterlauge sowie der Diluatkreislauf der Elektrodialyse nach Abbildung 29, S. 69 wiederum dem Aufschluss zugeführt, kann die Prozessausbeute auf bis zu 70 % gesteigert werden. Für die wirtschaftliche Betrachtung wurde die Kreislaufführung der Mutterlauge zunächst nicht berücksichtigt.

Die nachfolgende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bezieht sich auf eine Anlage zur Produktion von 2.000 $t \cdot a^{-1}$ Li_2CO_3 und beinhaltet neben den Betriebskosten (OPEX) auch die Investitionskosten (CAPEX). Die Investitionskosten umfassen neben den Anlagenteilen auch Zwischenbehälter, Mess- und Regeltechnik, Rohrleitungen und Pumpen sowie die Planung und den Stahlbau (Tabelle 14).

Tabelle 14. Investitionskosten zur Errichtung einer Anlage zur Herstellung von 2.000 $t \cdot a^{-1}$ Li_2CO_3 aus Zinnwalditkonzentrat.

	Posten	Parameter [140]	Kosten [USD] [141]	Prozent [%]
1	Drehrohrofen	T = 1.000 °C, P = 1 MW	1.329.400	11,6
2	Kugelmühle	d = 150 cm	270.500	2,4
3	Autoklaven (2)	beheizt, rührbar V = 35 m^3	3.261.000	28,4
4	Bandfilter	A = 2 m^2	258.000	2,2
5	Elektrodialyse	A = 1.600 m^2	960.000	8,4
6	Fällungsbehälter	beheizt, rührbar V = 30 m^3	112.500	1,0
7	Bandfilter	A = 1 m^2	186.800	1,6
Zwischensumme 1			*6.378.200*	*55,6*
	Mess- und Regeltechnik	20 % Σ ZS1	1.275.640	11,1
	Behältertechnik	20 % Σ ZS1	1.275.640	11,1
	Rohrleitungsbau & Pumpen	15 % Σ ZS1	956.730	8,3
	Ausführungsplanung	20 % Σ ZS1	1.275.640	11,1
	Stahlbau	5 % Σ ZS1	318.910	2,8
Zwischensumme 2			*5.102.560*	*44,4*
Summe CAPEX			*11.480.760*	*100,0*

Die Investitionskosten zur Errichtung einer Produktionsanlage betragen ca. 11,5 Mio. USD. Die im Wechselbetrieb geschalteten Autoklaven aus Edelstahl mit ca. 3,3 Mio. USD und einem Anteil von ~30 % stellen den Hauptanteil der Investitionskosten dar. In der

Aufstellung sind Grundstücke und Gebäude nicht berücksichtigt, da Größe, Lage und Preis (bzw. Pacht) in dieser ersten Betrachtung noch nicht kalkulierbar sind. Neben den CAPEX sind die operativen jährlichen Prozesskosten entscheidend. Auf Grundlage der Chemikalien-, Energie-, und Betriebsführungskosten sind in Tabelle 15 die OPEX zur Herstellung von 2.000 $t \cdot a^{-1}$ Li_2CO_3 bei einer jährlichen Betriebsdauer von 8.000 h zusammengefasst.

Tabelle 15. Übersicht der operativen Prozesskosten zur Herstellung von 2.000 $t \cdot a^{-1}$ Li_2CO_3 aus Zinnwalditkonzentrat über das Direktcarbonatisierungsverfahren.

	Posten	Preis	Menge	Kosten [USD·a^{-1}]	Prozent [%]
	Chemikalien				
1	Zinnwalditkonzentrat	110 USD·t^{-1}	52.632 $t \cdot a^{-1}$	5.789.474	72,8
2	Wasser	4 USD·t^{-1} [121]	62.060 $t \cdot a^{-1}$	248.240	3,1
3	Kohlenstoffdioxid	40 USD·t^{-1} [124]	2.160 $t \cdot a^{-1}$	86.400	1,1
Zwischensumme 1				*6.124.114*	*77,0*
	Energiekosten				
4	Drehrohrofen	Gas: [121] 30 USD·MWh^{-1}	8.000 MWh	240.000	3,0
5	Autoklaven	Strom: [121]	3.200 MWh	480.000	6,0
6	Elektrodialyse	150 USD·MWh^{-1}	4.900 MWh	735.000	9,3
Zwischensumme 2				*1.455.000*	*18,3*
	Betriebsführung				
7	Personal	35.000 USD·a^{-1}	2	70.000	0,9
8	Buchführung	50.000 USD·a^{-1}	-	50.000	0,6
9	Versicherungen	25.000 USD·a^{-1}	-	25.000	0,3
10	Wartung / Instandhaltung	2 % Investition	-	229.615	2,9
Zwischensumme 3				*374.615*	*4,7*
Summe OPEX				*7.953.729*	*100,0*

Aus Tabelle 15 wird die Effektivität des Direktcarbonatisierungsprozesses deutlich. Zur Erzeugung von 2.000 t Li_2CO_3 werden lediglich ~335.000 USD an Chemikalienkosten (H_2O, CO_2) benötigt. Dies entspricht 4,2 % der operativen Gesamtkosten bzw. nur 167 USD·t^{-1} Li_2CO_3. Größter Kostenfaktor ist die Bereitstellung des Zinnwalditkonzentrates mit ~5,8 Mio. USD (73 % der OPEX) bzw. 2.900 USD·t^{-1} Li_2CO_3. Der Hauptenergiebedarf des Gesamtprozesses (1,46 Mio. USD, 18,3 % der OPEX) wurde in der Betrachtung durch den Verbrauch der thermischen Vorbehandlung, der Autoklaven sowie der Elektrodialyse berücksichtigt.

Die Gesamtkosten betragen bei einmaligen Investitionskosten von ca. 11,5 Mio. USD jährlich ~8,0 Mio. USD, was einem Herstellungspreis von ~4.000 USD·t^{-1} Li_2CO_3

entspricht. Die operativen Kosten liegen somit um ca. 3.000 USD·t^{-1} unterhalb des derzeitigen Marktpreises von 7.200 USD·t^{-1} Li_2CO_3.[9]

Die Herstellungskosten lassen sich zudem noch senken, da auch die Vermarktung der weiteren Begleitkomponenten denkbar ist. Siliziumtetrafluorid (SiF_4) kann als Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) durch Einleiten in HF und der silikatische Laugungsrückstand als Geopolymer in der Bauindustrie bzw. aufgrund dessen hohen Aluminium- und Eisengehaltes als Grundstoff für die Herstellung von Aluminium-Eisenmisch-Salzen für die Abwasserbehandlung verwendet werden.

Bewertung der Prozesskosten des Direktcarbonatisierungsverfahrens

Im Vergleich zum salzsauren Zinnwalditverfahren, bei welchem allein Chemikalienkosten in Höhe von ~5.800 USD·t^{-1} Li_2CO_3 benötigt werden (siehe Abschnitt 2.2.7, S. 52), ist der Direktcarbonatisierungsprozess mit Gesamtkosten von ca. 4.000 USD·t^{-1} für eine wirtschaftliche Umsetzung deutlich vielversprechender. Die OPEX des Direktcarbonatisierungsprozess liegen jedoch ca. 30 % oberhalb der Herstellungskosten von 4.190 CAD·t^{-1} bzw. 3.100 USD·t^{-1} Li_2CO_3 aus Spodumen über das Spodumenverfahren (Nemaska Lithium, Kanada).[5]

Die höheren Herstellungskosten sind in den unterschiedlichen mittleren Lithiumgehalten der Minerale begründet. Der Lithiumgehalt hat einen großen Einfluss auf die theoretisch benötigte Erzmenge zur Herstellung von Lithiumcarbonat und folglich auch auf die Prozesskosten. So werden für die Darstellung von einer Tonne Lithiumcarbonat aus Zinnwaldit (100 % Prozessausbeute, 411,1 kg Li_2O) mindestens 13,7 t des Konzentrates benötigt, während für Spodumen bereits 6,9 t ausreichend sind (Tabelle 16).

Tabelle 16. Zusammenfassung der theoretisch benötigten Ausgangsmengen an lithiumhaltigen Primärmaterial zur Herstellung von einer Tonne Lithiumcarbonat.[5,27]

	Zinnwaldit	Spodumen	Sole Salar de Olaroz
Li_2O-Gehalt	3,0 Gew.-% (Erzkonzentrat)	6,0 Gew.-% (Erzkonzentrat)	825 mg·L^{-1}
Menge	13,7 t	6,9 t	498,3 m^3

Während in den Salzseen zwar die benötigte Solemenge im Vergleich zum Erzkonzentrat deutlich höher ist (z. B. Salar de Olaroz ca. 500 $m^3 \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3), sind die Gestehungskosten um ein vielfaches geringer. Dies wird insbesondere deutlich, da für die Bereitstellung des Zinnwalditkonzentrates mit 2.900 $USD \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3 fast die 2,5 fachen OPEX der Lithiumcarbonatgewinnung aus dem Salar de Olaroz in Argentinien anfallen. In Tabelle 17 sind die Herstellungskosten des Direktcarbonatisierungsprozesses mit denen des Spodumenverfahrens (Nemaska Lithium) und der Lithiumcarbonatgewinnung aus Salzseen (Ocrocobre) gegenübergestellt.

Tabelle 17. Übersicht der Herstellungskosten verschiedener Verfahren zur Lithiumcarbonatgewinnung.[5]

Ausgangsmaterial	Zinnwaldit	Spodumen	Sole
Projektname	-	Nemaska Lithium	Ocrocobre
Ort	(Deutschland)	Whabouchi (Kanada)	Salar de Olaroz (Argentina)
Verfahren	CO_2-Verfahren (Abbildung 29, S. 69)	Spodumenverfahren (Abbildung 7, S. 17)	Verdunstung & Fällung (Abbildung 6, S. 14)
OPEX [$USD \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3]	3.977	~3.080 (4.190 CAD)	1.230
OPEX ohne Ausgangsmaterial [$USD \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3]	1.082	~1.740 (2.359 CAD)	k.A.

Unter Betrachtung der OPEX, abzüglich der Gestehungskosten für das Erzkonzentrat, wird die Wirtschaftlichkeit des Direktcarbonatisierungsverfahrens besonders deutlich. Mit ca. 1.100 $USD \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3 liegen die Herstellungskosten nicht nur um etwa 40 % unter den Kosten des Spodumenverfahrens (1.740 $USD \cdot t^{-1}$), sondern sogar im Bereich der Lithiumcarbonatgewinnung aus dem Salzsee Salar de Olaroz.[5]

Zur vollumfänglichen Bewertung der Prozesskosten des Direktcarbonatisierungsverfahrens wird gegenwärtig ein Vergleich mit einem auf Zinnwaldit angepassten Spodumenverfahren in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Industriebetriebslehre, Produktionswirtschaft, Logistik der TU Bergakademie Freiberg erstellt.

2.3.7 Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Direktcarbonatisierung zur Gewinnung von Lithiumcarbonat

Neben den geringen Chemikalienkosten ist ein weiterer großer Vorteil der Direktcarbonatisierung im Autoklaven mittels *sc*-CO_2 die Breite der Anwendungsmöglichkeiten. Dies umfasst sowohl weitere primäre Rohstoffquellen, als auch sekundäre Lithiumquellen in Form von Elektrolytmaterialien aus Akkumulatorenrückständen (sogenannte Schwarzmasse).

Primäre lithiumhaltige Rohstoffe

Neben dem Zinnwaldit sind auch alle weiteren industriell relevanten silikatischen Lithiumminerale (siehe Tabelle 4, S. 10) für den Direktcarbonatisierungsprozess geeignet. Dies sind sowohl die wichtigste mineralische Lithiumressource, der (α-)Spodumen, als auch der Petalit und der fluoridhaltige Lepidolith. Bei allen Mineralien erfolgt durch Kalzinierung zwischen 840 und 1.100 °C (Tabelle 18) eine Phasenumwandlung der lithiumhaltigen Phase zu β-Spodumen ($LiAlSi_2O_6$).

Tabelle 18. Übersicht der Phasenumwandlung verschiedener silikatischer, lithiumhaltiger Minerale.

Mineral	Überführungstemperatur [°C]
Zinnwaldit	>900 [41]
Petalit	1.100 [38]
Spodumen	1.050…1.090 [5,66]
Lepidolith	840…880 [142]

Während für Spodumen die Konvertierung bei ca. 1.100 °C weitreichend literaturbekannt ist und auch die Grundlage des Spodumenverfahrens darstellt, konnte für Lepidolith nach einer Kalzinierung bei 1.000 °C für 3 h mittels XRD-Messung ebenfalls β-Spodumen nachgewiesen werden (siehe Anhang Abbildung 64, S. 161). Damit wird die Literatur, in welcher das Kettensilikat $LiAl(SiO_3)_2$, der Grundbaustein des β-Spodumens, oberhalb von 860 °C detektiert wird, bestätigt.[142] Zudem konnte analog zum Zinnwaldit eine Defluorierung beim Lepidolith bei Temperaturen über 840 °C beobachtet werden.[142]

Durch die analogen Konvertierungen scheint es möglich, den Ansatz der Direktcarbonatisierung von Zinnwaldit auf alle wirtschaftlich relevanten Vertreter der

silikatischen, lithiumhaltigen Minerale unter Anpassung der Kalzinierungstemperatur zu erweitern.

Erste Versuche mit α-Spodumen und Lepidolith bestätigten diese Annahme in vollem Umfang. So konnte ohne Kalzinierungsschritt keine nennenswerte Lithiummobilisierung (<4 %) durch die *sc*-CO_2-Umsetzung für beide Alumosilikate erreicht werden. Diese Ergebnisse und auch die umfangreichen Versuche zur CO_2-Laugung an Zinnwaldit widersprechen der veröffentlichten Patentliteratur von *Correia*,[41,95,96] wonach eine direkte Carbonatisierung (2 h, 200 °C, 100 bar, Flüssig:Fest-Verhältnis von 2:1) der Alumosilikate α-Spodumen und Lepidolith bereits Lithiumaufschlussraten von 70 % ermöglicht.[93]

Im Gegensatz dazu wurde durch die Kalzinierung des Spodumens (1.100 °C, 3 h) und des Lepidoliths (1.000 °C, 3 h) und der Direktcarbonatisierung nach Mahlen (d_{50} <20 µm) des Kalzinierungsproduktes eine deutlich höhere Lithiumausbringung erreicht. Unter den für Zinnwaldit optimierten Aufschlussbedingungen (3 h, 100 bar, 230 °C, Flüssig:Fest-Verhältnis 30:1) wurden bereits in einer einstufigen Laugung 59 % des im Lepidolith bzw. 64 % des im Spodumen enthaltenen Lithiums mobilisiert. Die höheren Aufschlussraten im Vergleich zum Zinnwaldit, insbesondere beim Spodumen, lassen sich durch den besseren Lithiumzugang aufgrund der mineralischen Zusammensetzung (keine eisenhaltigen Hämatit- und Magnetitphasen) begründen.[27]

Der *sc*-CO_2-Aufschluss ist auch für Spodumen und Lepidolith äußerst selektiv für Alkalimetallkationen, sodass eine zum Zinnwaldit vergleichbare Laugungslösung erhalten wurde. Daher ist die Aufarbeitung der filtrierten Laugungslösung, umfassend die elektrodialytische Konzentrierung und Lithiumcarbonatfällung, bei allen Mineralien identisch. Somit erlaubt der Verfahrensansatz der Direktcarbonatisierung die Anwendung eines einzigen Verfahrens auf alle industriell relevanten alumosilikatischen, lithiumhaltigen Minerale.[136]

Batterierückstände

Neben dem Einsatz der Direktcarbonatisierung zur Lithiumcarbonatgewinnung aus primären Rohstoffquellen zeigt sich auch ein weiteres Anwendungspotential in der Lithiumgewinnung aus Akkumulatorenrückständen. Derzeit eingesetzte Prozesse, wie der pyrolytische VAL'EAS-Prozess (Umicore, Brüssel, Belgien) oder die

Tieftemperaturzerlegung (TOXCO Inc., Anaheim, USA), zielen hauptsächlich auf die Rückgewinnung der werthaltigeren Metalle Kobalt und Nickel ab.[143] So werden beim VAL'EAS-Prozess die Batterien komplett eingeschmolzen. Aus der Schmelze werden anschließend in einem Raffinationsschritt Nickel, Kobalt und Stahl gewonnen. Lithium wird dabei nicht stofflich genutzt. Es verbleibt vollständig in der Schlacke, welche u. a. im Straßenbau eingesetzt wird.[144]

Werden die Akkumulatoren hingegen zerlegt und aufgearbeitet, reichert sich Lithium als Wertstoff in einer nichtmagnetischen Fraktion der Schicht- und Elektrolytmaterialien, auch als Schwarzmasse (engl. Black mass) bezeichnet, an. Sie enthält meist noch Kobalt und Kohlenstoff sowie weitere Nebenkomponenten. Die lithiumreiche Fraktion wird zumeist mittels Magnetscheidung, Wirbelstromsortierung und Klassierungen von den magnetischen und nichtmagnetischen Gehäuse-, Elektrodenwerkstoffen sowie den Separatoren getrennt.[145]

Prozesse zur Laugung der lithiumhaltigen Fraktion der Batterierückstände nutzen anorganische Säuren, wie Salz-, Schwefel-, Phosphor- oder Salpetersäure, Wasserstoffperoxid oder organische Säuren.[5,146,147] Da die Aufschlussvarianten keinerlei Selektivität aufweisen, werden aber sowohl Lithium als auch Kobalt in die flüssige Phase überführt. Zur Aufarbeitung der Aufschlusslösung wird zumeist Kobalt abgetrennt, die Lösung unter Basenbedarf neutralisiert und anschließend Lithium ausgefällt.[146,147]

Die eingesetzte Schwarzmasse, welche im Rahmen des Verbundprojektes „Hybride Lithiumgewinnung" der TU Bergakademie Freiberg gewonnen wurde, enthält 23,8 Gew.-% Co und 7,64 Gew.-% Li_2O. Bei Aufschlussversuchen mit 5 M HCl wurde bereits nach 60 min bei 100 °C und einem Flüssig:Fest-Verhältnis von 3:1 eine quantitative Lithiummobilisierung erreicht. Da auch Kobalt zu 98,8 % in die Flüssigphase überführt wurde, ist erwartungsgemäß beim HCl-Aufschluss keine Selektivität festzustellen und eine anschließende Lithium-Kobalt-Trennung erforderlich.

Die Direktcarbonatisierung (3 h, 100 bar, 230 °C, 18 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1) der zerkleinerten Schwarzmasse (d_{50} = 22 µm) lieferte im Gegensatz dazu nicht nur eine nahezu quantitative Lithiummobilisierung (>99 %), sondern auch wiederum eine äußerst hohe Selektivität für Alkalimetallkationen (Tabelle 19).

Tabelle 19. Zusammensetzung der Laugungslösung nach der Direktcarbonatisierung von Schwarzmasse (Reaktionsbedingungen: 3 h, 100 bar, 230 °C, 18 µm (d_{50}), Flüssig:Fest-Verhältnis 50:1).

	Co	Li	Al	Cu	Mn	Fe	Ni	Na	K
Gehalt [mg·L^{-1}]	7	704	2	<1	2	1	<1	54	82
Aufschlussrate [%]	<0,1	99,2	0,8	<0,1	2,4	<0,1	<0,1	-	-

Im Vergleich zu den lithiumhaltigen Alumosilikaten wurde sowohl bei der HCl-Laugung unter milderen Bedingungen als durch die CO_2-Laugung Lithium nahezu vollständig aufgeschlossen. Dies ist über die enthaltenen lithiumhaltigen Mineralphasen der Schwarzmasse, Lithiumaluminat ($LiAlO_2$), Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) und Lithiumcobaltoxid ($LiCoO_2$), erklärbar, welche ein besseres Reaktionsvermögen gegenüber verdünnten Säuren und selbst Wasser (24 h Rühren bei 20 °C führt zu 16 % Lithiummobilisierung) aufweisen.[79]

Die filtrierte, lithiumhydrogencarbonathaltige Aufschlusslösung wurde wiederum analog zum Zinnwalditkonzentrat elektrodialytisch konzentriert und anschließend Lithiumcarbonat durch Erhitzen ausgefällt (Abbildung 34). Vorteilhaft war selbst bei einem Flüssig:Fest-Verhältnis von 50:1 der deutlich höhere Lithiumgehalt von ca. 700 mg·L^{-1} Li in der Laugungslösung (vgl. Zinnwaldit max. 400 mg·L^{-1} Li), welcher einen positiven Effekt auf die Kosten (u. a. Energieverbrauch, Membranfläche) des Membranprozesses hat.

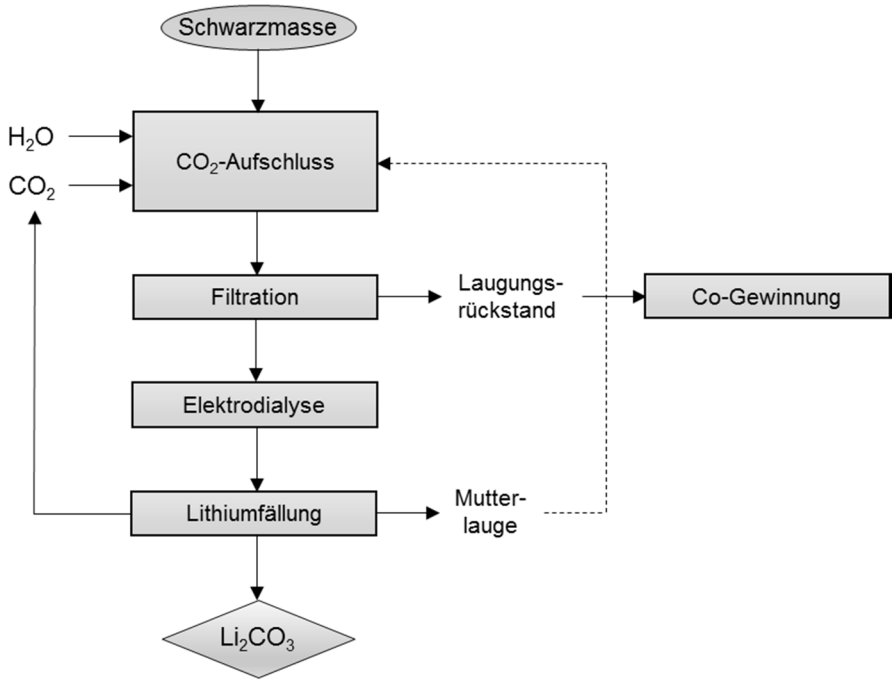

Abbildung 34. Verfahrensfließbild zur Lithiumcarbonatherstellung aus Schwarzmasse mittels CO_2-Aufschluss.[148]

Die Direktcarbonatisierung der Schwarzmasse kann der Kobaltgewinnung vorgeschaltet werden, da die Umsetzung einen lithiumfreien Rückstand liefert, der anschließend einer pyrometallurgischen Gewinnung von Kobalt unterworfen werden kann.[60]

Der Mehrwert ist hoch, da bislang u. a. beim VAL'EAS-Prozess allein am Standort Hoboken, Belgien, bei einer Recyclingkapazität von 7.000 $t \cdot a^{-1}$ (entspricht ca. 250 Mio. Handyakkumulatoren) der Lithiumanteil in der Schlacke verlorengeht.[144,149]

Für den erfolgreichen Einsatz des Direktcarbonatisierungsprozesses auf andere Schwarzmassen ist bei der Vielzahl an eingesetzten Akkumulatortypen mit verschiedensten Leitsalzen (teilweise auch fluoridhaltig wie, u. a. bei Lithiumhexafluorophosphat) und organischen Begleitstoffen der Einfluss auf die Zusammensetzung der Schwarzmasse und damit auch auf die anschließende Laugung genauer zu untersuchen. Gegebenenfalls muss die Schwarzmasse zunächst durch Waschschritte oder pyrometallurgisch vorbehandelt werden.

Beide Ansätze versprechen einen ökonomisch vielversprechenden Prozess. Für die Primärrohstoffe Spodumen und Lepidolith wird ein großer Kostenfaktor bei der Direktcarbonatisierung reduziert. Da der Lithiumgehalt im Zinnwaldit (~3,0 Gew.-% Li_2O) geringer im Vergleich zum Spodumen (~6,0 Gew.-% Li_2O) und zum Lepidolith (~4,5 Gew.-% Li_2O) ist, wird auch dementsprechend weniger Erzkonzentrat benötigt. Im Falle des Spodumens werden bei gleichen Gestehungskosten die Aufwendungen des für eine Tonne Lithiumcarbonat benötigten Erzkonzentrates somit um ca. 50 % gesenkt.

Bei den Sekundärrohstoffen ist das Potential noch größer, da die Lithiumgewinnung als zusätzlicher Prozessschritt bereits in das bestehende Recyclingverfahren integriert und damit durch die Lithiumcarbonatgewinnung ein erheblicher Mehrwert erreicht werden kann.

2.4 Elektrodialytische Herstellung von Lithiumhydroxid

Neben Lithiumcarbonat ist Lithiumhydroxid mit einem Marktanteil von 19 % die wichtigste Lithiumverbindung zur Kathodenfertigung von Lithiumionenakkumulatoren.[7] Der Bedarf betrug 2011 ca. 25.800 t und kann Vorhersagen zufolge bis zum Jahr 2020 auf ~99.300 t bei einem kontinuierlich steigenden Marktpreis anwachsen.[8,150] Allein Tesla Motors, Inc. (USA) wird ab 2020 voraussichtlich jährlich ~24.000 t $LiOH \cdot H_2O$ benötigen.[151]

Die Tatsache, dass Lithiumhydroxid als Monohydrat ein marktfähiges Produkt darstellt, führt zu einem geringeren Lithiumgehalt im Vergleich zu Lithiumcarbonat. Hinzu kommt noch ein höherer Marktpreis von ca. 9.200 USD·t^{-1} im Vergleich zu Lithiumcarbonat (7.200 USD·t^{-1}), was schlussendlich in einer höheren Wertschöpfung von ca. 17 USD·kg^{-1} Li resultiert (Tabelle 20).[9,150]

Tabelle 20. Ökonomischer Vergleich der Lithiumderivate $LiOH \cdot H_2O$ und Li_2CO_3.

	Einheit	$LiOH \cdot H_2O$	Li_2CO_3
Marktpreis	USD·t^{-1}	9.200	7.200
Molare Masse	g·mol^{-1}	41,96	73,89
Lithiumbedarf	kg·t^{-1} Produkt	165,4	187,9
Wertschöpfung	USD·kg^{-1} Li	55,6	38,3

Der ökonomische Vergleich und die möglichen Zukunftsperspektiven zeigen somit, dass Lithiumhydroxid eine interessante Alternativverbindung zum Lithiumcarbonat darstellt.

2.4.1 Einsatz von Membranverfahren zur Herstellung von Lithiumhydroxid

Der technisch bedeutendste Prozess zur Herstellung von Lithiumhydroxid ist die Umsetzung von Lithiumcarbonat mit Calciumhydroxid nach Gleichung (22).[152]

$$Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow 2\,LiOH \cdot H_2O + CaCO_3 \qquad (22)$$

Dieses Verfahren weist jedoch einige Nachteile auf. Zum einen ist Lithiumcarbonat bereits ein marktfähiges Produkt und zum anderen werden selbst bei stöchiometrischem Einsatz je Tonne Lithiumhydroxid-Monohydrat ($LiOH \cdot H_2O$) 883 kg Kalk benötigt sowie 1.193 kg Calciumcarbonat als Nebenprodukt gebildet.

Eine ökonomische Alternative stellen elektrolytische und elektrodialytische Verfahren dar. Dabei werden zunächst Lithiumhydroxidlösungen, ausgehend von Lithiumsalzlösungen, aus primären oder sekundären Rohstoffquellen gewonnen.[16,153,154] Die erhaltene Lithiumhydroxidlösung wird anschließend konzentriert z. B. mittels Vakuumeindampfung, und kristallisiertes $LiOH \cdot H_2O$ aufgrund der geringeren Löslichkeit von anderen Alkalihydroxiden mit technischer Reinheit abgetrennt.[69]

Bei der elektrolytischen Darstellung wird die Ausgangslösung aus lithiumhaltigen Salzseen zunächst auf einen Lithiumchloridgehalt von 15…30 Gew.-% konzentriert. Niedrige

Lithiumkonzentrationen wirken sich nachteilig auf die erzielbare Ausbeute aus. Anschließend erfolgt eine zweistufige Abtrennung von Verunreinigungen. Dabei werden zunächst durch eine pH-Werterhöhung auf pH = 10,5…11,0 schwerlösliche Hydroxide abgetrennt. Im zweiten Reinigungsschritt werden Calcium und Magnesium (<150 ppm) mittels Ionenaustauschverfahren abgetrennt, bevor in einer Dreikammermembranelektrolyse die Darstellung von Lithiumhydroxidlösung unter Bildung von Wasserstoff und Chlorgas als Nebenprodukte erfolgt.[154] In der Elektrolyse findet dabei die anodische Oxidation (23) und kathodische Reduktion (24) an den Elektroden unter Freisetzung von Protonen und Hydroxidionen sowie von Wasserstoff bzw. Sauerstoff statt.

$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \tag{23}$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^- \tag{24}$$

Beim elektrodialytischen Prozess wird eine lithiumsalzhaltige Lösung in eine lithiumhydroxidhaltige Base und die korrespondierende Säure aufgespalten. In Abbildung 35 ist die Funktionsweise am Beispiel einer lithiumsulfathaltigen Ausgangslösung schematisch dargestellt.[110]

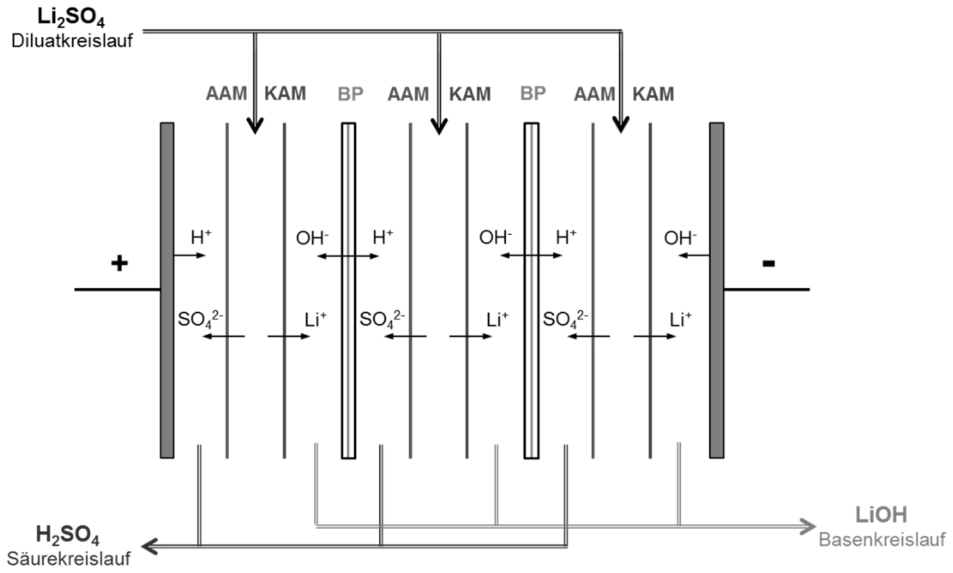

Abbildung 35. Funktionsweise der bipolaren Elektrodialyse zur Gewinnung von Lithiumhydroxid aus lithiumsulfathaltiger Lösung.

Im Vergleich zur Konzentrierung von Salzlösungen wird die Zweikammerelektrodialyse (siehe Abbildung 18, S. 46) durch eine zusätzliche Kammer (Dreikammerelektrodialyse) und eine sogenannte bipolare Membran (BP) erweitert.

Exkurs: Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM)

Das Kernstück einer EDBM ist die bipolare Membran, welche die direkte Wasserdissoziation ermöglicht. In Abbildung 36 wird der Aufbau und die Wirkungsweise einer bipolaren Membran gezeigt, welche aus einer miteinander laminierten Kationen- und Anionenaustauschermembran zusammengesetzt ist, wodurch eine bipolare Zone mit einer Dicke von ~10 nm ausgebildet wird.[155]

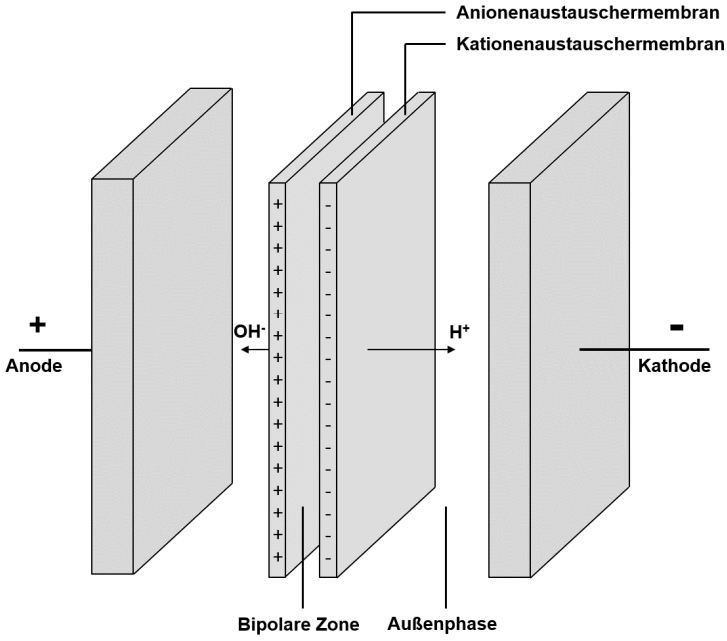

Abbildung 36. Schematischer Aufbau einer bipolaren Membran.

Der Effekt der Wasserdissoziation in der bipolaren Zone beruht auf der Triebkraft des elektrischen Feldes, wodurch zunächst alle enthaltenen Salzionen in die Außenphase transportiert werden. Nachdem die bipolare Zone frei von Salzionen ist, kann der weitere Transport von elektrischer Ladung nur durch die fortwährende Nachlieferung von Protonen und Hydroxidionen erfolgen, welche nach dem Dissoziationsgleichgewicht gebildet werden.[156]

Durch die direkte Wasserdissoziation bei der Verwendung von bipolaren Membranen ergibt sich im Vergleich zur Elektrolyse ein energetischer Vorteil, da nur die reversible Dissoziationsenergie von Wasser ($7{,}9 \cdot 10^4$ J·mol^{-1} H^+, OH^-) aufgebracht werden muss. Bei der Elektrolyse werden neben Protonen und Hydroxidionen auch immer Wasserstoff bzw. Sauerstoff gebildet. Mit der einhergehenden Überspannung durch die resultierende

Wasserstoff- bzw. Sauerstoffabscheidung an den Elektroden wird der Energiebedarf auf $1{,}99 \cdot 10^5$ J·mol^{-1} H^+, OH^- erhöht.[157]

Anwendungen der EDBM

Ein großes Einsatzgebiet der EDBM ist die Spaltung von fluoridischen, chloridischen, carbonatischen, sulfatischen und phosphatischen anorganischen Salzen, insbesondere Natriumchlorid in Salzsäure und Natronlauge.[158] Daneben dient die EDBM auch der Herstellung von organischen Säuren, wie Ameisensäure, Milchsäure, Zitronensäure, Propionsäure, Essigsäure, Salicylsäure und Aminosäuren.[159] Zudem wird für die EDBM auch die Lebensmittelindustrie als Anwendungsgebiet zur Unterdrückung der enzymatischen Bräunung in naturtrübem Apfelsaft oder zur Fällung von Sojaproteinen durch Protonenzufuhr am isoelektrischen Punkt vorgeschlagen.[160]

In den großtechnischen Maßstab wurden für die EDBM neben der Darstellung von Milchsäure und Aminosäuren auch die Gewinnung von Fluss- und Salpetersäure aus neutralisierten kaliumnitrit- und -fluoridhaltigen Rückstandslösungen skaliert, welche beim Beizen von Edelstahl anfallen.[108,155,159]

Im Jahr 2012 veröffentlichte Nemaska Lithium Inc., Kanada, ein Verfahren zur Gewinnung von Lithiumhydroxid-Monohydrat aus vorher mehrstufig gereinigter, lithiumsulfathaltiger Lösung mittels bipolarer Elektrodialyse.[16,69] Die Gründe, dass bislang keine weitere Skalierung zur großtechnischen Umsetzung des Elektrodialyseprozesses zur Lithiumhydroxidgewinnung durchgeführt wurde, ist in den hohen Reinheitsanforderungen geeigneter Ausgangslösungen zu finden und wird auch aus dem Verfahrenspatent von Nemaska Lithium deutlich.[16] In Tabelle 21 sind die Zusammensetzungen der Aufschlusslösung, welche dem schwefelsauren Aufschluss von β-Spodumen entstammt, und der gereinigten Ausgangslösung für die Salzspaltung aufgeführt.

Tabelle 21. Zusammensetzung der Aufschluss- und Ausgangslösung für die elektrodialytische Salzspaltung (Nemaska Lithium).[16]

	Gehalt [mg·L^{-1}]							
	Li	Na	K	Mg	Ca	Mn	Al	Fe
Aufschlusslösung	23.880	k. A.	k. A.	109	468	178	1737	985
Ausgangslösung Elektrodialyse	15.700	3.980	107	0,2	3,8	<0,04	<0,8	<0,2

Für eine elektrodialytisch prozessierbare Ausgangslösung werden insbesondere Magnesium, Mangan, Aluminium und Eisen bis in den [µg·L^{-1}]-Bereich abgetrennt. In Abbildung 37 sind die wesentlichen Verfahrensschritte zur Herstellung von Lithiumhydroxid mittels bipolarer Salzspaltung aus Spodumenkonzentrat dargestellt.[16,69]

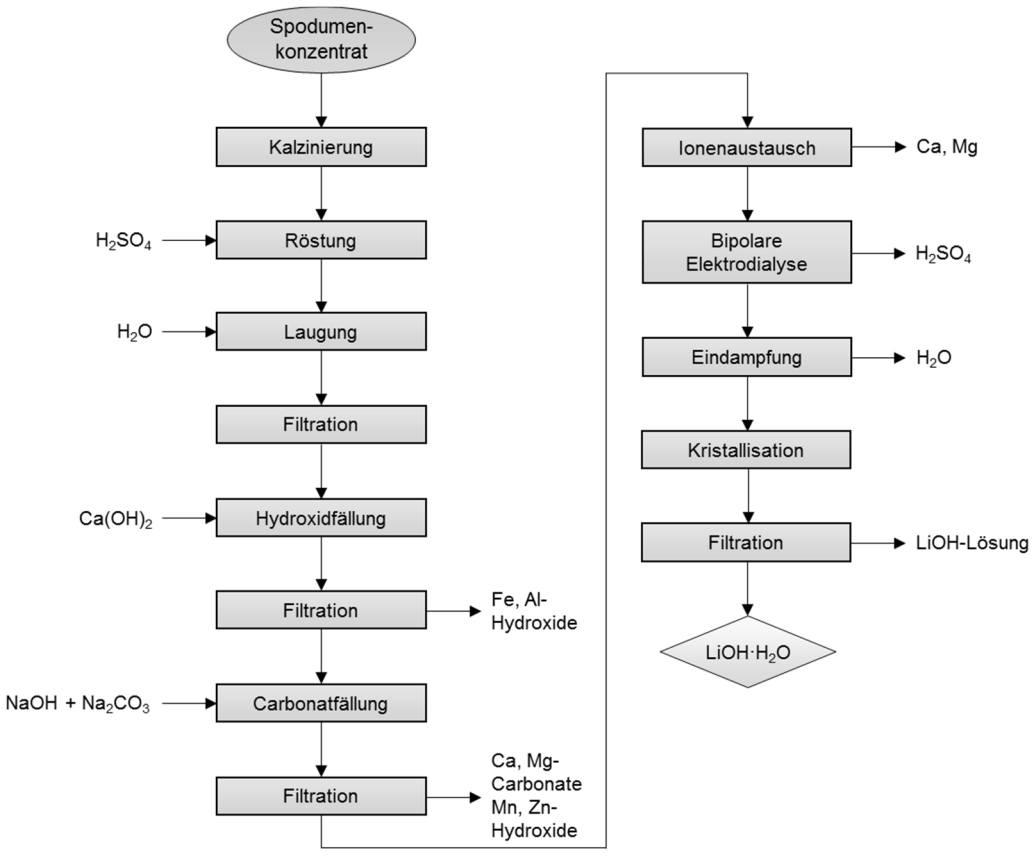

Abbildung 37. Prozess zur Gewinnung von LiOH·H_2O aus Spodumenkonzentrat (Nemaska Lithium)[16,69]

Für Aufschluss und Laugung wird zunächst das Spodumenverfahren (siehe Abbildung 7, S. 17) eingesetzt, bevor eine mehrstufige Aufreinigung durchgeführt wird. Im ersten Aufreinigungsschritt erfolgt unter Zugabe von Kalkmilch zur pH-Anhebung auf pH = 5,6 eine Ausfällung von Eisen- und Aluminiumhydroxid. Das Filtrat wird dem zweiten Reinigungsschritt zugeführt, wobei in einem dreistufigen Prozess zunächst der pH-Wert

durch Natriumhydroxidzugabe auf pH = 10 eingestellt und anschließend durch Zugabe von Soda schwerlösliche Carbonate ausgefällt werden. Anschließend erfolgt mittels Ionenaustauscher die weitere Aufreinigung um geeignete Ausgangslösungen nach Tabelle 21 für die bipolare Salzspaltung zu erhalten.

Die Gründe für die zwingend benötigten hochreinen Ausgangslösungen liegen in der geringen Löslichkeit vieler zwei- und dreiwertiger Metallhydroxide (siehe Anhang Tabelle 38, S. 162).[49] Bei unzureichender vorheriger Abtrennung treten durch Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen im lithiumhydroxidhaltigen Basenkreislauf Metallhydroxidausfällungen auf, welche in der Folge zu einer für die Membranen schädlichen Membranverblockung (Membranscaling) führen.[156,161]

Um Ausfällungen von Metallhydroxiden zu minimieren, gilt für zweiwertige Kationen in der Regel eine tolerierbare Obergrenze von ~1…5 $mg \cdot L^{-1}$, während Eisen(III)-hydroxid mit einem Löslichkeitsprodukt pK_L von 38,55 eine Sonderstellung einnimmt und daher unter 1 $mg \cdot L^{-1}$ Fe abgetrennt werden sollte.[108,155,162,163]

Das Potential der Membranprozesse zur Darstellung von Lithiumhydroxid-Monohydrat wird vor allem aus den operativen Kosten deutlich. Beim identischen Spodumenausgangsmaterial liegen die OPEX für die Herstellung von Lithiumhydroxid-Monohydrat trotz der aufwendigen Vorreinigungsprozesse bei 3.450 $C\$ \cdot t^{-1}$ (ca. 2.600 $USD \cdot t^{-1}$) und damit ~20 % unter denen zur Darstellung von Lithiumcarbonat (4.190 $C\$ \cdot t^{-1}$, ca. 3.100 $USD \cdot t^{-1}$).[5]

Aufgrund energetischer Vorteile bei der Wasserdissoziation sowie der prinzipiellen Möglichkeit zur Prozessierung von niedrig konzentrierten, lithiumsalzhaltigen Lösungen bei hohen Ausbeuten ist dem elektrodialytischen Prozess ein hohes Zukunftspotential zuzuschreiben. Zur Untersuchung des Prozesses und als Grundlage der Diskussion von Problemen und Herausforderungen der bipolaren Elektrodialyse wurden in der Folge zunächst analysenreine Lithiumsulfatausgangslösungen genauer betrachtet.

2.4.2 Bipolare elektrodialytische Prozessierung analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösungen

Durch die Verwendung von analysenreinen Lithiumsulfatlösungen (Spezifikationen siehe Anhang Tabelle 39, S. 162) galt es zunächst, die elektrodialytische Umsetzung zu betrachten sowie genauere Informationen zu Prozessparametern und dem Produkt aufzuklären. In

Abbildung 38 sind die Verläufe der einzelnen Kreisläufe einer elektrodialytischen Salzspaltung von analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösung mit fortschreitender Prozessdauer dargestellt.

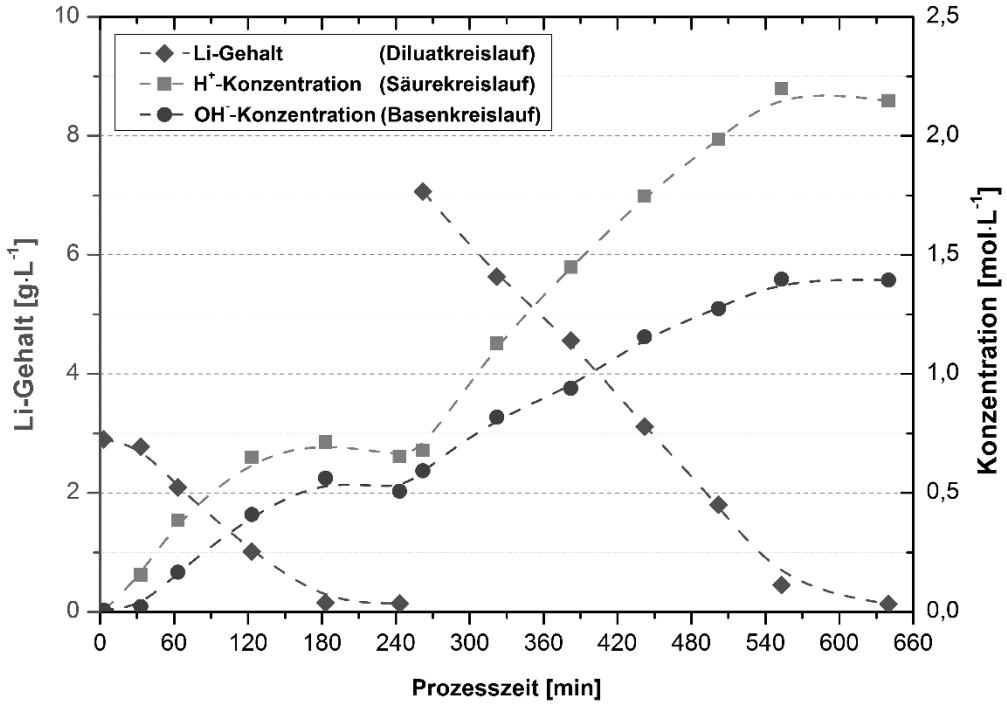

Abbildung 38. Darstellung der Lithiumgehalte des Diluatkreislaufes sowie Protonen- und Hydroxidkonzentrationen von Säure- und Basenkreislauf während der elektrodialytischen bipolaren Salzspaltung von analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösung.

Zur Untersuchung verschiedener Prozessparameter wurde im Modellversuch zunächst eine ~20 $g \cdot L^{-1}$ Lithiumsulfatlösung im Diluatkreislauf vorgelegt und nach der Entsalzung (~4 h Prozesslaufzeit) durch eine ~60 $g \cdot L^{-1}$ Lithiumsulfatlösung ersetzt. Während der Lithiumgehalt im Diluatkreislauf abnahm, konnte zeitgleich im Basenkreislauf eine Anreicherung von Lithiumhydroxid sowie die Bildung von Schwefelsäure im Säurekreislauf beobachtet werden.

Nach Eindampfung des lithiumhydroxidhaltigen Basenkreislaufes und anschließender Trocknung des gebildeten weißen Feststoffes bei 50 °C, wurde mittels XRD-Analyse Lithiumhydroxid nachgewiesen. Die Bildung des Monohydrates wurde außerdem durch eine TG-DTA-Analyse bestätigt. Der Wasseranteil betrug 40,7 % (Theorie $LiOH \cdot H_2O$ 42,9 %) und der Schmelzpunkt ca. 465 °C (Theorie LiOH 471 °C).[49] Mittels optischer Prüfung der Membranen nach dem Prozess konnten zudem Membranverblockungen durch Hydroxidausfällungen ausgeschlossen werden.

Im Folgenden wurden zunächst weitere essentielle Fragestellungen für den Einsatz im technischen Prozess am Beispiel der elektrodialytischen Salzspaltung zur Gewinnung von Lithiumhydroxid aufgeklärt.

Produktkonzentrationen

Bei der elektrodialytischen Umsetzung galt es zum einen, möglichst hohe Produktkonzentrationen, insbesondere von Lithiumhydroxid, zu erreichen, um den Energieaufwand bei der nachfolgenden Konzentrierung bis über die Sättigungskonzentration zu minimieren, und zum anderen, möglichst hohe Reinheiten von Säure (niedriger Lithiumgehalt) und Base (niedriger Sulfatgehalt) zu gewährleisten.

Die maximale Lithiumhydroxidkonzentration im Basenkreislauf ist durch die Löslichkeit von Lithiumhydroxid (128 $g \cdot L^{-1}$ LiOH, 20 °C bzw. ~224 $g \cdot L^{-1}$ $LiOH \cdot H_2O$) in Wasser vorgegeben.[86] Lithiumkonzentrationen im Bereich einer gesättigten Lösung (>5 $mol \cdot L^{-1}$ Li) werden technisch bisher nicht realisiert.

Die Gründe liegen in unerwünschten Transportprozessen, die neben der idealen Ionenmigration (siehe Abbildung 35, S. 86) ebenfalls auftreten. Diese Transportprozesse der bipolaren Elektrodialyse, welche einen negativen Einfluss auf Produktkonzentrationen und –reinheiten haben, werden als Hydroxid- und Protonenleckage (a) sowie Coionenleckage (b) bezeichnet und sind in Abbildung 39 schematisch dargestellt.[164]

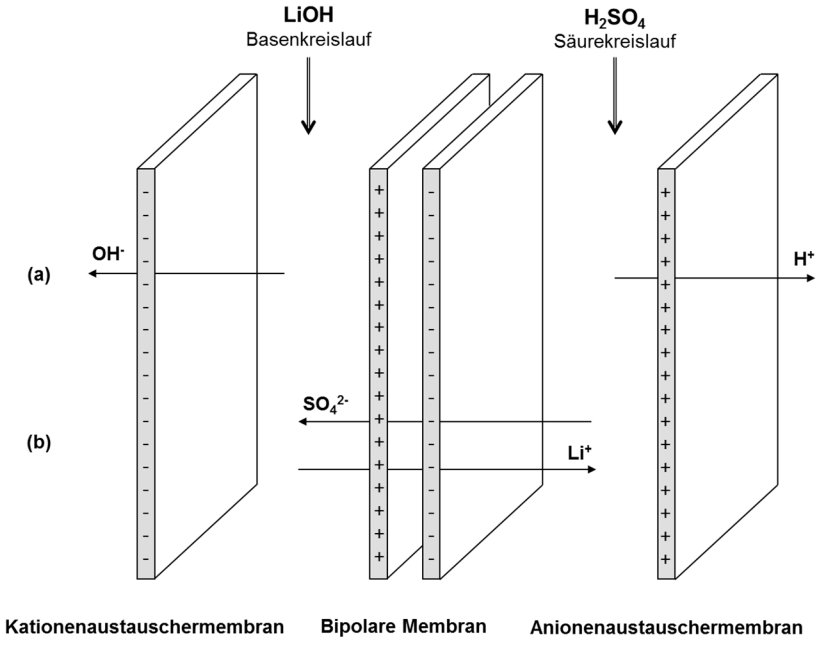

Abbildung 39. Unerwünschte Transportprozesse bei der bipolaren Elektrodialyse von lithiumsulfathaltiger Lösung, umfassend (a) Hydroxid- und Protonenleckage und (b) Coionenleckage.

Eine Hydroxidleckage ist in diesem Fall der Transport von Hydroxidionen aus dem lithiumhydroxidhaltigen Basenkreislauf in den angrenzenden Diluatkreislauf, während mit Protonenleckage der ungewollte Transport von Protonen über die Anionenaustauschermembran beschrieben wird. Als Resultat neutralisieren sich Hydroxidionen und Protonen im Diluatkreislauf, wodurch die in der bipolaren Zone zur Wasserdissoziation aufgebrachte Energie verloren geht und damit die Stromausbeute η_j, das Verhältnis von tatsächlich transportierter Ionenmenge zum theoretischen Wert, abnimmt.[110]
Die Stromausbeuten wurden aus der Ionenmigration bei konstanter Stromstärke zwischen Prozesszeit 30…180 min sowie 260…550 min berechnet. Der hierfür relevante Spannungs-Stromstärke-Verlauf des Versuches ist im Anhang, S. 162, Abbildung 65 dargestellt.
Die berechneten Stromausbeuten lagen zu Beginn bis Prozesszeit 180 min bei η_{Gesamt} >0,6. Mit steigendem Lithiumgehalt im Säure- und Basenkreislauf nahmen die Stromausbeuten kontinuierlich, insbesondere für den Säurekreislauf, ab (Prozesszeit 440…500 min, η_{H^+} = 0,47).
Verantwortlich für die abnehmenden Stromausbeuten mit steigender Konzentration sind die beschriebenen Leckagen, insbesondere die Protonenleckage über die Anionenaustauschermembran gilt dabei als der dominierende Effekt. Die Protonen weisen aufgrund die höchste Ionenbeweglichkeit u mit $36{,}23 \cdot 10^{-8}$ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ auf, wodurch die Rückhaltekraft der Anionenaustauschermembran mit zunehmender Protonenkonzentration stark abnimmt.[108]
In industriellen Anwendungen werden bei Säurekonzentrationen von 2,0 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4, Stromausbeuten von η_{H^+} ~0,5 erreicht, welche über 3,5 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 in den unwirtschaftlichen Bereich (η_{H^+} ≤0,3) absinken.[164]
Hydroxidionen haben zwar die höchste Ionenbeweglichkeit aller Anionen ($u = 20{,}64 \cdot 10^{-8}$ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$), allerdings ist diese im Vergleich zu Protonen ($u = 36{,}23 \cdot 10^{-8}$ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$) deutlich geringer. Dadurch lassen sich auch bei Konzentration im Bereich von 3,0…3,2 $mol \cdot L^{-1}$ $LiOH \cdot H_2O$, Stromausbeuten η_{OH^-} von 0,75…0,80 erreichen.[16]
Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Effekt, welcher hohen Produktkonzentrationen entgegenwirkt, ist der Transport von Hydrathüllen. In Abbildung 40 sind die zugehörigen Füllvolumina des Modellversuches von Säure- und Basenkreislauf mit zunehmender Prozessdauer dargestellt.

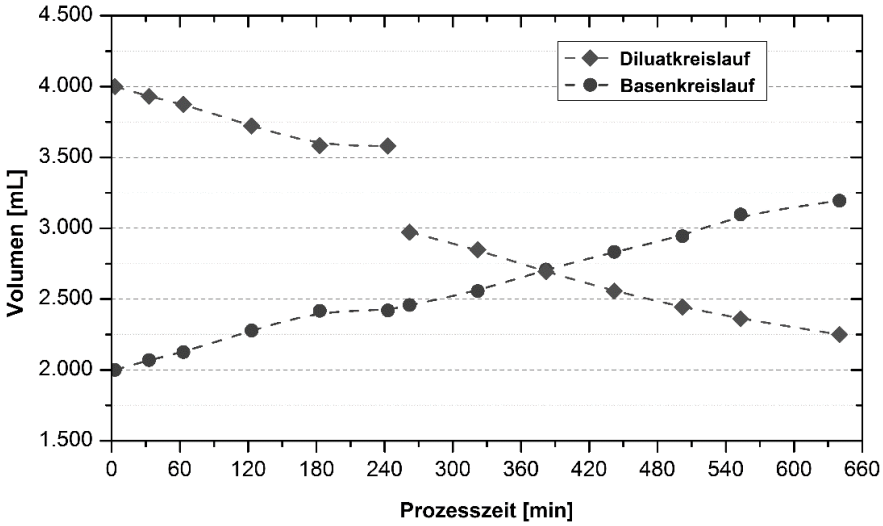

Abbildung 40. Darstellung der Volumenverläufe des Säure- und Basenkreislaufes während der elektrodialytischen bipolaren Salzspaltung von analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösung.

Während der elektrodialytischen Umsetzung war eine Volumenabnahme im Diluatkreislauf zu beobachten, während im Basenkreislauf eine Volumenzunahme um ~60 % auf 3.200 mL ermittelt wurde. Die Änderung des Volumens im Säurekreislauf war dagegen vernachlässigbar gering (<100 mL).

Ionen besitzen in wässriger Lösung immer eine Hydrathülle, welche je nach Ladung aus vier oder mehreren Wassermolekülen zusammengesetzt sein kann und durch die Migration mit dem Ion für eine unerwünschte Verdünnung der Produktströme, insbesondere des Basenkreislaufes, führt.[110]

Im gezeigten Beispiel von Lithiumsulfat wird dabei ein mittlerer Wassertransport vom Diluat- zum Basenkreislauf von ~12,2 mol $H_2O \cdot mol^{-1}$ Li berechnet, was über der Literaturangabe von ~8 mol $H_2O \cdot mol^{-1}$ Li liegt,[16] jedoch durch abweichende Prozessparameter, insbesondere teilweise signifikant geringere Konzentrationsbereiche und verschiedene Membrantypen erklärbar ist.[165] Im Abschnitt 2.5.5, S. 107, werden die Ursachen und Auswirkungen des Wassertransportes über Elektrodialysemembranen genauer erläutert.

Produktreinheiten

Neben der möglichst hohen Konzentration der Produktströme ist insbesondere auch die Reinheit des Säurekreislaufes (Verunreinigung mit Lithiumkationen) und Basenkreislaufes (Verunreinigung mit Sulfatanionen) ein entscheidendes Kriterium.

Die Reinheit der Produkte wird neben der Zusammensetzung der Ausgangslösung im Wesentlichen durch den zweiten unerwünschten Ionentransport aus Abbildung 39, S. 92, der sogenannten Coionenleckage (b) bestimmt. Durch die mit steigenden Konzentrationen abnehmende Permselektivität der An- und Kationenaustauschermembranen, aus welchen die bipolare Membran zusammengesetzt ist, erfolgt die zunehmende Migration von Anionen aus dem Säurekreislauf über die bipolare Membran in den Basenkreislauf. Damit nimmt mit steigender Konzentration die Verunreinigung der Lithiumhydroxidlösung mit Sulfationen zu. Eine Verunreinigung des Säurekreislaufes erfolgt ebenfalls über die bipolare Membran durch Migration von Lithiumkationen aus dem Basenkreislauf.

Nachfolgend sind die Gehalte der Verunreinigungen des Säure- und Basenkreislaufes durch Lithiumkationen, respektive Sulfatanionen (Abbildung 41, oben) und die daraus berechneten molaren Verhältnisse der Kreisläufe (Abbildung 41, unten) mit zunehmender Prozessdauer dargestellt.

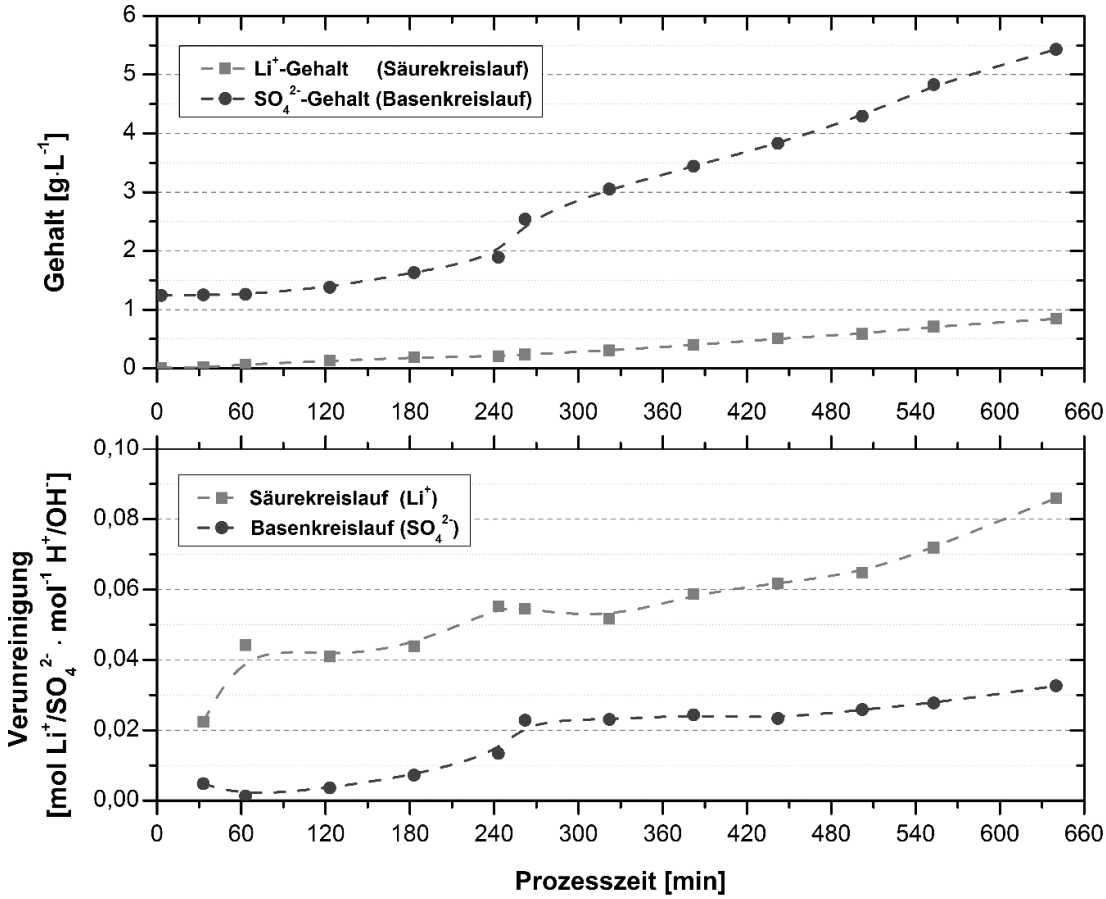

Abbildung 41. Darstellung der Lithiumgehalte im Säurekreislauf sowie Sulfatgehalte im Basenkreislauf (*oben*) und der molaren Verhältnisse von Verunreinigungen im Basen- (SO_4^{2-}) und Säurekreislauf (Li^+) (*unten*) während der elektrodialytischen bipolaren Salzspaltung von analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösung.

Mit zunehmender Prozessdauer war ein kontinuierlicher Anstieg von Lithiumkationen im Säurekreislauf und Sulfatanionen im Basenkreislauf zu beobachten. Dabei wurde für den Basenkreislauf eine Sulfatverunreinigung von ~0,02 mol SO_4^{2-}·mol^{-1} OH^- bei einer Konzentration von ~1,0 mol·L^{-1} OH^- (Prozesszeit 380 und 440 min) ermittelt. Für den Säurekreislauf lag das molare Verhältnis der Lithiumkationen bei ~0,05 mol Li^+·mol^{-1} H^+ (Konzentration ~1,0 mol·L^{-1} H^+, Prozesszeit 320 min) bzw. ~0,07 mol Li^+·mol^{-1} H^+ bei einer Konzentration von ~2,0 mol·L^{-1} H^+ (Prozesszeit 500 min). Die Produktreinheiten liegen im Bereich der Literaturangaben zur Salzspaltung von Natriumsulfat von <0,1 mol Na^+/SO_4^{2-}·mol^{-1} H^+/OH^- bei einer Säure- bzw. Basenkonzentration bis zu 2,0 mol·L^{-1}.[166]

Die abnehmende Selektivität der Austauschermembranen ist über das Donnan-Gleichgewicht erklärbar (siehe Exkurs: Grundlagen und Anwendungen der Elektrodialyse, S. 46). Mit zunehmender Konzentration nimmt das Donnan-Potential und infolgedessen auch das Rückhaltevermögen für das jeweilige Coion ab.[110]

Entsalzungsgrad

Durch eine bipolare elektrodialytische Entsalzung konnte im Modellversuch der Diluatkreislauf auf unter 1,1 g·L^{-1} Li_2SO_4 (<140 mg·L^{-1} Li) abgereichert werden (siehe Abbildung 38, S. 91), was bei einem Ausgangsgehalt von 7,4 g·L^{-1} Li unter Berücksichtigung der Volumenveränderung einem Umsatzgrad von ≥98,7 % entspricht.

Neben der Protonen- und Hydroxidkonzentration hat jedoch auch die sinkende Salzfracht im Diluatkreislauf einen entscheidenden Einfluss auf die erzielbare Stromausbeute. Konzentrationen von weniger als 200 mg·L^{-1} Li im Diluatkreislauf waren wirtschaftlich nicht darstellbar, da die Stromausbeuten am Ende des Prozesses stark absanken (η_{Gesamt} <0,05).

So wurde im Bereich der geringsten Lithiumgehalte im Diluatkreislauf (Prozesszeit 180…240 min, Li-Gehalt <150 mg·L^{-1}; 550…650 min, Li-Gehalt <450 mg·L^{-1}) sogar eine geringfügige Verringerung der Konzentration im Säure- und Basenkreislauf beobachtet. Die Gründe liegen im zunehmendem Konzentrationsgradienten zum Säure- und Basenkreislauf und der damit einhergehenden steigenden Protonen- und Hydroxidleckage sowie einer diffusiven Triebkraft, welche der erzwungenen Ionenmigration entgegenwirkt.[108] Dies führt bis zum vollständigen Einbruch der Stromausbeute (η_{Gesamt} = 0).

Hinzu kommt die fortwährende Verunreinigung der Kreisläufe durch die Coionenleckage. Aus Abbildung 41 wird ersichtlich, dass zwischen Prozessminute 180 und 240 die molare Lithiumverunreinigung im Säurekreislauf von 0,044 auf 0,055 mol $Li^+ \cdot mol^{-1}$ H^+ anstieg. Gleiches gilt für die Verunreinigung von Sulfatanionen im Basenkreislauf (0,007 auf 0,013 mol $Li^+ \cdot mol^{-1}$ H^+). Aus den erzielten Ergebnissen des Modellversuches ergibt sich für eine ökonomische bipolare Umsetzung mit einer Stromausbeute >0,5 ein minimaler Lithiumgehalt von ~1,0 $g \cdot L^{-1}$ Li.

Zusammenfassung der anfallenden Prozessströme

In Tabelle 22 sind die Zusammensetzungen der anfallenden Prozessströme bei einer ökonomischen Prozessfahrweise der bipolaren Elektrodialyse von Lithiumsulfat zusammengefasst.

Tabelle 22. Anfallende Prozessströme unter ökonomischer Prozessfahrweise der bipolaren elektrodialytischen Umsetzung von Lithiumsulfatlösung.

Kreislauf	Hauptkomponente	Li^+ [$mol \cdot L^{-1}$]	SO_4^{2-} [$mol \cdot L^{-1}$]
Diluat	Li_2SO_4	0,1…0,2	0,05…0,1
Säure	H_2SO_4	~0,01	0,5…1,0
Base	$LiOH \cdot H_2O$	1,6…1,8	<0,05

Während der Basenkreislauf mit einer Lithiumkonzentration von 1,6…1,8 $mol \cdot L^{-1}$ zur Gewinnung des Hauptproduktes Lithiumhydroxid-Monohydrat weiter konzentriert wird (siehe Abbildung 37, S. 89), kann der Diluatkreislauf (0,1…0,2 $mol \cdot L^{-1}$ Li) als Prozesswasser im Kreislauf geführt werden, z. B. beim Spodumenprozess als Laugungslösung.[16] Aufgrund der niedrigen Schwefelsäurekonzentration von ~1,0 $mol \cdot L^{-1}$ ist eine Konzentrierung und Vermarktung als technische Schwefelsäure nur in Ausnahmefällen wirtschaftlich interessant, beispielsweise bei einem hohen Zwangsanfall von Prozesswärme. Die Säure kann jedoch zur erneuten Laugung von Primär- oder Sekundärressourcen unter Beimischung von Frischsäure eingesetzt werden.

Verunreinigungen mehrwertiger Kationen

Aus den ersten Ergebnissen der elektrodialytischen Salzspaltung von analysenreinen, lithiumsulfathaltigen Lösungen zeigten sich bereits das Potential, aber auch die Herausforderungen des Prozesses. Der energetisch hocheffektiven direkten Wasserdissoziation in den bipolaren Membranen stehen die Hydroxid- und Protonenleckage sowie die Coionenleckage als limitierende Faktoren für die erreichbaren Konzentrationen und Reinheiten gegenüber. Während die Membranforschung immer weiter fortschreitet, um u. a. den Einfluss der Leckagen zu minimieren,[167] bleiben die Anforderungen an die Ausgangslösungen hinsichtlich der Maximalgehalte von mehrwertigen Kationen und dem damit verbundenen enormen Vorreinigungsaufwand bestehen.

In der Tat wurden bei lithiumsulfathaltigen Modelllösungen mit geringen Gehalten an Eisen(III)-sulfat (10 $mg \cdot L^{-1}$ Fe) bereits eine Stunde nach Beginn des Prozesses nicht nur eine gelbliche Verfärbung des Basenkreislaufes, sondern auch erste Anzeichen von Membranverblockungen durch ausgefallenes Eisen(III)-hydroxid beobachtet. Auch für Magnesiumsulfat wurden bei Konzentration von ~50 $mg \cdot L^{-1}$ Mg weiße Hydroxidablagerungen auf den Membranen sowie eine milchige Verfärbung des Basenkreislaufes festgestellt. Um eine hohe Prozessstabilität zu gewährleisten, bzw. auch die Anforderungen an die Reinheit der Ausgangslösungen zu reduzieren und damit Einsparungen bei den Vorreinigungsprozessen zu erzielen, wurden Methoden gesucht, welche es erlauben, durch eine Minimierung von Membranverblockungen höhere Gehalte an mehrwertigen Kationen zu tolerieren.

Ein erster Lösungsansatz stellte den Austausch der Standardkationenaustauschermembranen (SKAM) durch monoselektive Kationenaustauschermembranen (MKAM) dar, welche prinzipiell die Trennung einwertiger von mehrwertigen Kationen erlauben. Technisch finden diese Membranen neben der Rückgewinnung von Beizsäuren (siehe Abbildung 20, S. 49) auch bei der Speisesalzgewinnung aus Meerwasser Anwendung, wodurch Membranverblockungen insbesondere durch Calciumsulfatablagerungen minimiert werden.[110,168] Außerdem ist für die Lithiumseparation von höherwertigen Kationen, vor allem Magnesium, das Zweikammerverfahren unter Verwendung von monoselektiven Kationenaustauschermembranen bekannt.[169]

Das hohe, aber nicht quantitative Rückhaltevermögen für mehrwertige Kationen wird durch das Aufbringen einer dünnen Schicht positiv geladenem Anionenaustauscherharz auf eine

Standardkationenaustauschermembran erreicht. Mit steigender Ladung des Kations erhöhen sich die Wechselwirkungskräfte zwischen Kation und der Anionenaustauscherschicht, und die Migration durch die Membran wird zunehmend erschwert.[108,170]

Detaillierte Herstellerangaben zur Selektivität der Membranen für einwertige Kationen sind jedoch kaum verfügbar. In Literaturangaben werden für die kommerziell verfügbaren Kationenaustauschermembran Neosepta® CMS Transportraten für einwertige Kationen von 0,9 (Na^+, K^+) und 0,1 für zweiwertige Kationen (Ca^{2+}, Mg^{2+}) aufgeführt, was einer Membranalkaliselektivität von 90 % entspricht.[171]

Um die Reinheitsanforderungen an die Zusammensetzung der Ausgangslösungen, insbesondere bezüglich mehrwertiger Kationen wie Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+} oder Fe^{3+}, bei der bipolaren Elektrodialyse von lithiumhaltigen Salzlösungen zu definieren, ist ein Verständnis über die Membranalkaliselektivitäten von MKAM in verschiedenen Systemen erforderlich. Des Weiteren ist es hilfreich, eine auf den Membranalkaliselektivitäten beruhende möglichst praxisnahe Prozesssimulation aufzustellen, um die Verteilung von mehrwertigen Kationen während der elektrodialytischen Umsetzung zu bestimmen.

2.5 Simulation monoselektiver elektrodialytischer Prozesse

Um die Anforderungen an die benötigte Reinheit der Lithiumsalzlösung bei der Verwendung von monoselektiven Kationenaustauschermembranen im Vergleich zu Standardkationenaustauschermembranen zu bewerten, wurde eine Prozesssimulation auf Basis von experimentell bestimmten Membranalkaliselektivitäten entwickelt. Eine solche Simulation reduziert zudem auch zeitaufwendige und kostenintensive praktische Untersuchungen und liefert ein besseres Prozessverständnis.

In der Vergangenheit wurden bereits einige mathematische Modelle aufgestellt, welche die elektrodialytische Entsalzung von Brack- und Meerwasser[172] sowie die Eisen- bzw. Zinkentfernung aus Abwässern betrachten.[173]

Die Transportsimulierung in monoselektiven Membranen gilt als besonders komplex, da eine Vielzahl verschiedener Mechanismen zu beachten sind. Diese umfassen u. a. den konvektiven Ionentransport von Ziel- und Gegenion, die Coionenleckage, die gegengerichtete Ionendiffusion sowie die gerichtete und gegengerichtete Osmose. Die

Handhabbarkeit eines Simulationsansatzes, welcher alle Einflussfaktoren bedenken würde, gilt daher als unmöglich.[168]

Zudem müssten bei einem technischen Verfahren viele weitere Prozessparameter, wie u. a. die Membrantypen und den Membranzustand, Platzhaltereigenschaften mit verschiedenen resultierenden Strömungsverhalten, Konzentrationen der Kreisläufe und Stromdichten, berücksichtigt werden. Daher lag der Fokus auf einer anwendungsnahen Verfahrenssimulation, mit welcher es mit wenigen Prozessparametern möglich ist, die prinzipielle Eignung der Elektrodialyse für den vorgesehenen Verfahrensansatz festzustellen. Dabei sollte insbesondere die Trennung von ein- und mehrwertigen Kationen mittels monoselektiven Kationenaustauschermembranen untersucht werden.

2.5.1 Theoretische Grundlagen zur Simulation elektrodialytischer Prozesse

Unter Berücksichtigung, dass kommerziell verfügbare MKAM keine vollständige Selektivität für einwertige Kationen aufweisen, also immer auch mehrwertige Kationen über die Membran migrieren, ergibt sich mit zunehmender Prozesszeit für ein idealisiertes Zweikammerverfahren der in Abbildung 42 schematisch gezeigte Verlauf für die Zusammensetzungen von Diluat- und Konzentratkreislauf.

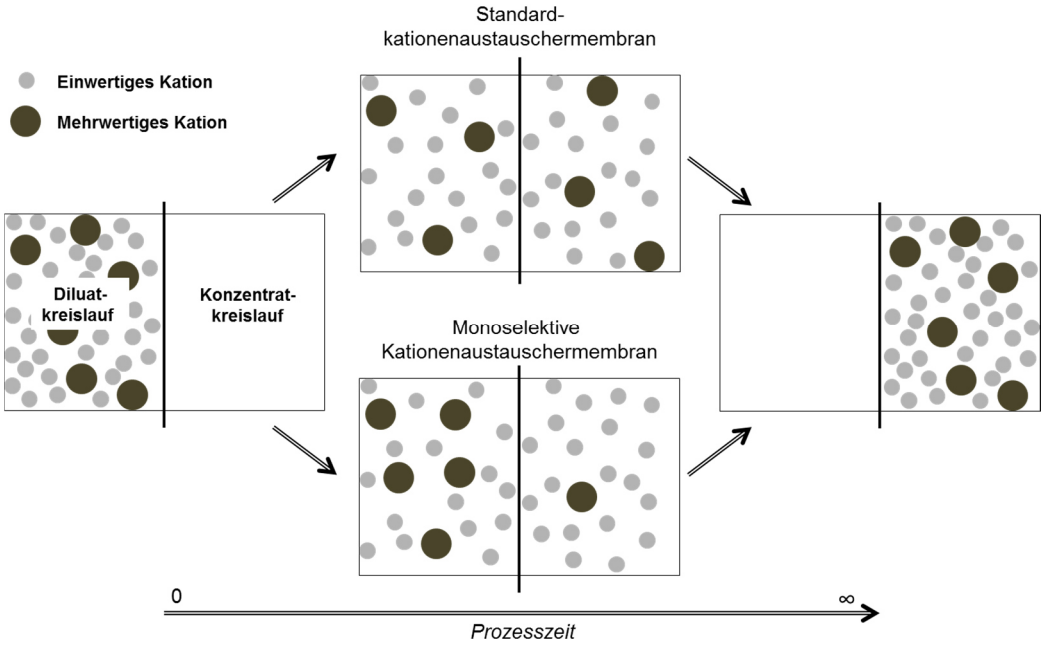

Abbildung 42. Theoretische Betrachtung des Einflusses verschiedener Kationenaustauschermembranen auf die Zusammensetzung von Diluat- und Konzentratkreislauf in Abhängigkeit von der Prozesszeit.

Zu Prozessbeginn befinden sich bei der idealen Elektrodialyse alle Kationen im Diluatkreislauf. Durch MKAM migrieren nach dem Anlegen des elektrischen Feldes bevorzugt einwertige Kationen. Da jedoch keine vollständige Selektivität vorliegt, werden auch im geringeren Maße mehrwertige Kationen über die Membran in den Konzentratkreislauf transportiert. Für die SKAM wird mit einer überwiegend gleichen Verteilung von ein- und mehrwertigen Kationen gerechnet. Bei einer unendlich langen Prozesszeit wird ein stationärer Zustand erreicht. Aufgrund der Membranselektivitäten werden im idealisierten Prozess alle Kationen unabhängig von der Ladung und dem eingesetzten Membrantyp in den Konzentratkreislauf migrieren.

2.5.2 Berechnungsgrundlagen zur Simulation elektrodialytischer Prozesse

Basierend auf dem idealisierten Prozessverlauf aus Abbildung 42 wurde eine Simulation aufgestellt, welche die Zusammensetzung von Diluat- und Konzentratkreislauf während der Umsetzung ermittelt. Die benötigten Prozessparameter umfassen die enthaltenen Ionen im Diluat und deren Gehalte, Volumina von Diluat- und Konzentratkreislauf zu Prozessbeginn sowie als entscheidenden Faktor die praktisch bestimmte Membranselektivität für einwertige Kationen (Membranalkaliselektivität p).

Die nachfolgenden Gleichungen (25) und (26) beschreiben die Simulation der Diluatzusammensetzung eines beliebigen Kations k mit der Wertigkeit e zu Prozessbeginn, während Gleichung (28) die Zusammensetzung des Diluatkreislaufes zum Prozesszeitpunkt w widerspiegelt. Das benötigte Inkrement q definiert nach Gleichung (27) die Gesamtanzahl an Simulationspunkten und berechnet sich aus der Gesamtstoffmenge aller enthaltenen Kationen im Diluat zu Prozessbeginn $\sum_{j=1}^{j} n_{Dil.,0,j}$ und der Schrittweite b, welche nach der Anzahl der Simulationspunkte eingestellt wird. Für verlässliche Kurvenverläufe ist eine Schrittweite b >100 zu bevorzugen.

$$x_{Dil.,0,k^{e+}} = \frac{n_{Dil.,0,k^{e+}}}{\sum_{j=1}^{j} n_{Dil.,0,j}} \tag{25}$$

$$n_{Dil.,1,k^{e+}} = n_{Dil.,0,k^{e+}} - \left(q \cdot x_{Dil.,0,k^{e+}} \cdot p_{k^{e+}} \cdot V_{Dil.,0}\right) \tag{26}$$

$$q = \frac{\sum_{j=1}^{j} n_{Dil.,0,j}}{b} \tag{27}$$

$$n_{Dil.,w,k^{e+}} = n_{Dil.,w-1,k^{e+}} - \left(q \cdot x_{Dil.,w-1,k^{e+}} \cdot p_{k^{e+}} \cdot V_{Dil.,0}\right) \quad (28)$$

Da in diesem idealisierten Zweikammerelektrodialyseprozess auf die Berücksichtigung unerwünschter Transportvorgänge, z. B. in den Elektrolytkreislauf oder ein Rücktransport über die Anionenaustauschermembran in den Diluatkreislauf, verzichtet wird, ergibt sich die Zusammensetzung des Konzentratkreislaufes aus der Stoffmengendifferenz des Diluatkreislaufes vom Prozessbeginn zum Zeitpunkt w nach Gleichung (29).

$$n_{Kon.,w,k^{e+}} = \left(n_{Dil.,0,k^{e+}} - n_{Dil.,w-1,k^{e+}}\right) \quad (29)$$

Während des Elektrodialyseprozesses kommt es infolge des Stofftransportes auch zu einer Volumen- bzw. daraus resultierender Konzentrationsänderung im Diluat- und Konzentratkreislauf.

Aus den Berechnungen wurden die theoretischen Verläufe der Diluat- und Konzentratzusammensetzungen ermittelt. Als ein Ergebnis der Simulation wird in Abbildung 43 für ein Zweikomponentensystem (z. B. einwertiges Kation Li^+, mehrwertiges Kation Fe^{2+}) der Gehalt der mehrwertigen Komponente in Abhängigkeit der Ausbeute des einwertigen Kations (k^+) sowie der Membranalkaliselektivitäten der Kationenaustauschermembran dargestellt.

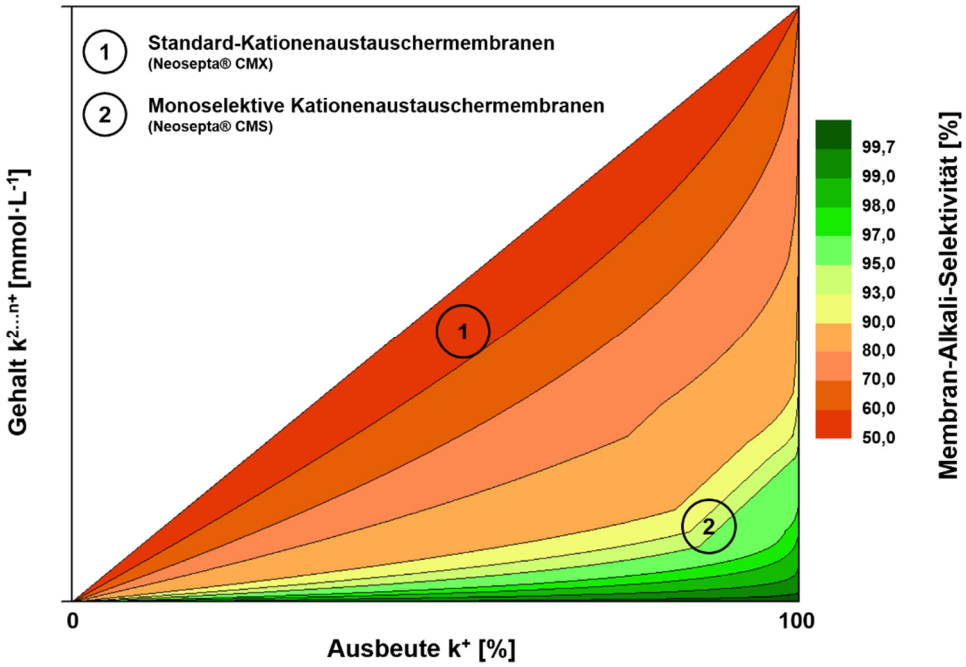

Abbildung 43. Theoretische Betrachtung des Einflusses verschiedener Membranalkaliselektivitäten auf die Zusammensetzung des Konzentratkreislaufes mit steigender Ausbeute der einwertigen Komponente k^+.

Der Bereich linearer Abhängigkeit zwischen der Ausbeute einer einwertigen und dem Gehalt der mehrwertigen Komponente ist auf die fehlende Selektivität der Kationenaustauschermembranen zurückzuführen und beschreibt damit das Verhalten der SKAM (u. a. Neosepta® CMX). Mit steigender Membranalkaliselektivität verringert sich der Gehalt des mehrwertigen Kations bei gleicher Ausbeute der einwertigen Komponente. Der zunehmende exponentielle Verlauf beschreibt damit die MKAM (u. a. Neosepta® CMS). Die Membranalkaliselektivität hat somit den entscheidenden Einfluss auf Elektrodialyseprozesse zur Trennung von ein- und mehrwertigen Kationen. Da Literatur- bzw. Herstellerangaben recht unpräzise sind, wurden praktische Untersuchungen zur Ermittlung der Membranalkaliselektivität durchgeführt.

2.5.3 Praktische Bestimmung der Membranalkaliselektivitäten

Zur praktischen Bestimmung der Selektivität von Kationenaustauschermembranen gegenüber einwertigen Kationen wurden Versuche in verschiedenen Zweikomponentensystemen durchgeführt und die jeweilige Membranalkaliselektivität p nach Gleichung (30) ermittelt.

$$p\,[\%] = 100 - \left(\frac{\frac{n_{Kon.,k^{n+}}}{x_{Dil.,k^{n+}}}}{\left(n_{Kon.,k^{+}} + n_{Kon.,k^{n+}}\right)} \right) \cdot 100 \tag{30}$$

In Zweikomponentensystemen, bestehend aus einwertigen Kationen (Li^+, Na^+, K^+) und Eisen(II), wurden Membranalkaliselektivitäten im Bereich von 87,6…89,9 % experimentell bestimmt (Abbildung 44).

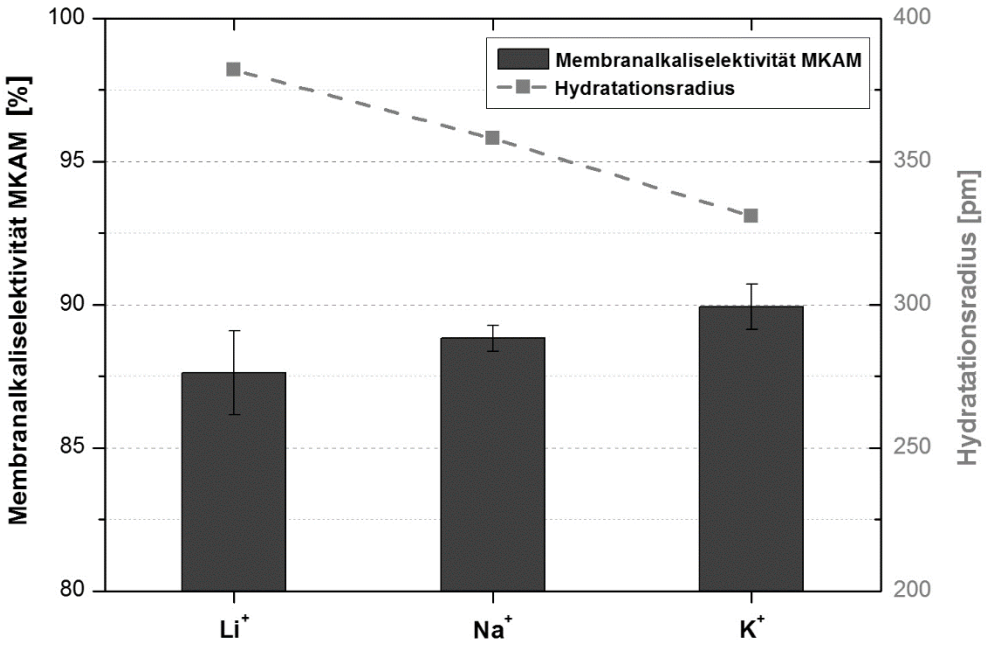

Abbildung 44. Membranalkaliselektivitäten für MKAM im Zweikomponentensystem k^+-Fe^{2+}.

Neben der Ladung als Hauptgrund für die Trennwirkung der MKAM, wird als zusätzlicher Einflussfaktor auch die Größe des Kations diskutiert.[171]

Die Größe der Ionen wurde im Zweikomponentensystem k^+-Fe^{2+} als geringer Einflussfaktor bestätigt (Abbildung 44). Entscheidender Ionenradius ist dabei jedoch nicht der Kationenradius (Li^+ 76 pm, Na^+ 102 pm, K^+ 138 pm), sondern der im wässrigen System ausschlaggebende sich invers verhaltende Hydratationsradius (Li^+ 382 pm, Na^+ 358 pm, K^+ 331 pm).[49,174]

Für das System Li^+-Fe^{2+} wurde eine Membranalkaliselektivität von 87,6 ± 1,5 % bestimmt, während für K^+-Fe^{2+}, also das einwertige Kation mit dem geringsten Hydratationsradius von 331 pm, 89,9 ± 0,8 % erhalten wurden. Der Anstieg der Membranalkaliselektivität mit abnehmendem Hydratationsradius ist über die sterische Hinderung zu begründen, da mit zunehmender Kationengröße der Ionentransport über die Membran erschwert wird.[171]

Dass die Kationengröße nur einen schwachen Nebeneffekt darstellt, zeigt sich im Einfluss der Ladung des Kations im System Li^+-$k^{1...4+}$. In Abbildung 45 ist für verschiedene Systeme die Abhängigkeit der Kationenladung von der Membranselektivität gegenüber Lithium dargestellt.

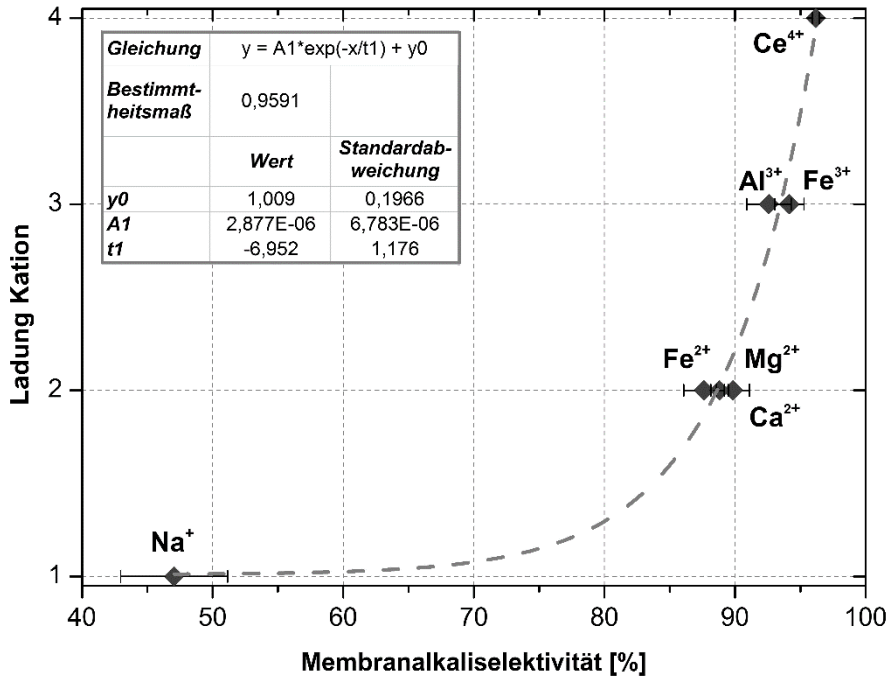

Abbildung 45. Einfluss der Kationenladung auf die Membranalkaliselektivitäten für MKAM im Zweikomponentensystem Li^+-$k^{1...4+}$.

Mit steigender Ladung des Cokations wurde ein Anstieg der Membranalkaliselektivität beobachtet, welcher sich über eine Exponentialfunktion mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0{,}959$ ausdrücken lässt. Dabei lagen die Membranalkaliselektivitäten für die wichtigsten Systeme mit trivalenten Kationen (Li^+-k^{3+}) um 93 % und für bivalente Kationen (Li^+-k^{2+}) im Bereich von 87…90 %, während wie erwartet zwischen einwertigen Kationen (Li^+-Na^+) keine spezifische Selektivität einer Komponente festgestellt wurde.

Bei gleicher Ladung wurde erneut der additive Einfluss der Ionengröße ersichtlich. So stieg die Membranalkaliselektivität für trivalente Kationen (Li^+-k^{3+}) von Al^{3+} (475 pm) zu Fe^{3+} (457 pm) mit sinkendem Hydratationsradius leicht an.[174] Der Größeneffekt erklärt auch die geringfügig geringere Selektivität von Li^+ im Vergleich zu Na^+ im System der beiden einwertigen Alkalimetallkationen.

Wie bereits beschrieben, gibt es eine Vielzahl von Faktoren. welche einen signifikanten Einfluss auf die Transporteigenschaften in MKAM und damit auch auf die Membranalkaliselektivität des jeweiligen Systems besitzen.[168] Die zusätzlichen Prozesseinflussfaktoren lassen sich u. a. auf die verschiedenen Membranhersteller (u. a. Asahi Glass Co. Ltd., Chiyoda, Japan; Fumatech GmbH, Bietigheim-Bissingen, Deutschland) mit diversen Membrantypen, sowie dem jeweiligen Zustand der Membranen

(u. a. Membranalterung und mechanische Beschädigungen) zurückführen. Daher werden die ermittelten Membranalkaliselektivitäten nicht in allen Fällen auf bestehende Elektrodialyseverfahren übertragbar sein und müssen erneut bestimmt werden.

Die grundsätzliche exponentielle Abhängigkeit der Membranalkaliselektivität von der Ladung bleibt beim Einsatz kommerzieller Membranen jedoch bestehen, da die Membranselektivität von industriell relevanten MKAM bisher stets auf dem Aufbringen einer dünnen Schicht positiv geladenen Anionenaustauscherharzes auf eine Standardkationenaustauschermembran beruht.

2.5.4 Praktische Verifizierung der Simulation

Aus den experimentell ermittelten Membranalkaliselektivitäten lässt sich nach den Berechnungen aus den Gleichungen (25) bis (29) der simulierte Verlauf der Zusammensetzung des Konzentratkreislaufes ermitteln. In Abbildung 46 wird zur Überprüfung der Simulation des Systems Li^+-Fe^{2+} der Eisengehalt im Konzentratkreislauf in Abhängigkeit der Lithiumausbeute für SKAM mit einer bestimmten experimentell Membranalkaliselektivität von 59,2 ± 1,8 % und für MKAM mit 87,6 ± 1,5 % dargestellt.

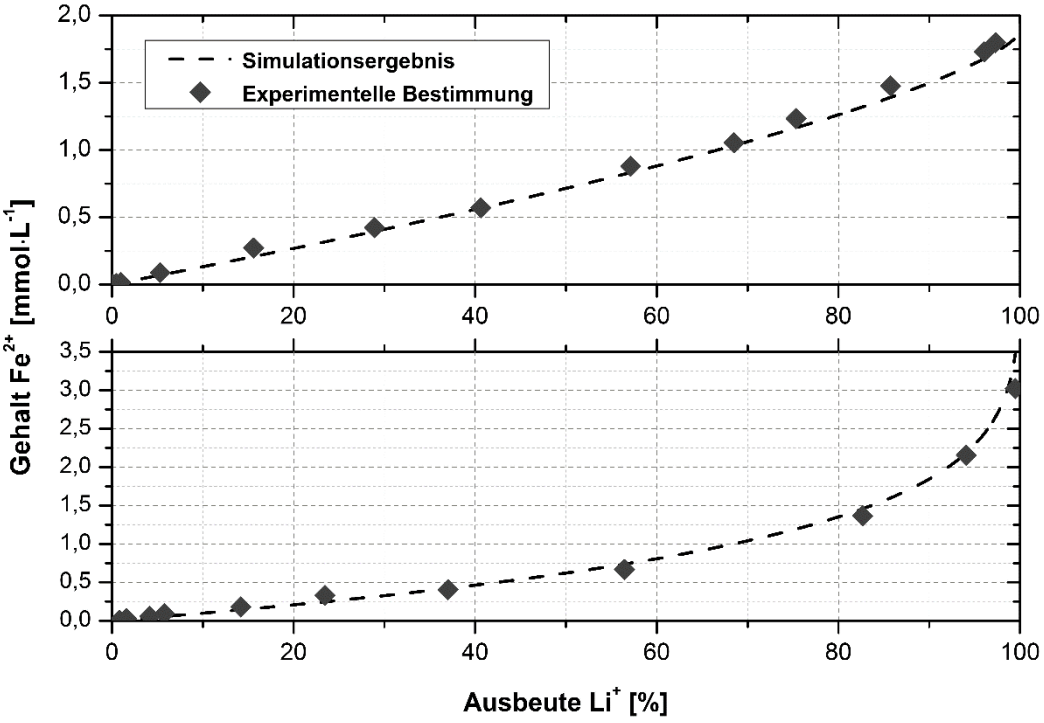

Abbildung 46. Praktische Überprüfung der Simulationsergebnisse für das Zweikomponentensystem Li^+-Fe^{2+} unter Verwendung von SKAM (*oben*) und MKAM (*unten*).

Die Simulationsergebnisse wurden durch die experimentelle Überprüfung sowohl für SKAM als auch für MKAM über den gesamten Prozessverlauf bis zu Lithiumausbeuten >95 % bestätigt. Der Simulationsansatz stellt damit eine zuverlässige Möglichkeit dar, mit wenigen prozesstechnischen Parametern die Konzentrationsverläufe eines elektrodialytischen Zweikomponentensystems zu prognostizieren. Für technische Anwendungen mit niedrigen Diluatkonzentrationen (<0,1 mol·L^{-1}) ist die Simulation somit bestens geeignet. Bei höheren Ausgangsgehalten steigt der Einfluss des beschriebenen Wassertransportes über die Membran als Einflussfaktor signifikant an und kann folglich nicht weiter vernachlässigt werden.

2.5.5 Berücksichtigung des Wassertransportes hydratisierter Ionen

Mit steigender Ionenfracht steigt auch der Einfluss am meist unerwünschten Wassertransport vom Diluat- zum Konzentratkreislauf, welcher zu einer Volumenabnahme im Diluat und damit einhergehend einer Verdünnung der Ionengehalte im Konzentrat führt.

Dieser Wassertransport hat mit steigender Konzentration nicht nur Einfluss auf die Volumina, sondern auch auf die Stromausbeute des Prozesses, wodurch insbesondere ab Diluatkonzentrationen >0,1 mol·L^{-1} der Wassertransport berücksichtigt werden sollte.[108]

Die transportierte Wassermenge ist dabei hauptsächlich abhängig von der Elektroosmose, da der Wassertransport durch rein osmotische und konvektive Effekte vernachlässigbar ist.[108] Der elektroosmotische Gesamteinfluss setzt sich additiv aus der mit dem Ion überführten Hydrathülle sowie einer viskosen Strömung in der gequollenen, ionenselektiven Membran, dem elektroosmotischen Fluss, zusammen. Da ionenselektive Membranen in der Regel nur Gegenionen migrieren lassen, entsteht eine einseitig gerichtete Strömung in der Membran, welcher zu einer Volumenabnahme des Diluatkreislaufes führt.[162]

Der elektroosmotische Wassertransport wurde über die Transportzahl N durch die Gleichungen (31) und (32) in der Simulation berücksichtigt.

$$V_{Kon.,w} = V_{Kon.,0} + \left(V_{Dil.,0} - V_{Dil.,w}\right) \tag{31}$$

$$V_{Dil.,w} = V_{Dil.,0} - \sum_{j=1}^{j} \left(n_{Kon.,w-1,j} \cdot \frac{N}{x}\right) \tag{32}$$

Ziel war es, den Wassertransport als linearisiertes Gleichungssystem in die Simulation aufzunehmen und somit für technisch relevante Salze den Wassertransport mit ausreichender Genauigkeit zu berücksichtigen. Für den Wassertransport über die Hydrathülle wurden die für Kationen und Anionen in der Literatur aufgeführten Hydratationszahlen aus Abbildung 47 verwendet.[175]

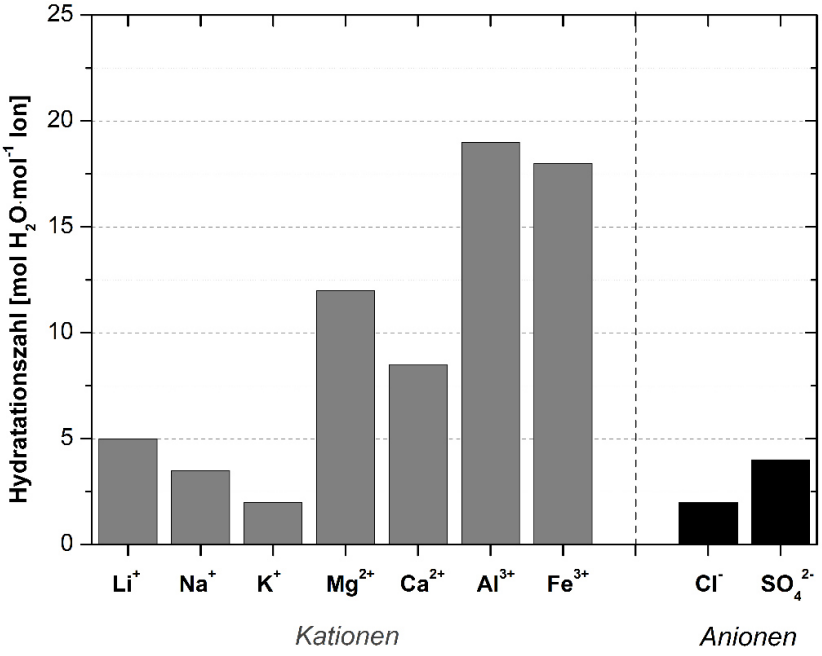

Abbildung 47. Zusammenfassung der Hydratationszahlen verschiedener Kationen und Anionen.[175]

Dass eine Berücksichtigung der Hydratationszahlen H für eine Simulation elektrodialytischer Prozesse zwingend notwendig ist, wird insbesondere bei den zwei- und dreiwertigen Kationen deutlich, bei welchen 1 mol hydratisiertes Kation mit bis zu 19 mol Wasser (Al^{3+}) umgeben ist. Die Hydratationszahlen von Ionen sind von der jeweiligen Ladung und der Ionengröße abhängig. Mit steigender Ladung erhöht sich die Hydratationszahl, während eine Abnahme des Hydratationsradius zu einer Verkleinerung der Hydrathülle und damit zu einer geringeren Hydratationszahl führt.[174,175]

Auf Grundlage der Abhängigkeiten wurde ein Linearitätsfaktor a in Abhängigkeit des Kationen- (r_X) bzw. Anionenhydratationsradius (r_Y) und der Kationen- (e) bzw. Anionenladung (f) nach Gleichung (33) eingeführt, welcher der Beschreibung der Hydratationszahlen von Salzen dient.

$$a = \left[\left(\frac{e}{r_X}\right) \cdot j\right]^2 + \left(\frac{f}{r_Y}\right) \cdot i \tag{33}$$

Basierend auf den Literaturwerten der Hydratationszahlen von Ionen erfolgt die Berechnung der Hydratationszahlen von Salzen ($H_{x\cdot j\ y\cdot i}$) über die Addition enthaltener Ionen. So ergibt sich z. B. für Lithiumsulfat eine Hydratationszahl von 14 mol $H_2O \cdot mol^{-1}$ Li_2SO_4 und nach Gleichung (33) ein Linearitätsfaktor a von 0,0053.[174,175] Eine Zusammenstellung der berechneten Hydratationszahlen verschiedener Salze befindet sich im Anhang in Tabelle 40, S. 163. In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der berechneten Literaturhydratationszahlen und der experimentell bestimmten Transportzahlen in Abhängigkeit vom jeweiligen Linearitätsfaktor dargestellt.

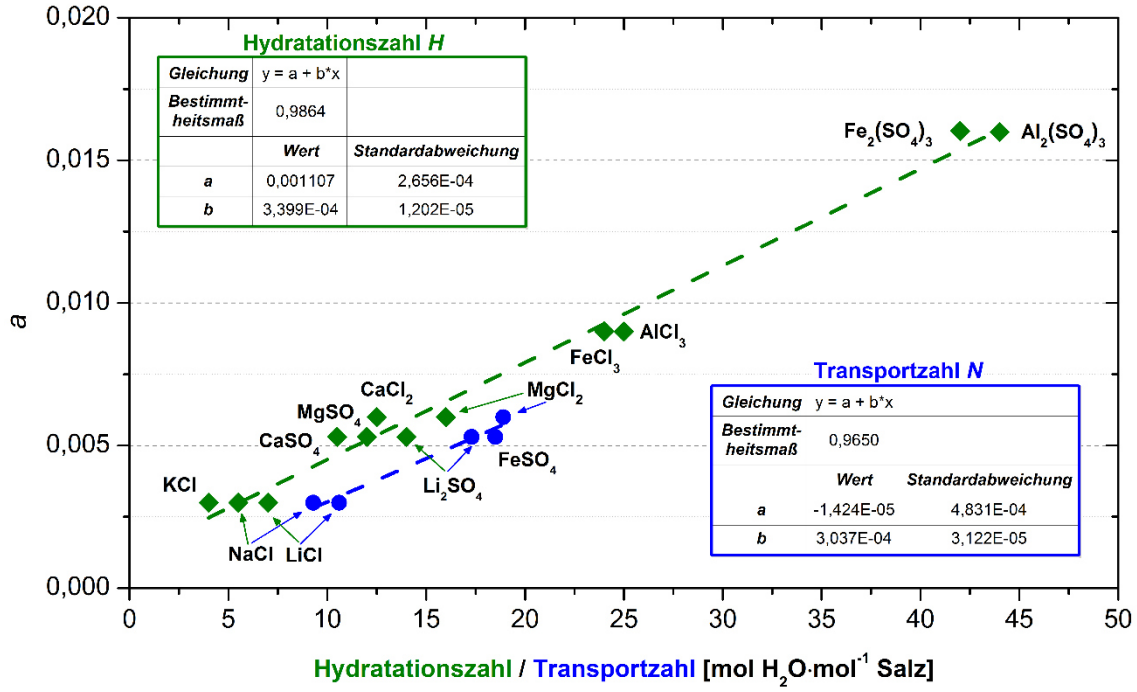

Abbildung 48. Abhängigkeit der theoretischen Hydratationszahlen und experimentell ermittelten Transportzahlen verschiedener Salze im gleichen Konzentrationsbereich in Abhängigkeit vom Linearitätsfaktor *a*.

Der eingeführte Linearitätsfaktor beschreibt die Literaturhydratationszahlen von Salzen mit ein- bis dreiwertigen Kationen, insbesondere in Anwendung auf technische Prozesse mit ausreichender Genauigkeit ($R^2 = 0{,}986$).

Aus den experimentell bestimmten Transportzahlen wurde ersichtlich, dass der kombinierte Wassertransport über der reinen Hydratationszahl liegt und somit der elektroosmotische Fluss (EOF) einen additiven Einfluss zum Wassertransport über die Hydrathüllen darstellt. Bei Betrachtung der in Abbildung 48 aufgeführten Salzlösungen im gleichen Ausgangskonzentrationsbereich der Diluatlösung ($0{,}7 \pm 0{,}1$ mol·L^{-1}) und der Zielkonzentration zur Bestimmung der Transportzahl ($0{,}5 \pm 0{,}1$ mol·L^{-1}) lässt sich über den

Linearitätsfaktor a auch der kombinierte Wassertransport (R^2 = 0,965) von Salzen mit ein- und zweiwertiger Kationen wiedergeben.

Allerdings fiel auf, dass eine Veränderung des Konzentrationsbereiches zur Bestimmung der Transportzahlen einen signifikanten Einfluss auf den Wassertransport bewirkte. So betrug die mittlere experimentell bestimmte Transportzahl für Lithiumchlorid im Bereich von 0,74…0,43 mol·L^{-1} 10,6 mol H_2O·mol^{-1} LiCl, stieg zwischen 0,74…0,26 mol·L^{-1} auf 11,9 und weiter auf 12,7 mol H_2O·mol^{-1} LiCl (0,74…0,08 mol·L^{-1}) an. Diesen Anstieg der Transportzahlen mit sinkender Konzentration, welcher bei allen eingesetzten Salzen beobachtet wurde (siehe Anhang Tabelle 41, S. 163 und Tabelle 42, S. 164) ist über die mathematischen Zusammenhänge des EOF erklärbar.[176] Der EOF v_{EOF} lässt sich über die Feldstärke E, dem Zetapotential ζ, der Dielektrizitätskonstante des Salzes ε und der Viskosität η über Gleichung (34) beschreiben.

$$v_{EOF} = -\frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\eta} \cdot E \tag{34}$$

Die mathematische Beschreibung des Zetapotentials erfolgt üblicherweise über das Modell des Plattenkondensators über die Ladungsdichte an der Wandoberfläche ω, dem Debye-Hückel-Parameter P_{DH} und der Dielektrizitätskonstante des Salzes ε nach Gleichung (35).

$$\zeta = \frac{\omega}{P_{DH}} \cdot \varepsilon \tag{35}$$

Der Debye-Hückel-Parameter berechnet sich dabei nach Gleichung (36) aus der Faraday-Konstante F, der Dielektrizitätskonstante des Salzes ε und des Vakuums ε_o, der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T sowie der Ionenstärke u. Die Ionenstärke wird dabei über die Konzentration c und Ladungszahl z der einzelnen Bestandteile nach Gleichung (37) beschrieben.

$$P_{DH} = \sqrt{\frac{2000 \cdot F^2}{\varepsilon_o \cdot \varepsilon \cdot R \cdot T} \cdot \sqrt{u}} \tag{36}$$

$$u = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{j} c \cdot z^2 \tag{37}$$

Aus den Gleichungen (34) bis (37) lassen sich eine Vielzahl von Parametern ableiten, welche allesamt einen Einfluss auf den EOF bewirken. Dazu zählen (i) die elektrische Feldstärke, (ii) der pH-Wert der Salzlösung, (iii) die Viskosität, (iv) die Umgebungstemperatur, (v) die

Ladungszahl und (vi) die Konzentration der Salzlösung. Die Ionenstärke geht dabei umgekehrt proportional zur vierten Wurzel in das Zetapotential und damit in den EOF ein, was bei sinkender Salzkonzentration zur beschriebenen Zunahme des Wassertransportes führt. Hinzu kommt, dass verschiedene Membrantypen ebenfalls einen Einfluss auf den EOF haben.[165]

Eine Berücksichtigung der Gesamtzahl der Einflussfaktoren erfordert eine immense Aufweitung der Simulation, da eine Vielzahl an zusätzlichen Prozessparametern erforderlich sind. Für die Simulation wurden daher lediglich die in der Literatur aufgeführten Hydratationszahlen aus Abbildung 47 zur Beschreibung des Wassertransportes, ohne Berücksichtigung des komplexen additiven Einflusses des EOF, herangezogen.[174,175] Dass diese Datenbasis im Hinblick auf die Anwendung in technischen Prozessen eine ausreichende Genauigkeit bietet, zeigt sich am Beispiel der elektrodialytischen Prozessierung von mit Eisen(II)-verunreinigter Lithiumsulfatlösung. In Abbildung 49 sind die berechneten Simulationsergebnisse der Lithiumausbeute in Abhängigkeit vom Eisengehalt sowie den Einflüssen der verschiedenen Betrachtungsweisen des Wassertransportes dargestellt.

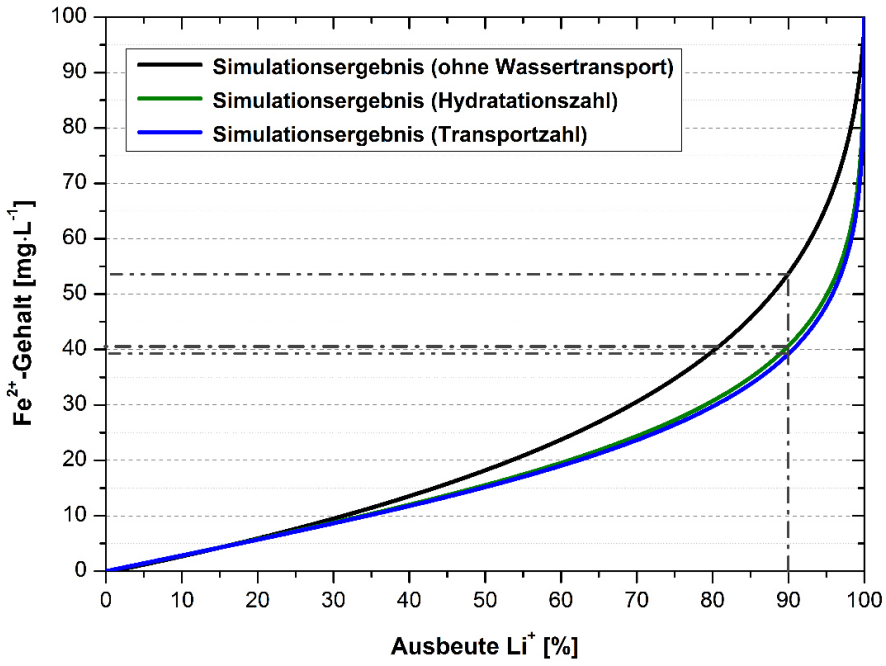

Abbildung 49. Einfluss des Simulationsergebnisses ohne Berücksichtigung des Wassertransportes, unter Berücksichtigung der Literaturhydratationszahlen ($Li_2SO_4 = 14$; $FeSO_4 = 15$) sowie experimentell bestimmter Transportzahlen ($Li_2SO_4 = 17{,}3$; $FeSO_4 = 18{,}5$) für eine 0,7 M Li_2SO_4-Lösung mit 50 mg·L^{-1} Fe-Verunreinigung und einem Volumenverhältnis von Diluat:Konzentrat von 2 L:1 L.

Für das sulfatische Li^+-Fe^{2+} System mit einer bestimmten Membranalkaliselektivität von 87,6 ± 1,5 % (siehe Abbildung 44, S. 104) wird ohne Berücksichtigung des Wassertransportes ein Verlauf erhalten, welcher zwar bis zu einer Lithiumausbeute von ~20 % von den Simulationsergebnissen unter Berücksichtigung des Wassertransportes nicht signifikant abweicht, jedoch bei höheren Ausbeuten zu deutlich größeren Eisengehalten im Konzentratkreislauf führt. So wird z. B. für eine Lithiumausbeute von 90 % ein Eisengehalt von ~54 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} ermittelt.

Unter Berücksichtigung der theoretischen Hydratationszahlen (siehe Anhang Tabelle 40, S. 163) für Lithiumsulfat von 14 mol $H_2O \cdot mol^{-1}$ Li_2SO_4 und Eisen(II)-sulfat von 15 mol $H_2O \cdot mol^{-1}$ $FeSO_4$ wird ein flacherer Kurvenverlauf erhalten. Aufgrund des Wassertransportes vom Diluat- in den Konzentratkreislauf steigt bei einer Lithiumausbeute von 90 % das Volumen von 1,0 L auf ~1,3 L an. Durch den Verdünnungseffekt beträgt der Eisengehalt nur ~41 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} und liegt damit aus prozesstechnischer Sicht signifikant unterhalb des Wertes ohne Einfluss des Wassertransportes (~54 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+}). Unter Berücksichtigung der praktisch bestimmten Transportzahlen für Lithiumsulfat von 17,3 mol $H_2O \cdot mol^{-1}$ Li_2SO_4 und Eisen(II)-sulfat von 18,5 mol $H_2O \cdot mol^{-1}$ $FeSO_4$ (siehe Anhang Tabelle 40, S. 163) wird ein nahezu deckungsgleicher Kurvenverlauf im Vergleich zur Simulation unter Verwendung der Hydratationszahlen erhalten. Dies zeigt sich auch im berechneten Eisengehalt von ca. 39,5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} bei einer Lithiumausbeute von 90 %. Der Gehalt weicht lediglich um ~1,5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe^{2+} vom Simulationsergebnis unter Berücksichtigung der theoretischen Hydratationszahlen ab.

2.5.6 Anwendung der Simulation auf die Gewinnung von Lithiumhydroxid mittels bipolarer Elektrodialyse

Bei der Simulation elektrodialytischer Prozesse wurden bisher lediglich idealisierte Zweikammerverfahren betrachtet. Eine Anwendung auf die bipolare elektrodialytische Salzspaltung im Dreikammerverfahren (siehe Abbildung 35, S. 86) ist insbesondere aus anwendungstechnischer Sicht sinnvoll. Im idealisierten Dreikammerverfahren zur Beschreibung der Salzspaltung wurde dabei zusätzlich davon ausgegangen, dass kein Ionentransport aus dem Basenkreislauf über die angrenzenden bipolaren Membranen und keine Hydroxidausfällungen stattfinden.

Wie in Abschnitt 2.4.1, S. 85 beschrieben, werden für die bipolare Salzspaltung von lithiumsulfathaltiger Lösung hohe Anforderungen an die Zusammensetzung der Ausgangslösung gestellt. Dabei müssen mehrwertige Kationen, welche im Basenkreislauf schwerlösliche Hydroxide bilden im Vorfeld abgetrennt werden. Dabei gilt Eisen als kritischstes Kation und sollte unter eine Maximalkonzentration von 1 $mg \cdot L^{-1}$ abgetrennt werden.

Dass sich die tolerierbaren Gehalte an mehrwertigen Kationen bei gleicher Lithiumausbeute durch den Einsatz von MKAM erhöhen lassen, wurde durch die Bestimmung der Membranalkaliselektivitäten gezeigt (siehe Abschnitt 2.5.3, S. 103). In Abbildung 50 ist für das sulfatische Zweikomponentensystem Li^+-Fe^{2+} bzw. Li^+-Fe^{3+} der Eisenkonzentrationsverlauf im Basenkreislauf unter Verwendung von SKAM und MKAM dargestellt. Der für die Simulation zugrunde liegende Lithiumgehalt ist dabei mit 15,7 $g \cdot L^{-1}$ identisch zum Verfahrenspatent von Nemaska Lithium (siehe Tabelle 21, S. 89).

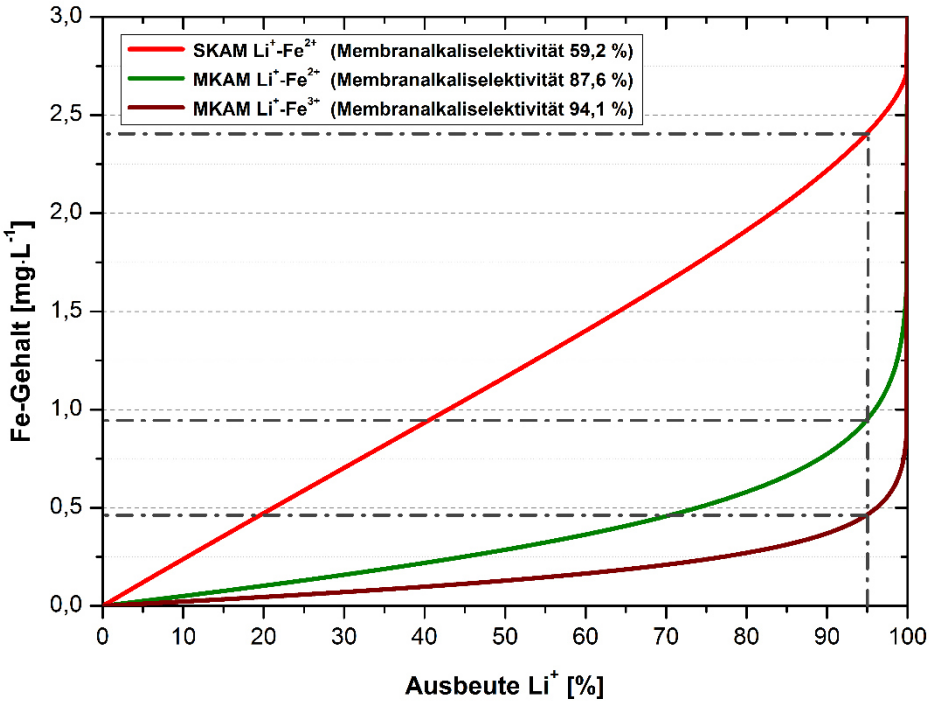

Abbildung 50. Einfluss des Simulationsergebnisses in Abhängigkeit der eingesetzten Kationenaustauschermembrantypen für 15,7 $g \cdot L^{-1}$ Li (1,13 M Li_2SO_4-Lösung) mit 3,5 $mg \cdot L^{-1}$ Fe-Verunreinigung und einem Volumenverhältnis Diluat:Konzentrat von 1 L:1 L.

Die tolerierbaren Eisengehalte in der zu Prozessbeginn vorliegenden Lithiumsulfatlösung im Diluatkreislauf bei einer ökonomischen Fahrweise der Elektrodialyse nach Tabelle 22, S. 97 (Li-Ausbeute 95 %, Restgehalt ~0,1 $mol \cdot L^{-1}$ Li), unterscheiden sich durch die Art der

eingesetzten Membran und die Ladung des Eisenkations. Unter Verwendung von SKAM im Zweikomponentensystem Li^+-Fe^{2+} (Membranalkaliselektivität 87,6 ± 1,5 %) ist eine Ausgangslösung mit bis zu ~3,5 mg·L^{-1} Fe prozessierbar. Dabei wird der kritische Eisengehalt von ~1 mg·L^{-1} Fe im Basenkreislauf bei einer Lithiumausbeute von 95 % nicht überschritten (grüner Kurvenverlauf in Abbildung 50).

Wenn beim Einsatz von MKAM Eisen als Eisen(III) in der zu prozessierenden Lösung vorliegt, beträgt die ermittelte Membranalkaliselektivität 94,1 ± 1,1 %. Durch die höhere Selektivität der Membran für einwertige Kationen sinkt der Eisen(III)-Gehalt im Basenkreislauf bei 95 % Lithiumausbeute auf ~0,5 mg·L^{-1} Fe (lilaner Kurvenverlauf in Abbildung 50). Ohne Überschreiten der Grenzkonzentration von 1 mg·L^{-1} Fe im Basenkreislauf wird der tolerierbare Gehalt in der Ausgangslösung so auf ca. 7,5 mg·L^{-1} Fe^{3+} erhöht.

Im Gegensatz dazu werden für eine ~3,5 mg·L^{-1} Fe^{2+} belastete Ausgangslösung mit SKAM im System Li^+-Fe^{2+} (Membranalkaliselektivität 59,2 ± 1,8 %) ca. 2,4 mg·L^{-1} Fe ermittelt (roter Kurvenverlauf in Abbildung 50). Um den kritischen Eisengehalt von 1,0 mg·L^{-1} Fe einzuhalten, dürften demnach lediglich 1,4 mg·L^{-1} Fe^{2+} in der Ausgangslösung vorliegen.

Aufgrund der Simulationsergebnisse lassen sich nachfolgende Schlussfolgerungen ziehen:

i) Durch den Einsatz von MKAM werden in der bipolaren Elektrodialyse Ausgangslösungen mit höheren Gehalten an mehrwertigen Kationen, welche schwerlösliche Hydroxide bilden toleriert.
ii) Dabei sind um den Faktor 2,5 (Fe^{2+}) bzw. 5,4 (Fe^{3+}) höhere Eisenverunreinigungen im Vergleich zu SKAM prozessierbar.
iii) Die tolerierbaren Gehalte liegen für Eisen auch unter Verwendung von MKAM im einstelligen [mg·L^{-1}]-Bereich.
iv) Der Typ der Kationenaustauschermembranen hat daher nur einen geringen Einfluss auf die Reinheit der benötigten Ausgangslösungen.

Aufgrund der Hauptabhängigkeit der Membranalkaliselektivität von der Ladung des Kations (siehe Abschnitt 2.5.3, S. 103) werden für andere zwei- und dreiwertige Kationen (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, etc.) vergleichbare Ergebnisse durch die Simulation bestimmt. So erhöht sich u. a. bei Magnesium(II) der maximal tolerierbare Ausgangsgehalt von 5 mg·L^{-1} Mg^{2+} mit SKAM um den Faktor 2,5 auf ~12,5 mg·L^{-1} Mg^{2+} unter Verwendung von MKAM.

2.6 Bipolare elektrodialytische Prozessierung technischer, lithiumsulfathaltiger Lösungen

Die Simulationsergebnisse zeigten, dass der Einsatz von MKAM nur einen geringen positiven Einfluss auf die prozessierbaren Gehalte von mehrwertigen, insbesondere für Eisen(II), mit sich bringt. Dies gilt sowohl für den Vorreinigungsaufwand als auch für die Prozessstabilität, da bereits geringe Überschreitungen der Grenzwerte zu Membranverblockungen und damit zu erhöhtem Spülaufwand bzw. einer dauerhaften Schädigung der Membranen führt.[177] Zur Erhöhung der Membranstandzeiten wurde daher ein Verfahren entwickelt, welches die kontinuierliche Filtration eines oder mehrerer Kreisläufe der Elektrodialyse erlaubt. Nachfolgend werden die Filtrationseinheit sowie das Verfahren zur elektrodialytischen Herstellung von Lithiumhydroxid aus verunreinigten lithiumhaltigen, wässrigen Lösungen vorgestellt.[178]

2.6.1 Filtrationseinheit zur Abtrennung schwerlöslicher Hydroxide

Kernstück der Patentanmeldung ist die Einbindung einer kontinuierlich arbeitenden Filtrationseinheit in den Elektrodialysekreislauf. Abbildung 51 zeigt die schematische sowie fotografische Darstellung der Filtrationseinheit für die Elektrodialyse im Technikumsmaßstab (10 L Dreikammerelektrodialyse).

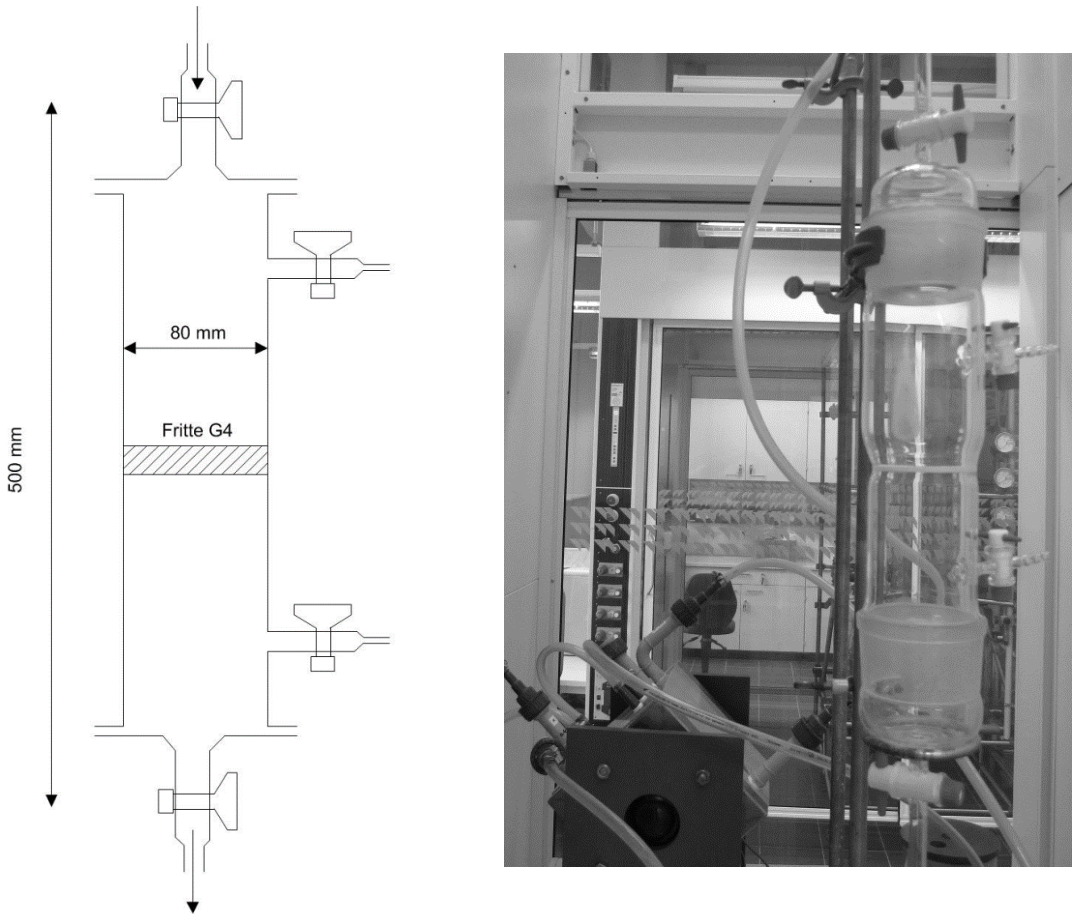

Abbildung 51. Schematische (*links*) und fotografische (*rechts*) Darstellung einer Filtrationseinheit zur Entfernung von schwerlöslichen Hydroxiden während der bipolaren Elektrodialyse.

Die Filtrationseinheit hat eine Gesamthöhe von ca. 50 cm bei einer aktiven Filterfläche von 50,25 cm^2. Die Schliffverbindungen bzw. Flanschverbindungen bei weiterer Skalierung erlauben eine einfache Reinigung der Filterfläche. Das verbaute Filtermedium ist eine G4-Fritte (P 16 nach ISO-Norm 4793) mit einer geringen Porengröße von 10 bis 16 µm, um eine möglichst vollständige Abtrennung anorganischer Bestandteile, insbesondere von Hydroxidverbindungen, zu erreichen. Um die benötigten Durchflüsse der Elektrodialyse im Technikumsmaßstab (>25 $L \cdot h^{-1}$) zu realisieren, wurde durch den Einsatz einer Vakuumpumpe eine Unterdruckfiltration durchgeführt.

Die Filtrationseinheit wurde in den Basenkreislauf der Elektrodialyse nach Durchlaufen des Membranstacks eingebunden. Da es sich bei der bipolaren Elektrodialyse um einen Prozess handelt, welcher im technischen Einsatz zumeist kontinuierlich im 24 h-Dauerbetrieb durchgeführt wird,[177] wurden zwei Filtrationseinheiten parallel geschaltet (siehe Abbildung 52).

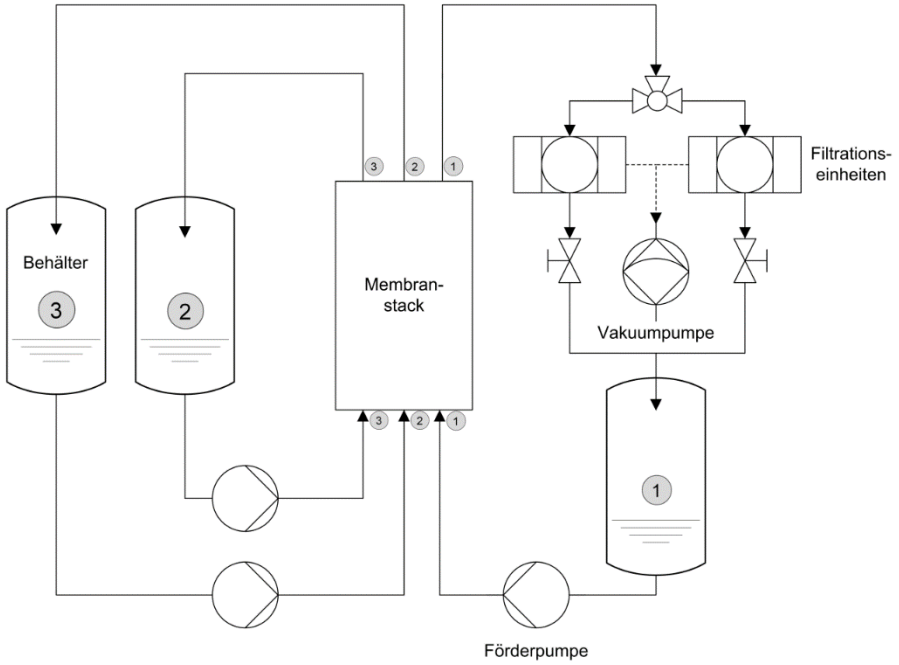

Abbildung 52. Fließschema zur Einbindung der Filtrationseinheiten in die bipolare Dreikammerelektrodialyse.

Durch die Parallelschaltung der Filtrationseinheiten war es möglich, im laufendem Betrieb über Betätigen der Zwei- und Dreiwegehähne die Filtrationseinheit unter Aufrechterhaltung des Unterdruckes zu wechseln.

2.6.2 Experimenteller Einsatz des Verfahrens unter kontinuierlicher Filtration bei der bipolaren Salzspaltung von Lithiumsulfat

Die Filtration sollte insbesondere im Basenkreislauf zur Abtrennung potentiell gebildeter schwerlöslicher Hydroxidverbindungen eingesetzt werden. Die experimentelle Verifizierung des Einflusses der kontinuierlichen Filtration erfolgte an einer Zweikomponentenmodelllösung, bestehend aus Lithiumsulfat (~3,0 $g \cdot L^{-1}$ Li), verunreinigt mit ~60 $mg \cdot L^{-1}$ Fe in Form von Eisen(II)-sulfat. Dabei lag der Eisengehalt um den Faktor 43 über dem aus den Simulationsergebnissen ermittelten maximal tolerierbaren Gehalten für Eisen(II) unter Verwendung von SKAM und um Faktor den 17 beim Einsatz von MKAM (siehe Abschnitt 2.5.6, S. 112).

Zur Verifizierung der Filterwirkung wurde die Lösung jeweils einmal ohne kontinuierliche Filtration des Basenkreislaufes und einmal unter Verwendung der Filtrationseinheiten mit

MKAM prozessiert. In Abbildung 53 werden Fotografien und REM-Aufnahmen auf der Seite des Basenkreislaufes einer eingesetzten MKAM zum Zeitpunkt der Prozessabbrüche, bei einer vergleichbaren Lithiumausbeute von ca. 80 % gezeigt.

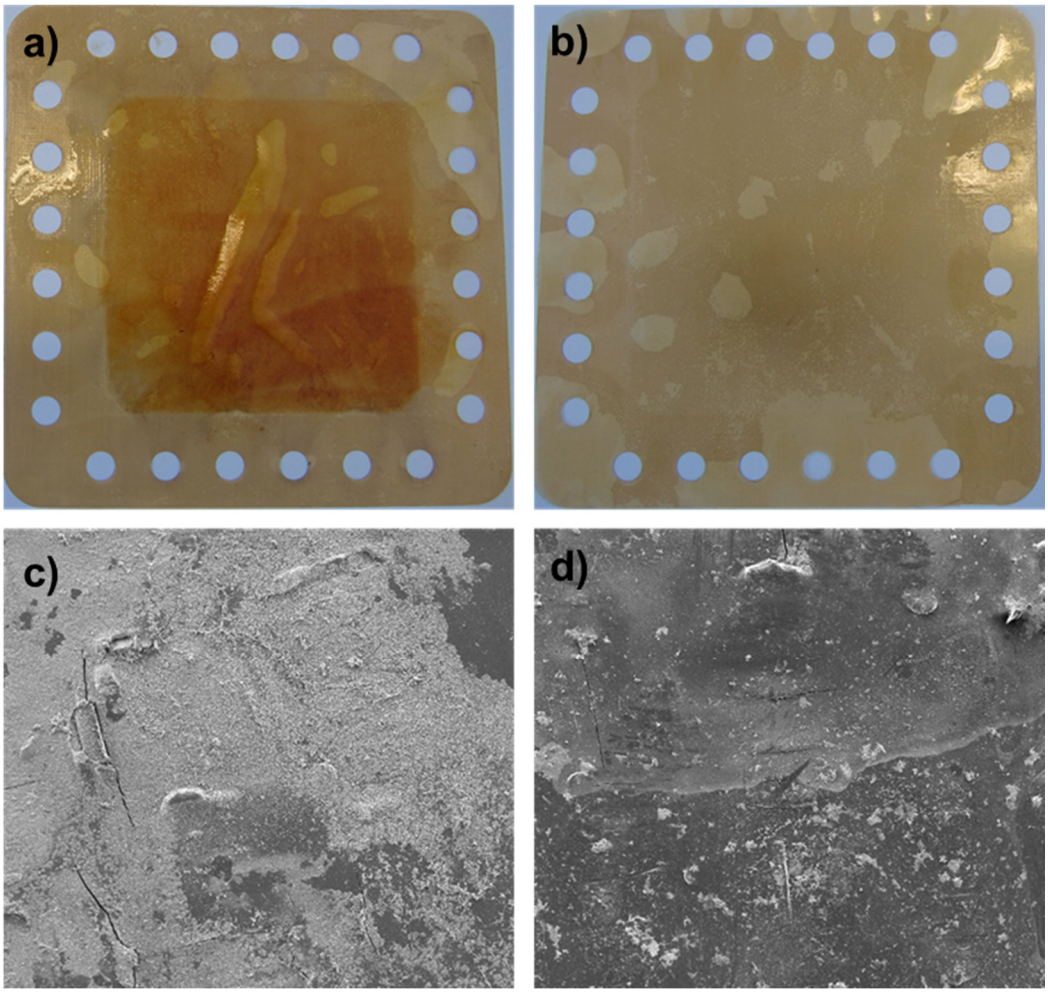

Abbildung 53. a) Fotografische- und c) REM-Aufnahme einer MKAM der Basenkreislaufseite nach der bipolaren Salzspaltung von verunreinigter lithiumsulfathaltiger Lösung ohne kontinuierlicher Filtration. b) Fotografische- und d) REM-Aufnahme einer MKAM der Basenkreislaufseite mit Filtereinsatz, REM-Vergrößerung 100 x.

Erwartungsgemäß wurden bei der Umsetzung ohne Filter massive Membranverblockungen auf der MKAM beobachtet. Dabei zeigte die Membran im Vergleich zum Neuzustand (siehe Anhang Abbildung 66, S. 164) optisch deutlich sichtbare, braune Verfärbungen. Die Charakterisierung mittels REM-Analyse zeigte, dass ca. 90 % der untersuchten Bereiche mit Ablagerungen bedeckt waren. Mittels EDX-Analyse wurden für diese Bereiche erhöhte Eisengehalte nachgewiesen, welches in Verbindung mit der Färbung auf eine Eisenhydroxidspezies schließen lässt.

Ursache der Ablagerungen ist die Migration von Eisenkationen aus dem Diluatkreislauf über die MKAM, welche keine vollständige Selektivität für einwertige Kationen aufweist, in den Basenkreislauf. Aufgrund des steigenden pH-Wertes durch eine zunehmende Hydroxidkonzentration während der Prozessierung kommt es zur Bildung von schwerlöslichen Eisenhydroxidverbindungen, welche an der MKAM als Ablagerungen ausgefällt werden.

Bei den ebenfalls untersuchten Anionenaustauschermembranen und bipolaren Membranen sowie auf der Diluatseite der MKAM wurden hingegen keine Ablagerungen festgestellt. Diese Tatsache entspricht den Erwartungen, da durch den Aufbau der bipolaren Elektrodialyse (siehe Abbildung 35, S. 86) die mehrwertigen Kationen im basischen Milieu zunächst an der Oberfläche der Kationenaustauschermembran im lithiumhydroxidhaltigen Basenkreislauf vorliegen.

Im Vergleich dazu war beim Einsatz der kontinuierlichen Filtration schon rein optisch nur eine geringfügige Braunfärbung erkennbar (siehe Abbildung 53 b)). Diesen Eindruck bestätigte auch die REM-Analyse, bei welcher lediglich punktuelle Eisenhydroxidablagerungen beobachtet wurden. Zudem spiegelten sich die Ergebnisse auch quantitativ in der nahezu geschlossenen Massenbilanz wider, welche in Abbildung 54 dargestellt ist.

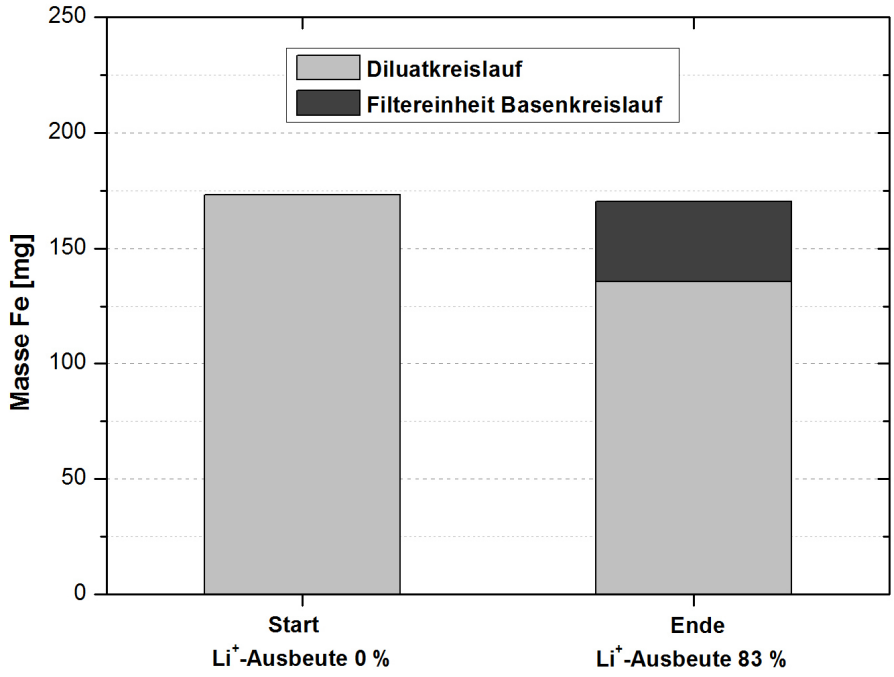

Abbildung 54. Massenbilanz der bipolaren Salzspaltung von lithiumsulfathaltiger Lösung, verunreinigt mit 60 mg·L^{-1} Fe als Eisen(II)-sulfat bei einer Lithiumausbeute von 83 %.

Bei einer Lithiumausbeute von 83 % wurde in den Filtrationseinheiten eine Gesamteisenmenge von ~35 mg Fe analysiert. Die weiteren Eisengehalte im Basen-, Säure- und Elektrolytkreislauf lagen allesamt unterhalb der Bestimmungsgrenze der Analysenmethode (<0,125 mg·L^{-1} Fe) und hatten damit keinen nennenswerten Einfluss auf die Massenbilanz. Die Summe aus dem verbliebenen Eisen im Diluatkreislauf und dem Eisen in den Filtrationseinheiten schließt die Fe-Massenbilanz zu ~98 %.

Bei einer drastischen Überschreitung der Eisengehalte im Diluatkreislauf um mehr als das 57-fache gegenüber den Literaturangaben von max. 1 mg·L^{-1} wurden die Ablagerungen auf den Kationenaustauschermembranen durch die kontinuierliche Filtration zwar nicht vollständig verhindert, jedoch im direkten Vergleich signifikant verringert.

Aufgrund der besseren Tolerierbarkeit an mehrwertigen Kationen gelingt es somit, einen erheblichen Anteil zur Verbesserung der Prozessstabilität sowie zur Verringerung des Reinigungsaufwandes durch Spülvorgänge und damit einhergehend zur Verlängerung der Membranstandzeiten beizutragen.

Bei der experimentellen Bestimmung der Filterwirkung wurde zudem die Anwendung der Simulation auf die bipolare Salzspaltung in der Dreikammerelektrodialyse bestätigt. In Tabelle 23 sind die simulierten Eisenmengen des Zweikomponentensystems Li^+-Fe^{2+} mit einer Membranalkaliselektivität von 87,6 ± 1,5 % mit der Gesamteisenmenge in den Filtrationseinheiten bei zwei verschiedenen Lithiumausbeuten gegenübergestellt.

Tabelle 23. Vergleich der simulierten Eisenmengen im Basenkreislauf mit der praktisch bestimmten Eisenmenge in den Filtrationseinheiten der bipolaren Salzspaltung von lithiumsulfathaltiger Lösung, verunreinigt mit 60 mg·L^{-1} Fe als Eisen(II)-sulfat.

Zeitpunkt	Li^+-Ausbeute [%]	Masse Fe Filtrationseinheit [mg]	Masse Fe Simulationsergebnis [mg]	Abweichung [%]
1	44,5	12,6	13,8	9,5
2	83,0	34,7	38,4	10,7

Die analysierten Eisenmengen in den beiden verwendeten Filtrationseinheiten bei 44,5 % bzw. 83,0 % Lithiumausbeute liegen ca. 10 % unterhalb der berechneten Eisenmengen des Simulationsergebnisses. Diese Abweichung ist durch die getroffenen Annahmen der Simulation zurückzuführen, welche u. a. keine Ausfällungen auf der Membran und im Rohrleitungssystem der Elektrodialyse berücksichtigt. Zudem ist auch ein unvollständiges Rückspülen der Eisenniederschläge aus den Filtrationseinheiten eine mögliche Ursache für

die festgestellten Abweichungen. Dennoch konnte für dieses Beispiel gezeigt werden, dass der Simulationsansatz trotz der getroffenen Vereinfachungen eines idealen Stofftransportes mit ausreichender Genauigkeit, insbesondere für industrielle Prozesse, anwendbar ist.

2.6.3 Wirtschaftliche Betrachtung des Einsatzes einer kontinuierlichen Filtration in der bipolaren Elektrodialyse

Für den Einsatz in technischen Prozessen ist eine ökonomische Bewertung erforderlich. Dabei galt es zu überprüfen, ob die prozesstechnischen Vorteile dem Mehraufwand an Investitions- und Betriebskosten in einem akzeptablen Verhältnis gegenüberstehen.

Daher wurde eine bipolare Elektrodialyse zur Produktion von lithiumhydroxidhaltiger Lösung (1,7 mol·L^{-1} $LiOH \cdot H_2O$) ausgelegt. Die jährliche Produktionsmenge beträgt 10.000 t·a^{-1} $LiOH \cdot H_2O$ mit einem Marktwert von ca. 8,4 Mio.€ (9.200 USD·t^{-1}, ~8.400 €·t^{-1} $LiOH \cdot H_2O$).[150]

Die Ausgangskonzentration von Lithiumsulfat liegt bei 15,7 g·L^{-1} Li und ist damit identisch zum Verfahrenspatent von Nemaska Lithium (siehe Tabelle 21, S. 89),[16] während die weiteren Konzentrationen der Prozessströme aus den experimentellen Daten der Salzspaltung unter ökonomischer Prozessfahrweise entstammen (siehe Tabelle 22, S. 97). In Tabelle 24 sind alle notwendigen Parameter zur Bestimmung der benötigten effektiven Membranfläche der bipolaren Elektrodialyse zusammengefasst.

Tabelle 24. Parameter zur Auslegung einer bipolaren Elektrodialyse zur Salzspaltung von lithiumsulfathaltiger Lösung.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Betriebsstunden	8.000 h·a^{-1}	c Li_2SO_4 Start (Diluat)	1,13 mol·L^{-1}
Stromdichte	600 A·m^{-2}	c Li_2SO_4 Ende (Diluat)	0,05 mol·L^{-1}
Ladungszahl	2	c H_2SO_4 (Säure)	1,00 mol·L^{-1}
Stromausbeute	0,6	c $LiOH \cdot H_2O$ (Base)	1,70 mol·L^{-1}

Die Berechnung der benötigten effektiven Membranfläche zur Auslegung der Elektrodialyse erfolgte anhand des Faradayschen Gesetzes.[110] Die Grundlagen zur Berechnung der Membranfläche, sowie des darauf aufbauenden Energiebedarfes sind im Anhang ab S. 164 aufgeführt. Die benötigte effektive Membranfläche zur Herstellung von ~140.000 $m^3 \cdot a^{-1}$ lithiumhydroxidhaltiger Lösung (1,7 mol·L^{-1} $LiOH \cdot H_2O$) beträgt demnach ~800 m^2. Die

effektive Membranfläche setzt sich dabei aus jeweils einer Kationen-, Anionen- und bipolaren Membran sowie drei Platzhaltern zusammen.

Für eine Elektrodialyse mit einer Gesamtmembranfläche von 2.400 m^2 wurde mit Stackkosten in Höhe von ~2,4 Mio.€ sowie weiteren ~3,1 Mio.€ für die Anlagen-, Sensor- und Steuerungstechnik, also mit Gesamtinvestitionskosten in Höhe von ca. 5,5 Mio.€ zu kalkuliert.[179]

Der Energiebedarf setzt sich aus der benötigten elektrischen Energie zur Überführung der Ionen und der Pumpenenergie zusammen. Während der Einfluss der Pumpenenergie zum Teil als vernachlässigbar gilt,[164] ist aus praktischen Erfahrungen mit einem Anteil von ca. 10 % an der benötigten Gesamtenergie zu rechnen.[179] Die theoretische Ermittlung des Energiebedarfes erfolgte auf Grundlage der in Tabelle 25 aufgeführten Parameter sowie den mittleren elektrischen Widerständen der eingesetzten Membrantypen (siehe Anhang Tabelle 43, S. 166).

Tabelle 25. Parameter zur Bestimmung des Energiebedarfes einer bipolaren Elektrodialyse zur Salzspaltung von lithiumsulfathaltiger Lösung.

Parameter	Wert	Verbindung	Mittlere Konzentration [Gew.-%]	Leitfähigkeit [mS·cm^{-1}] [180]
Kammerdicke	0,5 cm	Li_2SO_4	6,0	52
Spannungsabfall bipolare Membran	1,0 V	H_2SO_4	5,0	211
		LiOH	2,0	145

Für die Herstellung von lithiumhydroxidhaltiger Lösung mittels bipolarer Elektrodialyse zur Gewinnung von 10.000 t·a^{-1} LiOH·H_2O wird ein Gesamtenergiebedarf von ca. 1.190 kW·a^{-1} benötigt. Bei jährlich 8.000 Betriebsstunden ergibt sich demzufolge ein Energieverbrauch von 9.500 MWh·a^{-1} bzw. 0,95 MWh·t^{-1} LiOH·H_2O.

Die Einführung einer kontinuierlichen Filtration des Basenkreislaufes hat im Wesentlichen zwei prozessspezifische Vorteile. Zum einen kann durch eine Zeiteinsparung für die obligatorischen Spülvorgänge der Membranen die jährliche Laufzeit verlängert werden und zum anderen die Membranlebensdauer erhöht werden. Im Gegenzug fallen für Filter und Vakuumpumpe sowie für elektrische Energie, Wartung und Verschleißteile jährliche Mehrkosten an. In Abbildung 55 ist die Amortisierung der jährlichen Gesamtkosten für die kontinuierliche Filtration in Abhängigkeit der Verlängerung der jährlichen Laufzeit bzw. der Verlängerung der Membranstandzeiten dargestellt.

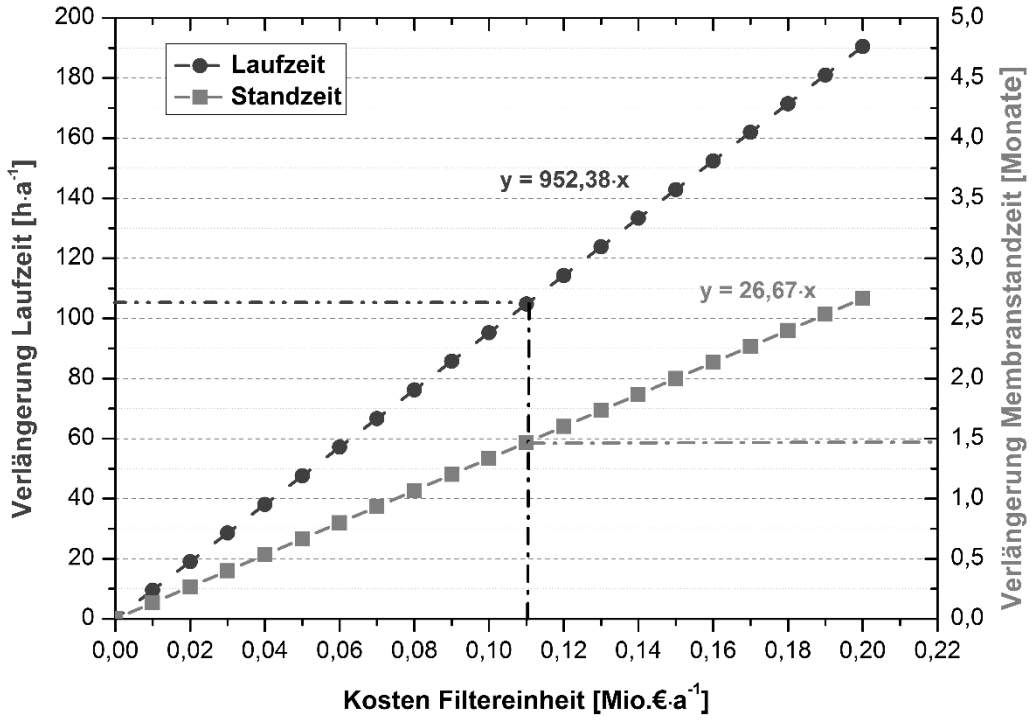

Abbildung 55. Abhängigkeit der Verlängerung der jährlichen Laufzeit bzw. der Verlängerung der Membranstandzeiten auf die Amortisierung der jährlichen Gesamtkosten für die kontinuierliche Filtration.

Für die Verlängerung der Laufzeit ($y = 952{,}38 \cdot x$) als auch der Membranstandzeit ($y = 26{,}67 \cdot x$) ist eine lineare Abhängigkeit zu den anfallenden jährlichen Kosten für die kontinuierliche Filtration festzustellen. Nachfolgend werden an einer möglichen Auslegung die Abhängigkeiten diskutiert.

Ausgehend von einer in großtechnischen Prozessen eingesetzten ölgeschmierten Drehschiebervakuumpumpe mit einem Saugvermögen von ~2.000 $m^3 \cdot h^{-1}$ und einer maximalen Leistungsaufnahme von 37 kW werden nur ca. 3 % zum gesamten Energiebedarf der Elektrodialyse beigetragen.[181] Die Investitionskosten für die Vakuumpumpe betragen ca. 150.000 €. Hinzukommen weitere ~0,3 Mio.€ für die Filter- und Steuerungstechnik. Die jährlichen Gesamtkosten ermitteln sich aus der Abschreibung (10 Jahre) der Investitionssumme zu 45.000 $€ \cdot a^{-1}$, dem Energieverbrauch von 44.400 $€ \cdot a^{-1}$ (37 kW, 8.000 $h \cdot a^{-1}$, 0,15 $€ \cdot kWh^{-1}$) sowie 22.500 $€ \cdot a^{-1}$ für anfallende Wartungskosten und Verbrauchsmaterialien (5 $\% \cdot a^{-1}$ vom Gesamtinvestment). Damit ergeben sich zusätzliche Gesamtkosten in Höhe von 111.900 $€ \cdot a^{-1}$.

Für das vorliegende Auslegungsbeispiel bedeutet dies, dass durch die Zeiteinsparung für die obligatorischen Spülvorgänge der Membranen bereits bei einer Laufzeitverlängerung der Elektrodialyse um ~106 h bzw. 1,3 % die Kosten für den Betrieb der Filtrationseinheiten gedeckt sind. Zudem werden die Mehrkosten in dieser Auslegung durch eine geringe Verlängerung der Membranlebensdauer amortisiert. Ausgehend von einer zweijährigen Membranstandzeit in der bipolaren Elektrodialyse,[182] sowie reinen Membrankosten von ca. 1,8 Mio.€,[179] deckt bereits eine Laufzeitverlängerung von ~1,5 Monaten, bzw. ca. 6 % den finanziellen Aufwand der kontinuierlichen Filtration. Bei einer Verlängerung der Membranstandzeit um 6 Monate (25 %) liegt die Gewinnschwelle der jährlichen Kosten für die Filtration sogar bei 450.000 €. Unter Berücksichtigung Kosten für die kontinuierliche Filtration aus dem Auslegungsbeispiel (111.900 €·a^{-1}), kann bei einer Membranstandzeitverlängerung um 6 Monate ein jährlicher Mehrerlös von ca. 338.000 € (~4 % des Gesamtumsatzes) erzielt werden.

Auch eine potentielle Verringerung der hohen Reinheitsanforderungen an die Ausgangslösung, insbesondere für Eisenkationen, und der damit verbundenen Einsparungen in der Prozesstechnik und Analytik tragen zu weiterem Einsparungspotential bei.

Zwar werden durch die Filtrationseinheiten die tolerierbaren Gehalte störender Kationen im bipolaren elektrodialytischen Verfahren erhöht, jedoch müssen andere Technologien angewandt werden, um Verunreinigungen der entsprechenden Kationen im hohen [mg·L^{-1}]- oder [g·L^{-1}]-Bereich erfolgreich zu prozessieren. Ein solches Beispiel ist u. a. Calcium, bei der wirtschaftlich hochinteressanten Salzspaltung von calciumphosphathaltiger Aufschlusslösung in Calciumhydroxid und Phosphorsäure.[183]

Exkurs: Fünfkammerelektrodialyse

Der Einsatz der kontinuierlichen Filtration in der bipolaren Elektrodialyse bei mehrwertigen Kationen, welche schwerlösliche Hydroxidverbindungen bilden, ist bekannterweise limitiert. So lässt sich beispielsweise die bipolare Salzspaltung von calciumphosphathaltigen Lösungen (Ca-Gehalt >10 g·L^{-1}) zu Phosphorsäure, welche einen Wertstoff mit hoher Nachfrage darstellt und überwiegend bei der Herstellung von Düngern eingesetzt wird, und Calciumhydroxid mit dem derzeitigen Stand der Technik in der Dreikammerelektrodialyse ohne einsetzende Membranverblockungen nicht darstellen.

Diese verfahrenstechnische Herausforderung wurde in einem Fünfkammerelektrodialyseprozess gelöst. Das Verfahren beruht dabei auf einer Erweiterung der bisher technisch realisierten Vierkammerstapeleinheit auf bis zu acht separierte Kreisläufe in einer oktogonalen Stapeleinheit.[183,184] Die Stapeleinheit für die Elektrodialyse von Mehrkammerelektrodialyseverfahren ermöglicht dabei völlig neue Verfahrensansätze.

Tricalciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$, TCP) fällt im Tonnenmaßstab bei der Fällung von Phosphorverbindungen aus Abwässern mit Kalkmilch als Abfallstoff an, wobei die direkte stoffliche Nutzung als Dünger aufgrund der geringen Löslichkeit in Wasser und damit einhergehender mangelnder Pflanzenverfügbarkeit nicht gegeben ist. Durch Zugabe von Salzsäure wird TCP in eine calciumphosphathaltige Lösung überführt und kann dem patentierten Fünfkammerelektrodialyseprozess nach Abbildung 56 zugeführt werden.

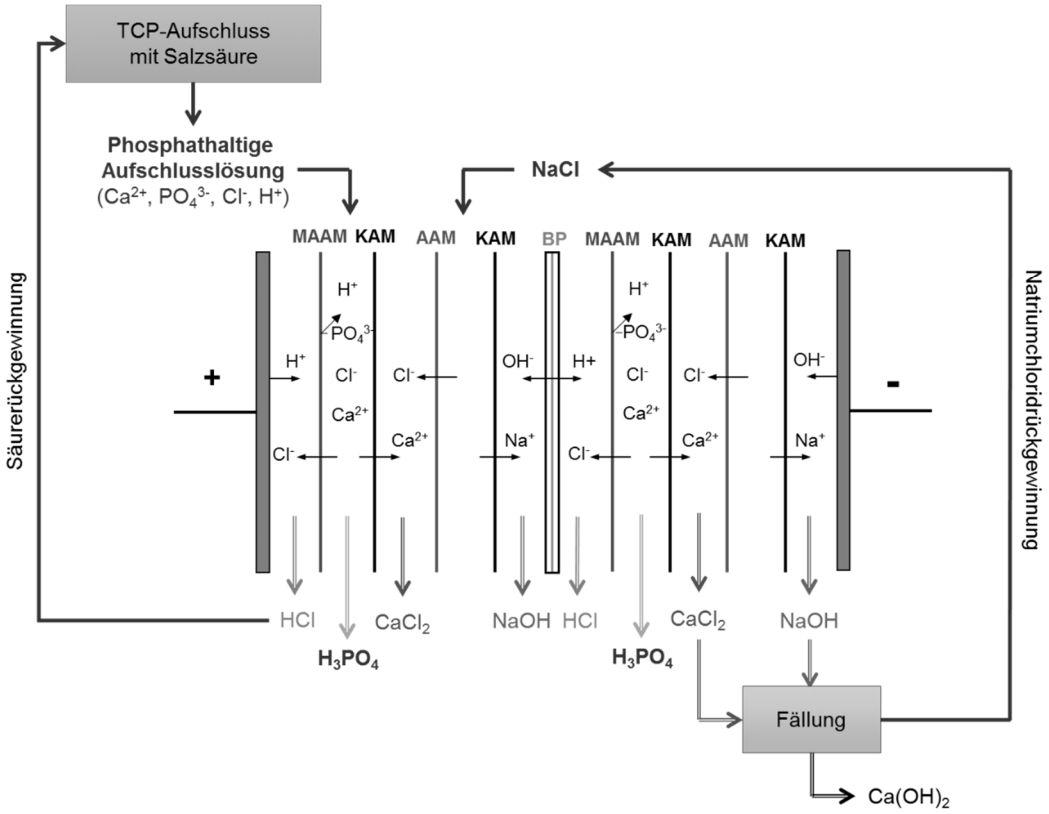

Abbildung 56. Schematische Darstellung der Kreisläufe und Stoffströme beim Fünfkammerelektrodialyseprozess zur Herstellung von Phosphorsäure und Calciumhydroxid aus TCP.

Als Produktströme werden im Fünfkammerelektrodialyseprozess eine Natriumhydroxidlösung als Base, Phosphorsäure sowie eine wässrige Calciumchloridlösung gewonnen. Entscheidender Verfahrensvorteil ist dabei, dass durch die Einführung eines

Natriumchloridkreislaufes Calcium und andere mehrwertige, schwerlösliche, hydroxidbildende Kationen zunächst in die chloridische Form überführt werden. Erst im Anschluss erfolgt außerhalb der Elektrodialyse durch Mischen der Natriumhydroxid- und Calciumchloridlösung die Fällung von Calciumhydroxid unter Bildung einer im Kreislauf führbaren Natriumchloridlösung.

Das erhaltene Calciumhydroxid kann u. a. zur erneuten Calciumhydrogenphosphatfällung aus phosphathaltigen Abwässern oder in der Baustoffindustrie eingesetzt werden.

Eine Übertragung des Verfahrens auf die Salzspaltung von lithiumhaltigen Lösungen ist jedoch nicht möglich, da Lithiumhydroxid ebenfalls ein gut lösliches Salz ist (123,5 $g \cdot L^{-1}$ bei 20 °C) und daher bei der Fällung mit Natriumhydroxidlösung nicht als Feststoff abgetrennt werden kann.[49]

3 Zusammenfassung

Lithium gilt als eines der strategischen Elemente mit einem großen Zukunftspotential. Dies wurde auch in einer Lithiummarktanalyse mit einem starken Wachstum der Lithiumnachfrage bis 2020 von 6…9 %·a^{-1} bestätigt. Der Nachfragetreiber ist dabei nicht nur im Batteriesektor (6…12 %·a^{-1}) zu suchen, sondern auch im weiterhin steigendem Bedarf für Gläser und Keramiken (8…10 %·a^{-1}). Werden zudem auch aktuelle Entwicklungen in der Elektromobilität und politische Einflüsse berücksichtigt, kann sogar eine Steigerung von bis zu 11 %·a^{-1} von ~173.000 t LCE (2015) auf ~295.000 t LCE in 2020 erreicht werden.

Vor dem Hintergrund eines ansteigenden Bedarfs, aber auch der Ungleichverteilung der weltweiten Lithiumvorkommen und den damit einhergehenden wirtschaftlichen und politischen Risiken gilt es auch, kleinere, heimische Vorkommen, wie die Zinnwalditlagerstätte im Grenzgebiet von Deutschland zur Tschechischen Republik bei Zinnwald/Cínovec (~160.000 t Li), für eine mögliche großtechnische Lithiumgewinnung genauer zu betrachten.

Unter Berücksichtigung der besonderen Voraussetzungen des lithiumhaltigen Minerals erfolgte die Entwicklung von zwei verschiedenen Verfahren zur Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwalditkonzentrat. Dabei wurden sowohl ein ganzheitlicher Salzsäureaufschluss wie auch ein selektives Direktcarbonatisierungsverfahren mittels überkritischem Kohlenstoffdioxid untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse der Verfahrensentwicklungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Beim schwefelsauren Aufschluss von Zinnwalditkonzentrat wird Fluorwasserstoff freigesetzt, während mit Salpeter- und Salzsäure keine Fluorwasserstoffemission detektiert wird.
- Durch eine optimierte Salzsäurelaugung werden bis zu 96 % des im Zinnwalditkonzentrat enthaltenen Lithiums mobilisiert.
- Säurerückgewinnungsverfahren reduzieren den Säurebedarf von ~3.400 kg auf ~1.900 kg 29%ige HCl·t^{-1} Zinnwalditkonzentrat bei einer konstant hohen Lithiumaufschlussrate über 90 %.

- Eine umfängliche Nutzung des Zinnwaldits wird durch die zusätzliche Gewinnung der Nebenkomponenten Eisen in Form von Goethit (α-FeO(OH)), Aluminium, Fluorid und Kalium als Kryolith ($(Na_{2,6}K_{0,4})AlF_6$) erreicht. Zur Teilkonzentrierung und gleichzeitiger Reinigung der lithiumhaltigen Aufschlusslösung wird eine Elektrodialyse mit monoselektiven Kationenaustauschermembranen eingesetzt.
- Bei einer Lithiumausbeute des Gesamtprozesses von ~70 % werden ~5.800 $USD \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3 für Rohstoff- und Chemikalienkosten benötigt. Gründe für die hohen Kosten sind die Bereitstellung des Zinnwalditkonzentrates, die Fluoridquelle sowie die Aufschlusssäure.
- Ein wirtschaftlicher Gesamtprozess zur Lithiumcarbonatgewinnung über den salzsauren Aufschluss und eine möglichst vollständige, integrierte Verwertung der Nebenkomponenten ist damit beim derzeitigen Marktpreisniveau von Lithiumcarbonat nicht umsetzbar.

- Die Direktcarbonatisierung von kalziniertem Zinnwalditkonzentrat (~950 °C) im System *sc*-CO_2/H_2O ist ein vielversprechender Ansatz zur Lithiumcarbonatgewinnung. Bei minimalem Chemikalieneinsatz werden hochselektiv Alkalimetallkationen, bevorzugt Lithium, als Hydrogencarbonate mobilisiert.
- Die sequentielle Optimierung der Haupteinflussfaktoren Laugungsdauer, CO_2-Druck, Partikelgröße, Aufschlusstemperatur und Flüssig:Fest-Verhältnis führt zu einer maximalen Lithiumaufschlussrate von 75 %.
- Für die sich anschließende elektrodialytische Konzentrierung ist eine Doppellaugung bei einem Flüssig:Fest-Verhältnis von 30:1 (3 h, 100 bar, 150 °C, 18 µm (d_{50})) vorteilhaft. Bei einem Lithiumgehalt von ~325 $mg \cdot L^{-1}$ werden 71 % des Lithiums mobilisiert.
- Das getrocknete „Rohprodukt“ erreicht mit einer Reinheit ≥99,0 % ohne einen weiteren Aufreinigungsschritt bereits die Anforderungen der technischen Produktreinheit (*tg*-Li_2CO_3).
- Die Investitionskosten (CAPEX) für die Errichtung einer Produktionsanlage zur Herstellung von 2.000 $t \cdot a^{-1}$ Li_2CO_3 über das Direktcarbonatisierungsverfahren aus Zinnwalditkonzentrat betragen ca. 11,5 Mio. USD. Aus den jährlichen Betriebskosten (OPEX) in Höhe von ca. 8,0 Mio. USD ergeben sich Herstellungskosten von ~4.000 $USD \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3, wobei lediglich ~170 $USD \cdot t^{-1}$ Li_2CO_3 (4,2 % der OPEX) für

Chemikalien (CO_2, H_2O) anfallen. Die Gestehungskosten liegen somit ~3.000 USD·t^{-1} Li_2CO_3 unterhalb des derzeitigen Marktpreises (7.200 USD·t^{-1} Li_2CO_3).

- Die Effizienz der Direktcarbonatisierung wird bei der Betrachtung der reinen Herstellungskosten, ohne Berücksichtigung der Gestehungskosten für das Erzkonzentrat, deutlich. Mit ~1.100 USD·t^{-1} Li_2CO_3 liegen diese etwa 40 % unter den Kosten des Spodumenverfahrens in Whabouchi, Kanada (1.740 USD·t^{-1}).
- Die Gewinnung des im Zinnwaldit enthaltenen Rubidiums aus der Mutterlauge ist möglich, wenn zur *sc*-CO_2/H_2O-Laugung (Rubidiummobilisierung max. 5 %) Alkalimetallcarbonatsalze (Na_2CO_3, K_2CO_3) als Additive hinzugegeben werden. Bei einer Zugabe von 3,14 mmol Kaliumcarbonat je Gramm Zinnwalditkonzentrat werden 42 % des Rubidiums mobilisiert, wird zusätzlich noch Natriumcarbonat (3,14 mmol·g^{-1}) zugesetzt, beträgt die Aufschlussrate 64 %.
- Der Verfahrensansatz der Direktcarbonatisierung zur Lithiumcarbonatgewinnung ist auch auf weitere primäre und sekundäre Rohstoffquellen übertragbar. Neben den technisch bedeutendsten, lithiumhaltigen Alumosilikaten Lepidolith und Spodumen ist auch die Fraktion der Schicht- und Elektrolytmaterialien aus dem Akkumulatorenrecycling (Schwarzmasse) für den selektiven Aufschluss geeignet. Bei der Carbonatisierung der Schwarzmasse wird nicht nur hochselektiv Lithium von Kobalt abgetrennt, sondern auch eine nahezu quantitative Lithiummobilisierung erreicht.

Neben der Lithiumcarbonatgewinnung aus Zinnwaldit wurde auch die elektrodialytische Darstellung von Lithiumhydroxid untersucht und optimiert. Die Ergebnisse der theoretischen Simulation, der praktischen Versuche sowie die Entwicklung einer Filtrationseinheit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die bipolare elektrodialytische Salzspaltung von lithiumhaltigen Lösungen bietet die Möglichkeit einer ökonomischen Darstellung von Lithiumhydroxid. In praktischen Versuchen an analysenreinen Ausgangslösungen konnten die Grenzen des Verfahrens aufgezeigt werden. Diese sind neben den geringen Produktkonzentrationen der gebildeten Säure (~1 mol·L^{-1}) insbesondere die hohen Reinheitsanforderungen an die Ausgangslösungen (u. a. Fe-Gehalt <1 mg·L^{-1}).

- Auf Grundlage eines idealisierten Zweikammerelektrodialyseverfahrens lassen sich für ein Zweikomponentensystem, bestehend aus ein- und mehrwertigen Kationen (z. B. Li^+-Fe^{2+}), die Konzentrationsverläufe während der Umsetzung simulieren.
- Entscheidend für das Rückhaltevermögen von MKAM sind die Ladung des mehrwertigen Kations und im geringeren Maße dessen Hydratationsradius. Zur Beschreibung des Rückhaltevermögens wurde die Membranalkaliselektivität verwendet und für verschiedene Zweikomponentensysteme experimentell bestimmt.
- Die bestimmten Membranalkaliselektivitäten für MKAM (Neosepta® CMS) liegen für Li^+ im Bereich von 87,5…90 % für zweiwertige Kationen (Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}), 93…94 % für dreiwertige Kationen (Al^{3+}, Fe^{3+}) und bei ~96 % für vierwertige Kationen (Ce^{4+}).
- Durch die Simulation über Membranalkaliselektivitäten lassen sich zuverlässig die Konzentrationsverläufe sulfatischer und chloridischer Zweikomponentensysteme mit niedriger Salzfracht vorhersagen.
- Für höhere Salzfrachten (>0,1 $mol \cdot L^{-1}$) hat der Wassertransport, welcher sich aus der mit dem Ion überführten Hydrathülle und dem elektroosmotischen Fluss zusammensetzt, einen signifikanten Einfluss auf das Simulationsergebnis. Durch experimentelle Ermittlung von Transportzahlen wird gezeigt, dass die Implementierung des Wassertransportes über die Hydrathülle ausreichend ist, um Elektrodialyseprozesse zuverlässig und mit ausreichender Genauigkeit, insbesondere für technische Prozesse, zu beschreiben.
- Durch Übertragung der Simulation auf die ideale elektrodialytische Salzspaltung lithiumhaltiger Lösungen lässt sich feststellen, dass die tolerierbaren Eisengehalte in der Ausgangslösung unter Verwendung von MKAM im Vergleich zu SKAM um Faktor 2,5 (Fe^{2+}) bzw. 5,4 (Fe^{3+}) erhöht werden, aber dennoch im einstelligen [$mg \cdot L^{-1}$]-Bereich liegen.
- Zur weiteren Erhöhung der Prozessstabilität sowie zur Minimierung des Spülaufwandes bzw. des Risikos einer dauerhaften Schädigung der Membranen wurde ein Aufbau entwickelt, welcher die kontinuierliche Filtration eines oder mehrerer Kreisläufe der Elektrodialyse erlaubt.
- Die entwickelten Filtrationseinheiten werden dabei insbesondere für den Basenkreislauf der Elektrodialyse genutzt, um potentiell gebildete, schwerlösliche Hydroxidverbindungen kontinuierlich aus dem System zu entfernen und somit das Risiko von fortschreitenden Verblockungen auf der Membran zu reduzieren.

- Die experimentelle Überprüfung an der bipolaren Salzspaltung von lithiumsulfathaltiger Lösung, verunreinigt mit 60 $mg \cdot L^{-1}$ Fe als Eisen(II)-sulfat, zeigt die Wirkung der Filtrationseinheiten. Erwartungsgemäß bildet sich bei einer Überschreitung des tolerierbaren Eisengehaltes um mehr als den Faktor 15 ohne kontinuierliche Filtration des Basenkreislaufes eine nahezu flächendeckende Ablagerung von Eisenhydroxid auf der Kationenaustauschermembran. Durch Verwendung der Filtrationseinheiten kann die Menge der Ablagerungen drastisch reduziert werden. Der deutliche optisch sichtbare Unterschied wird durch REM-Aufnahmen bestätigt, da unter kontinuierlicher Filtration des Basenkreislaufes nur punktuelle Ablagerungen sichtbar sind.
- Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse für eine elektrodialytische Gewinnung von Lithiumsulfat mit einer jährlichen Produktionsmenge von 10.000 $t \cdot a^{-1}$ $LiOH \cdot H_2O$ (Marktwert ca. 8,4 Mio.€) zeigt das Potential der Filtration auf. In einem konkreten Auslegungsbeispiel fallen jährliche Gesamtkosten von ca. 112.000 € an. Die Gewinnschwelle wird bereits erreicht, wenn sich die jährliche Betriebsdauer durch Einsparungen bei den Spülprozessen um 106 h (1,3 %) erhöht oder sich die Membranstandzeit um 1,5 Monate (6 %) verlängert.

4 Ausblick

Im Zuge der durchgeführten Arbeiten wurden zwei grundsätzliche verschiedene Verfahren zur Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit untersucht und bewertet. Dabei ergeben sich insbesondere für den vielversprechenden Verfahrensansatz der Direktcarbonatisierung mit *sc*-CO_2/H_2O Fragestellungen und Optimierungsmöglichkeiten für nachfolgende Arbeiten.

So ist eine Bewertung der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen im Vergleich zum Stand der Technik, insbesondere dem Spodumenverfahren durchzuführen. Da die Menge und folglich die Kosten des benötigten Zinnwalditkonzentrates stark von der Lithiumausbeute abhängen, sollte durch eine Optimierung und Anpassung der thermischen Vorbehandlung unter Betrachtung der Mineralphasenbildung oberhalb von 900 °C, insbesondere der Bildung von β-Spodumen, eine Erhöhung der anschließenden Lithiummobilisierung bei der CO_2-Behandlung erzielt, bzw. das Flüssig:Fest-Verhältnis reduziert werden. Zur Erhöhung der Ausbeute ist zudem auch eine Kreislaufführung des im geringen Maße lithiumhaltigen Diluatkreislaufes und der Mutterlauge möglich. Hierfür gilt es, die Auswirkungen auf die Betriebskosten unter Berücksichtigung einer zunehmenden Anreicherung an Fremdionen, insbesondere von Kalium und Rubidium, und deren Auswirkung auf den Gesamtprozess (u. a. steigender Strombedarf der Elektrodialyse und abnehmende Produktreinheit) zu analysieren.

Des Weiteren sollte die Verwertung des silikatischen Rückstandes hinsichtlich der Verwendung in der Baustoffindustrie als alkalisch aktivierten Binder bzw. als Ausgangsmaterial zur Herstellung von aluminium- und eisenhaltigen Fällsalzen betrachtet werden.

Ein großes Potential stellt die Übertragung des Carbonatisierungsverfahrens auf weitere primäre und sekundäre lithiumhaltige Ressourcen dar. Dabei besteht insbesondere noch Forschungsbedarf in der vielversprechenden Anwendung zur Lithiumabtrennung aus Schwarzmassen. Aufgrund deren stark schwankenden Zusammensetzungen müssten verschiedene Chargen gesammelt und analysiert, sowie auf erforderliche thermische oder hydrometallurgische Vorbehandlungsmethoden untersucht werden.

Durch die erstellte Simulation für elektrodialytische Prozesse konnten für Zweikomponentensysteme die Anforderungen an prozessierbare Ausgangslösungen bei der Darstellung von Lithiumhydroxid unter Verwendung von monoselektiven und Standardkationenaustauschermembranen definiert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Übertragung der Ergebnisse auf Mehrkomponentensysteme (>2) auf Grundlage der Membranalkaliselektivitäten von SKAM und MKAM sowie die Feststellung der dabei auftretenden Effekte bei einer praktischen Verifizierung untersucht werden sollte. Auch die Untersuchung anderer monoselektiver Membranen verschiedener Hersteller bezüglich deren Membranalkaliselektivitäten und deren Auswirkung auf die tolerierbaren Gehalte an mehrwertigen Kationen bei der bipolaren elektrodialytischen Salzspaltung sind von Interesse.

Die entwickelte Filtrationseinheit wäre im nächsten Schritt aus dem Technikumsmaßstab für eine bipolare Elektrodialyse mit einer effektiven Membranfläche im einstelligen m^2-Bereich zu skalieren. Im Betrieb gilt es dann, die Praktikabilität zu überprüfen sowie die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zu verifizieren. Zudem sollen die Auswirkungen auf die Betriebsdauer und die Membranstandzeit im Dauerbetrieb untersucht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Die zur Durchführung der Versuche eingesetzten Chemikalien wurden von VWR International GmbH (Darmstadt, Deutschland) und Carl Roth GmbH (Karlsruhe, Deutschland) bezogen. Soweit nicht anders angegeben, wurden Chemikalien mit p. a.-Qualität verwendet. Analysenstandards wurden von Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, USA) und das eingesetzte Kohlenstoffdioxid von Praxair Deutschland GmbH (Düsseldorf, Deutschland) mit einer Reinheit ≥99,5 % bezogen.

Lithiumhaltiges Primärmaterial

Als Vertreter der silikatischen, lithiumhaltigen Primärrohstoffe wurden Spodumen, Lepidolith und Zinnwaldit eingesetzt. Mineralproben des Spodumens und Lepidoliths wurden durch die Geowissenschaftlichen Sammlungen der TU Bergakademie Freiberg zur Verfügung gestellt. Der Lithiumgehalt in der Spodumenprobe beträgt 7,0 Gew.-% Li_2O, während der Gehalt in der Lepidolithprobe bei 2,9 Gew.-% Li_2O liegt.

Zinnwalditgestein wurde in Form eines Zinnwalditkonzentrates durch mehrstufige Zerkleinerung zu Korngrößen <1 mm und anschließende Magnetscheidung zur Abtrennung der Gangart angereichert und durch die SolarWorld Solicium GmbH, Freiberg, Deutschland, und UVR-FIA GmbH, Freiberg, Deutschland, bereitgestellt.[185] Die Zusammensetzung des verwendeten Zinnwalditkonzentrates ist in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26. Zusammensetzung des aufgearbeiteten Zinnwalditkonzentrates.

Zusammensetzung [Gew.-%]							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	F	Li_2O	MnO	Rb_2O
50,6	17,3	11,5	8,4	4,1	3,0	1,1	0,6

Die Korngrößenverteilung des verwendeten Zinnwalditkonzentrates ist nachfolgend in Abbildung 57 dargestellt.

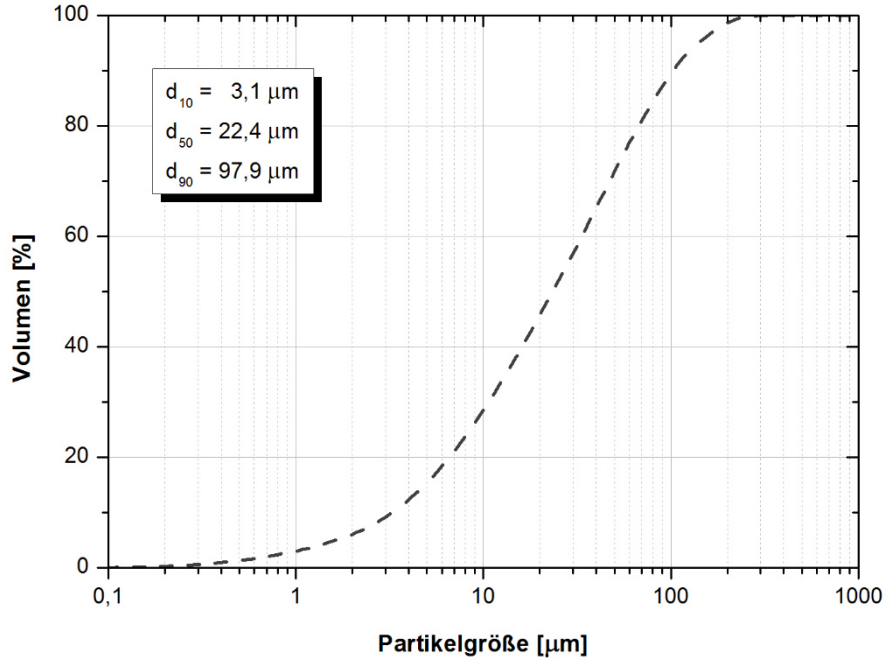

Abbildung 57. Korngrößenverteilung des eingesetzten Zinnwalditkonzentrates.

Die Bestimmung der Korngröße des zerkleinerten Zinnwalditkonzentrates ergab einen mittleren Korndurchmesser der Verteilung (d_{50} Wert) von ~22 µm, wobei 10 % der Partikel eine Korngröße >98 µm aufweisen.

Schwarzmasse

Die lithiumhaltige, nichtmagnetische Fraktion der Schicht- und Elektrolytmaterialien von Akkumulatorenrückständen (Schwarzmasse) wurde im Rahmen des Verbundprojektes „Hybride Lithiumgewinnung“ aus einer Großprobe von Handy-Akkus bzw. Akkupacks Typ 18650 gewonnen. Die Hauptkomponenten (Tabelle 27) der eingesetzten Schwarzmassefraktion (0,10…0,25 mm) sind Kohlenstoff (44,1 Gew.-%), Kobalt (23,8 Gew.-%) und Lithium (7,64 Gew.-% Li_2O).

Tabelle 27. Zusammensetzung der verwendeten Schwarzmassefraktion (0,10…0,25 mm).

Zusammensetzung [Gew.-%]							
Co	Li	Al	Cu	Mn	Fe	Ni	C
23,8	3,55	0,6	0,5	0,4	0,4	0,2	44,1

5.2 Geräteübersicht

5.2.1 Mechanische Anlagentechnik

Für die Zerkleinerung von gebrochenen Erzen und thermisch behandelten Mineralien wurde eine Planetenkugelmühle Typ PM 100 der Retsch GmbH, Haan, Deutschland, mit 250-mL- bzw. 500-mL-Behältern und 20-mm- bzw. 30-mm-Kugeln aus 1.4034 (DIN X46Cr13) Edelstahl genutzt.

Die gemahlenen Erze wurden bei Bedarf in einer Vibrationssiebmaschine AS 200 der Retsch GmbH mit einer Amplitude bis zu 3 mm nach der Korngröße im Siebbereich von 20 µm…25 mm fraktionierend getrennt.

5.2.2 Thermische Anlagentechnik

Die thermische Behandlung von zerkleinerten, lithiumhaltigen Erzen wurde im Luftstrom bis zu Temperaturen von 1200 °C in einem Laborrohrofen STF 16/50 von Carbolite Gero GmbH, Neuhausen, Deutschland, mit einer Heizrate von bis zu 50 $K \cdot min^{-1}$ durchgeführt. Der Gasstrom wurde nach dem Verlassen des Röhrenofens in einem Gaswäscher absorbiert.

5.2.3 Chemische Anlagentechnik im Labormaßstab

Zunächst wurden alle Versuche zum Aufschluss und in der Zweikammerelektrodialyse in Laboranlagen mit einem Fassungsvermögen von maximal einem Liter durchgeführt und bei Erfolg in den Technikumsmaßstab skaliert.

Aufschlussapparaturen

Für den drucklosen chemischen Aufschluss von lithiumhaltigen Erzen mit Mineralsäuren wurde eine Glasapparatur nach Abbildung 58 mit einem beheiz- und rührbaren 800-mL-Reaktor verwendet, welche es ermöglichte, den Destillatstrom aus dem Kühler (e) über einen Rückflussteiler (g) zu steuern sowie gasförmige Reaktionsprodukte im Gaswäscher (i) zu absorbieren.

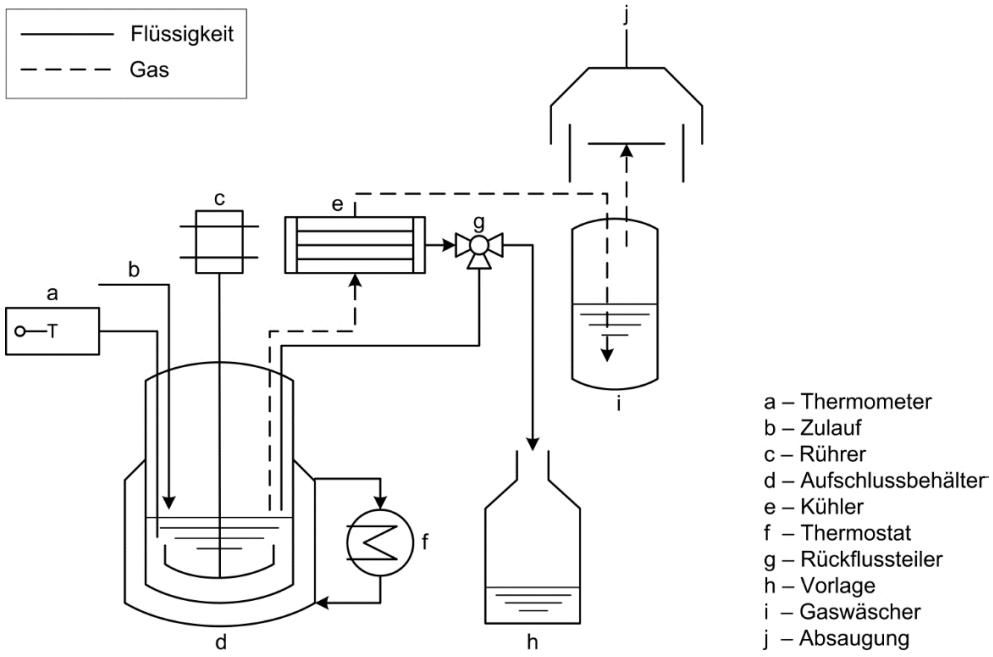

Abbildung 58. Experimenteller Aufbau zum Säureaufschluss von lithiumhaltigen Mineralien.

Chemische Aufschlüsse unter erhöhtem Druck mit Mineralsäuren und Kohlenstoffdioxid wurden in säurebeständigen Hastelloy C-4-Autoklaven BR-300 (Fassungsvermögen 600 mL) von Berghof Products + Instruments GmbH, Eningen unter Achalm, Deutschland, durchgeführt. Die rühr- und temperierbaren Autoklaven sind bis zu einem Arbeitsdruck von 180 bar und einer Maximaltemperatur von 300 °C unter Verwendung von Perfluorelastomerdichtungen (FFKM) der E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, USA, betreibbar. CO_2-Drücke über 57 bar, u. a. zur Durchführung von Versuchen mit *sc*-CO_2 wurden durch den Einsatz eines Verdichters Typ PM-101 der NWA GmbH, Lörrach, Deutschland, realisiert.

Elektrodialyse 0,75 L

Für die Untersuchungen zur Simulation elektrodialytischer Prozesse, sowie für Laborversuche zur Konzentrierung und Separierung mehrwertiger Kationen von lithiumhaltigen Lösungen wurde eine Zweikammerelektrodialyse vom Typ EDL02 der Hescon GmbH, Engstingen, Deutschland, mit zugehörigem ES36-Membranstapel verwendet. Die Spezifikationen sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28. Spezifikationen Zweikammerelektrodialyse Typ EDL02.

Parameter	Einheit	Wert
Behältervolumen	mL	750
Effektive Membranfläche	cm^2	36
Maximalanzahl Zellpaare	Stück	7
Maximale Betriebstemperatur	°C	39
Maximalstromdichte	$mA \cdot cm^{-1}$	35

Für die Untersuchungen wurden Neosepta® Elektrodialysemembranen der Astom Corp., Tokyo, Japan, verwendet, welche Standardanionenaustauschermembranen (Neosepta® AMX), monoselektive Anionenaustauschermembranen (Neosepta® ACS) sowie Standardkationenaustauschermembranen (Neosepta® CMX) und monoselektive Kationenaustauschermembranen (Neosepta® CMS) umfassen. Die Spezifikationen der verwendeten Membranen sind im Anhang Tabelle 43, S. 166 aufgeführt.[167] Aufgrund der teilweise benötigten Resistenz gegenüber Säuren wurden Spacer (Platzhalter zwischen den Membranen) aus Polyvinylchlorid (PVC) mit einer Dicke von 0,5 cm, Elektroden-Endplatten aus Polypropylen (PP) und mit Iridiumoxid beschichtete Titanelektroden (DSE®-Elektroden) von Permelec Electrode Ltd., Fujisawa, Japan, eingesetzt.

5.2.4 Chemische Anlagentechnik im Technikumsmaßstab

Im Technikumsmaßstab (Fassungsvermögen >1 L) wurden neben der Möglichkeit zur Durchführung von Dreikammelektrodialyseverfahren auch mögliche Skalierungserscheinungen der in den Laboranlagen erzielten vielversprechendsten Ergebnisse bei der Adaption in den nächstgrößeren Maßstab (Skalierungsfaktor 5…20) festgestellt.

Aufschlussapparaturen

Für den chemischen Aufschluss von Zinnwaldit mit Salzsäure im Kilogrammmaßstab wurde eine Optimix™ Apparatur der De Dietrich Process Systems GmbH, Mainz, Deutschland, mit einem rühr- und beheizbaren 16-L-Doppelmantelgefäß und einer 1.160 mm langen DN 80-Füllkörperkolonne verwendet.

Hochdruckversuche im Technikumsmaßstab mit überkritischen CO_2 wurden in einem 1,2 L fassenden rühr- und beheizbaren Hastelloy C-4 Autoklaven, BR-1000 von Berghof Products + Instruments GmbH bis zu einem Arbeitsdruck von 200 bar und einer Temperatur von 300 °C durchgeführt.

Elektrodialyse 10 L

Für die elektrodialytische Darstellung von Lithiumhydroxid unter Verwendung von bipolaren Membranen sowie zur Konzentrierung von lithiumhaltiger Lösung wurde eine Zweikammerelektrodialyse der Deukum GmbH, Frickenhausen, Deutschland mit einem Membranstapel Typ 100 verwendet. Die effektive Membranfläche je Zellpaar beträgt 100 cm^2. Die Lösungen wurden stufenlos mit einer Durchflussrate von 1...100 $L \cdot h^{-1}$ im Kreislauf von den jeweiligen Behältern (Fassungsvermögen 10 L) in den Membranstapel gefördert. Die Art der eingesetzten Membranen (Neosepta® Astom Corp.), Platzhalter (0,5 cm, PVC) und des Elektrodenmaterials (DSE®) waren identisch zur Laborelektrodialyse. Für die Versuche zur elektrodialytischen Salzspaltung wurden zudem bipolare Membranen fumasep® FBM der Fumatech GmbH, Bietigheim-Bissingen, Deutschland, verwendet (Spezifikationen siehe Anhang Tabelle 43, S. 166).[186]

5.3 Charakterisierung von Analyten

5.3.1 Atomabsorptionsspektrometer

Zur Charakterisierung von Kationen in Lösungen wurde ein contrAA® 700 Flammen-Atomabsorptionsspektrometer (F-AAS) mit kontinuierlicher Strahlungsquelle (engl. Continuum source, CS-AAS), 50-mm-Schlitzbrenner und Échellespektrometer der Analytik Jena AG, Jena, Deutschland, verwendet.

5.3.2 Röntgenspektrometer

Mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenspektrometers (engl. Energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) Spectro Xepos von Ametek, Inc., Berwyn, USA, wurden Elemente ab Ordnungszahl 13 (Aluminium) sowohl von Pulvern und Presslingen, als auch von

Flüssigkeiten quantitativ bestimmt. Die EDXRF ist zur Anregung mit einer 50-Watt-Endfensterröhre und einem Silizium-Drift-Detektor (SDD) ausgestattet.

Zur Herstellung von Presslingen wurde eine 15-t-Hydraulikpresse der Specac Ltd., Orpington, Großbritannien, eingesetzt.

5.3.3 Ionenchromatograph

Die Ionenchromatographie (IC) wurde für flüssige Phasen neben der Bestimmung von Anionen mittels einer ICS-1100 von Thermo Fisher Scientific GmbH, Schwerte, Deutschland, auch genutzt, um Übergangsmetallkationen quantitativ zu erfassen. Zur Bestimmung der Übergangsmetallkationen wurde eine ICS-3000 (Thermo Fisher) genutzt. In Tabelle 29 sind nachfolgend die wichtigsten IC-Spezifikationen zusammengefasst.

Tabelle 29. Spezifikation des Ionenchromatographen zur Detektion von Anionen und Übergangsmetallkationen.

Parameter	Anionen	Übergangsmetallkationen
Vorsäule	IonPac® AS22 (4x50mm)	IonPac® CG5A (4x50mm)
Hauptsäule	IonPac® AS22 (4x250mm)	IonPac® CS5A (4x250mm)
Detektorart	Leitfähigkeit	Variable Wellenlänge (VWD)

5.3.4 Dynamisch thermischer Analysator

Zur Bestimmung von Gewichtsänderungen und Wärmeflüssen von Probenmaterialien wurde die Thermogravimetrie (engl. Thermogravimetric analysis, TGA) mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA) gekoppelt. Die TGA-DTA der Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland, ist zur Analytik der emittierten gasförmigen Zersetzungsprodukte mit einem Massenspektrometer (MS) ThermoStar™ GSD 320 T3 der Pfeiffer Vacuum GmbH, Aßlar, Deutschland, und einem Nicolet iS 10 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (engl. Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) von Thermo Fisher Scientific GmbH, Schwerte, Deutschland, ausgestattet.

Zur Analyse von gasförmigen Zersetzungsprodukten bei der Kalzinierung von bis zu 25 g Probenmaterial wurde ein Laborröhrenofen mit einem QMG422 MS von Pfeiffer Vacuum GmbH, Aßlar, Deutschland, gekoppelt.

5.3.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Schicht- und Elektrolytmaterialien aus dem Akkumulatorenrecycling (Schwarzmasse) wurde an einem Elementaranalysator vario MICRO cube der Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Deutschland, am Institut für Organische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.

5.3.6 Partikelgrößenanalysator

Partikelgrößenverteilungen wurden durch den Einsatz der statischen Streulichtmessung mittels eines LS 13320 Partikelgrößenanalysators von Beckman Coulter, Brea, USA, bestimmt. Die dispergierten Proben wurden im Messbereich von 0,02…2.000 µm analysiert.

5.3.7 Spektralphotometer

Für Untersuchungen im ultravioletten (UV) und sichtbaren (engl. visible, Vis) Licht wurde ein temperierbares UV/Vis-Zweistrahlspektrometer Specord® 200 Plus der Analytik Jena AG, Jena, Deutschland, mit einem Wellenlängenbereich von 190…1.100 nm eingesetzt.

5.3.8 Röntgendiffraktometer

Untersuchungen zur qualitativen Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction measurements, XRD) von Feststoffen wurden an einem URD6 von Seifert-FPM GmbH, Freiberg, Deutschland, am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie Freiberg und an einem D5000 der Siemens AG, Berlin und München, Deutschland, am Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.

5.3.9 Sonstige Geräte

In Tabelle 30 sind die weiteren Geräte aufgeführt, welche zur Durchführung der Versuche eingesetzt wurden.

Tabelle 30. Übersicht weiterer eingesetzter Geräte.

Gerät	Bezeichnung	Hersteller
pH-Messgerät	SevenExcellence™ Gerät mit InLab Expert Pro ISM-10m-Elektrode	Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland
Leitfähigkeits-messgerät	FiveGo ™ Gerät mit LE703-Leitfähigkeitselektrode	Mettler-Toledo GmbH
Titrator	877 Titrino plus	Deutsche METROHM GmbH, Filderstadt, Deutschland
Rotationsver-dampfer	RV 10 basic Rotationsverdampfer mit HB 10 basic Heizbad	IKA®-Werke GmbH, Staufen, Deutschland
Drehschieber-Vakuumpumpe	P 4 E	Gardner Denver Thomas GmbH, Fürstenfeldbruck, Deutschland

5.4 Analytische Methoden

5.4.1 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Analyse von Kationen wird im Luft/Acetylen- bzw. Lachgas/Acetylen-Gasstrom durchgeführt, wobei die zu untersuchenden Lösungen und Standards zur Stabilisierung mit 1 Gew.-% Salzsäure in den Kalibrierbereich verdünnt werden. Die hergestellten Multielementstandards der Achtpunktkalibrierung im Bereich von 0,125…15 $mg \cdot L^{-1}$ werden genau wie der Blindwert (Reinstwasser) und Referenzwert (1 Gew.-% HCl) bei jeder Analysenreihe erneut vermessen, wobei der Regressionskoeffizient der Kalibriergerade bzw. –kurve immer mindestens 0,990 beträgt. Die gewählten charakteristischen Wellenlängen für Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetalle sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31. Analysenlinien der mittels AAS detektierten Alkalimetallkationen.

Art	Element	Flamme	Analysenlinie [nm]
Alkali-metalle	Lithium	80 $L \cdot h^{-1}$ Luft/Acetylen	670,7845
	Natrium		589,5924
	Kalium		766,4908
	Rubidium		780,0270
Erdalkali-metalle	Magnesium	80 $L \cdot h^{-1}$ Luft/Acetylen	285,2125
	Calcium	210 $L \cdot h^{-1}$ Lachgas/Acetylen	239,8559
Übergangs-metalle	Aluminium	210 $L \cdot h^{-1}$ Lachgas/Acetylen	396,1520
	Eisen	80 $L \cdot h^{-1}$ Luft/Acetylen	248,3270

Für die meisten Elemente wird zur Bestimmung der Konzentration die Primärlinie ausgewählt. Ausnahmen stellen Natrium mit geringen charakteristischen Konzentrationen von 0,003 $mg \cdot L^{-1}$ (vgl. Lithium 0,12 $mg \cdot L^{-1}$) und Calcium (0,008 $mg \cdot L^{-1}$) dar, wobei hierfür die Sekundärlinien mit einer geringeren relativen Empfindlichkeit genutzt werden.[187]

5.4.2 Ionenchromatographie

Zur Bestimmung von Anionen, insbesondere von Fluorid- und Nitrat-Ionen, und quantitativer Bestimmung des Ladungszustandes von Übergangsmetallkationen werden die Proben mit Reinstwasser in den Kalibrierbereich verdünnt und in 5-mL-IC-Vials mit Septum-Deckel zur Verhinderung von Oxidation, insbesondere von Eisen(II), überführt. In Tabelle 32 sind nachfolgend die wichtigsten IC-Betriebsparameter aufgeführt.

Tabelle 32. Betriebsparameter der eingesetzten Ionenchromatographie zur Bestimmung von Anionen und Übergangsmetallkationen.

Parameter	Anionen	Übergangsmetallkationen
Haupteluent	3,0 $mmol \cdot L^{-1}$ $NaHCO_3$/ 3,0 $mmol \cdot L^{-1}$ Na_2CO_3	7,0 $mmol \cdot L^{-1}$ Dimethylpyridin-2,6-dicarboxylat 66,0 $mmol \cdot L^{-1}$ Kaliumhydroxid 5,6 $mmol \cdot L^{-1}$ Kaliumsulfat 74,0 $mmol \cdot L^{-1}$ Ameisensäure
Eluentenfluss	1,2 $mL \cdot min^{-1}$	1,0 $mL \cdot min^{-1}$
Kalibrierbereich	1…100 $mg \cdot L^{-1}$	0,1…20 $mg \cdot L^{-1}$
Kalibrierpunkte		8
Injektionsvolumen		10 µL

Für die Bestimmung der Übergangsmetallkationen wird zusätzlich noch ein Nachsäulenderivatisierungsreagenz verwendet. Die Lösung setzt sich aus 2-Dimethylaminoethanol (1,0 $mol \cdot L^{-1}$), Ammoniumhydroxid (0,5 $mol \cdot L^{-1}$), Natriumhydrogencarbonat (0,3 $mol \cdot L^{-1}$) und 4-(2-Pyridylazo)-resorcin (0,5 $mmol \cdot L^{-1}$) zusammen.

5.4.3 Röntgenspektrometrie

Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Analysenergebnisse der EDXRF-Messungen zu minimieren werden für Flüssigkeiten (3,0 ± 0,1 g) und Pulver (4,0 ± 0,1 g) immer möglichst identische Probenmengen eingewogen. Grobkörnige Pulverproben werden im Vorfeld auf

eine Korngröße <100 µm zerkleinert und Suspensionen über eine 10…16 µm G4-Glasfritte klarfiltriert.

Presslinge mit einem Durchmesser von 32 mm werden aus Pulvern (4,0 ± 0,02 g) unter Zusatz von 1,0 ± 0,02 g Wachs (Cereox, Fluxana GmbH, Bedburg-Hau, Deutschland) für 10 s bei einem Druck von 10 t hergestellt.

5.4.4 Dynamische thermische Analyse

Für die TGA-DTA-MS-Untersuchungen werden ca. 20…25 mg Probenmaterial in einem 150-µL-Korundtiegel mit Deckel im Stickstoff-Trägergasstrom (50 $mL \cdot min^{-1}$) auf Temperaturen bis zu 1.000 °C bei Heizraten von 5 $K \cdot min^{-1}$ bzw.10 $K \cdot min^{-1}$ erhitzt. Das MS wird im Scanmodus bis zu einem Masse-Ladungsverhältnis (m/z) von 120 betrieben.

5.4.5 Partikelgrößenanalyse

Zur Analyse der Partikelgrößenverteilung von Mineralien mit einem Grobkornanteil wird zunächst die Fraktion >2 mm mittels Siebung abgetrennt. Die Siebfraktion <2 mm wird in Wasser dispergiert und im Messbereich von 0,04…2.000 µm nach dem optischen Modell der Fraunhofer Theorie analysiert.

5.4.6 Spektralphotometrie

Die Bestimmung von gelöstem Silizium erfolgt mittels UV/Vis-Messungen als Molybdänblau bei einer Wellenlänge von $\lambda = 812$ nm im Messbereich von 0,1…1,0 $mg \cdot L^{-1}$.[188]

Die photometrische Eisenbestimmung wird im Messbereich von 0,01…5 $mg \cdot L^{-1}$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 510$ nm nach DIN 38406 durchgeführt.

5.5 Versuchsvorschriften

Im nachfolgenden Abschnitt werden die genutzten Versuchsabläufe zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen dargelegt, wobei zunächst auf die Betrachtung von experimentellen Fehlern eingegangen wird.

5.5.1 Angabe von Fehlern

Fehlerangaben sind nur bei mindestens drei unabhängigen Messungen in Form eines Fehlerbalkens angegeben. Diese Fehlerbalken entsprechen jeweils der Standardabweichung des berechneten Mittelwertes. Eine Ausnahme stellt die statistische Versuchsplanung dar. Hierbei wird aus der dreifachen Versuchswiederholung des Mittelpunktes m der experimentelle Fehler des gesamten Versuchsplans über die Software „STATGRAPHICS“, Version 16.2.04, StatPoint Technologies Inc., Warrenton, USA bestimmt und in Form von signifikanten und nicht signifikanten Effekten (Einflussgrößen im Bereich des experimentellen Fehlers) ausgegeben.

5.5.2 Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit mittels Säureaufschluss

Als Ausgangsmaterial wird Zinnwalditkonzentrat mit der Zusammensetzung nach Tabelle 26, S. 134 mit einem d_{50}-Wert von 22,4 µm verwendet.

<u>Kohlenstoffdioxidaufschlüsse im Autoklaven</u>

In einen BR-300-Autoklaven werden 1 g Zinnwalditkonzentrat und 100 mL gegeben und unter Rühren (500 rpm) bei einem CO_2-Druck von 150 bar und einer Temperatur von 150 °C umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 24 h und dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird der Überdruck aus dem System abgelassen und die Suspension über eine G4-Glasfritte (Porengröße 10…16 µm) getrennt. Anschließend wird der Filterkuchen zweimalig mit jeweils 50 mL destilliertem Wasser gewaschen und mittels AAS das Filtrat auf dessen Lithiumgehalt analysiert.
Li-Mobilisierung: 2…4 %.

Aufschlüsse mit Salzsäure im Labormaßstab

Die Versuche zum Aufschluss von Zinnwaldit werden in einer Glasapparatur nach Abbildung 58 durchgeführt. Die Optimierungsversuche zur Maximierung der Lithiummobilisierung sind im Anhang in Tabelle 44, S. 167 zusammengefasst.

Für einen optimierten Aufschluss mit Säurerückgewinnungsverfahren werden 200 g Zinnwalditkonzentrat mit 600 mL HCl (29%ig) versetzt und unter Rückfluss und Rühren bei 500 rpm bei auf eine Temperatur von ~107 °C erhitzt. Während der gesamten Dauer von 5 h erfolgt die Absorption von freiwerdendem Chlorwasserstoff in einem Gaswäscher. Nach drei Stunden Aufschlussdauer wird die im Überschuss eingesetzte Salzsäure mittels Destillation bis zu einem Flüssig:Fest-Verhältnis von etwa 1,5:1 entfernt. Anschließend werden 100 mL H_2O kontinuierlich im Zeitraum von etwa einer Stunde zur Aufschlusslösung unter Erhaltung eines Flüssig:Fest-Verhältnisses von 1,5…1,7:1 hinzugefügt.

Nach Beendigung und Abkühlung des Reaktionsgemisches erfolgt die Abtrennung des Laugungsrückstandes mittels Vakuumfiltration bei 200 mbar mit einer G 2 Glasfritte (40…100 µm Porengröße) und zweimaligen Waschen des Filterkuchens mit jeweils 200 mL destilliertem Wasser. Die Bestimmung des Lithiumgehaltes im Filtrat erfolgt mittels AAS, während die Säuregehalte im Destillat und im Gaswäscher mittels Titration bestimmt werden.
Li-Mobilisierung: 90…92 %, Rückgewinnungsrate HCl: 82…86 %.

Aufschlüsse mit Salzsäure im Technikumsmaßstab

Salzsäureaufschlüsse im Technikumsmaßstab werden anlog zu den Versuchen im Labormaßstab durchgeführt. Hierfür werden 6,0 L Salzsäure (29%ig) und 2 kg Zinnwalditkonzentrat bei einer Reaktionstemperatur von ~107 °C über einen Zeitraum von 7 h umgesetzt.
Li-Mobilisierung: 93…94 %, Rückgewinnungsrate HCl: 81…85 %.

Abtrennung von Eisen aus der polymetallischen Aufschlusslösung

i) Eisenhydroxidfällung

Zu 100 mL salzsaurer Zinnwalditaufschlusslösung wird Natriumhydroxid bis zum Erreichen des vorgegebenen pH-Wertes hinzugegeben. Der Niederschlag wird mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) abgetrennt und zweimalig mit jeweils 25 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die Gehalte im Filtrat werden mittels AAS bzw. IC (F^-) bestimmt und die Fällungsraten berechnet. Eine Übersicht der Versuche zur Hydroxidfällung ist im Anhang in Tabelle 45, S. 167 dargestellt.

ii) Eisenoxalatfällung

Um eine mögliche Oxidation von Eisen(II) zu verhindern, werden sowohl der Aufschluss als auch die Oxalatfällung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Mittels Natriumhydroxid erfolgt die pH-Werteinstellung von 1,0 L Aufschlusslösung auf pH = 3. Anschließend wird $Na_2S_2O_3$ als Reduktionsmittel für Eisen(III) hinzugegeben, bevor die Lösung mit 201,7 g (1,505 mmol) $Na_2C_2O_4$ (1,3 Äquivalente bezüglich Eisen und Aluminium) versetzt wird. Der Niederschlag wird mittels Vakuumfiltration (200 mbar, G4) abgetrennt, zweimalig mit jeweils 100 mL destilliertem Wasser gewaschen und bei 70 °C getrocknet.
FeC_2O_4-Ausbeute: 48,8 g (338 mmol), Fe-Fällungsrate: 93 %, Reinheit: 98 %.

iii) Eisenabtrennung über Fällung als Berliner Blau

Die Optimierungsversuche zur Erhöhung der Eisenfällungsrate als Berliner Blau ($Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3$) in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration und der $Na_4[Fe(CN)_6]$-Menge sind im Anhang in Tabelle 46, S. 168 zusammengefasst.

Für eine optimierte Eisenabtrennung werden zu 1,0 L Aufschlusslösung (pH = 0,3) 99,7 g (328 mmol) $Na_4[Fe(CN)_6]$ (1,2-facher stöchiometrischer Überschuss bezüglich Gleichung (13), S. 41) gelöst in Wasser (560 g H_2O) hinzugegeben. Die Suspension wird 30 min bei 500 rpm gerührt, bevor der Niederschlag ($Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$) mittels Zentrifugation bei 5.000 rpm abgetrennt wird. Anschließend wird das Rohprodukt zweimalig mit jeweils 100 mL destilliertem Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet.
Berliner Blau-Ausbeute: 111,9 g (99 mmol, 99,9 %), Reinheit: 99 %.

Zur Eisenhydroxidfällung und Rückgewinnung von $Na_4[Fe(CN)_6]$ werden 100 g des getrockneten Berliner Blaus in 200 mL Wasser suspendiert und 51,3 g (1.283 mmol) NaOH

bis zum Erreichen von pH ~11 hinzugegeben. Der braune Niederschlag wird mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) abgetrennt, zweimalig mit jeweils 50 mL destilliertem Wasser gewaschen und bei 70 °C getrocknet.
FeO(OH)-Ausbeute: 31,5 g (355 mmol, 99,9 %), Reinheit: 99 %.

Fällung des Natrium-Kalium-Kryoliths $(Na_{2,6}K_{0,4})AlF_6$

Die Versuche zur Ermittlung der Abhängigkeit der Fällungsraten vom pH-Wert sind im Anhang in Tabelle 47, S. 168 aufgeführt.

Für möglichst geringe Lithiumverluste wird der pH-Wert von 1,0 L eisenarmer Aufschlusslösung mit NaOH auf pH = 3,0 eingestellt. Die benötigte Menge an Natriumfluorid ergibt sich aus dem Aluminiumgehalt (14,0 $g \cdot L^{-1}$ Al, 519 mmol) abzüglich des Fluoridgehaltes (6,3 $g \cdot L^{-1}$ F, 335 mmol). Unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Verhältnisses von Al/F im Kryolith (1:6) ergibt sich die benötigte Menge von 2.779 mmol. Nach der Zugabe von 116,7 g (2.779 mmol) wird die Suspension 30 min bei 500 rpm gerührt. Der Niederschlag wird mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) abgetrennt, zweimalig mit jeweils 150 mL destilliertem Wasser gewaschen und bei 70 °C getrocknet.
$(Na_{2,6}K_{0,4})AlF_6$-Ausbeute: 111,4 g (515 mmol, 99 % bzgl. Al), Reinheit: 98 %.

Elektrodialytische Konzentrierung

3,0 L einer eisen- und aluminiumarmen Aufschlusslösung mit einem Lithiumgehalt von 2,0 $g \cdot L^{-1}$ werden in den Diluatkreislauf und 1,0 L destilliertes Wasser in den Konzentratkreislauf der 10-L-Elektrodialyse vorgelegt. Der Membranstack wird mit 10 Zellpaaren an Standardanionenaustauschermembranen (Neosepta® AMX) sowie monoselektiven Kationenaustauschermembranen (Neosepta® CMS) bestückt und bei einer konstanten Spannung (10 V) und einer maximalen Stromstärke von 1,5 A betrieben. Als Elektrolyt fungiert eine 2,5%ige Natriumsulfatlösung. Nach einer Dauer von 5 h wird der Prozess gestoppt und das Konzentrat (1,4 L) und Diluat (2,6 L) auf deren Lithiumgehalte analysiert.
Li-Gehalt Konzentrat: 4,20 $g \cdot L^{-1}$, Li-Gehalt Diluat: <0,05 $g \cdot L^{-1}$, Li-Ausbeute: >98 %, Gehalte mehrwertiger Kationen (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) Konzentrat: <50 $mg \cdot L^{-1}$.

Eindampfung und Kochsalzabtrennung

Im vakuumbetriebenen Rotationsverdampfer wird bei eine Heizbadtemperatur von 50 °C, einem Druck von 80 mbar und einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 rpm der Lithiumgehalt der elektrodialytisch konzentrierten, lithiumhaltigen Lösung (1,4 L, 4,20 $g \cdot L^{-1}$ Li) auf 10,0 $g \cdot L^{-1}$ Li erhöht. Dabei auskristallisiertes Natriumchlorid wird mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) bei 30 °C abgetrennt und bei 70 °C getrocknet.
NaCl-Ausbeute: 91,7 $g \cdot L^{-1}$ (1.567 mmol), Reinheit: 97 %.

Lithiumcarbonatfällung

1,0 L des konzentrierten Filtrates wird auf 90 °C erhitzt und anschließend unter Rühren 85,7 g (809 mmol) Na_2CO_3 (1,05 stöchiometrischer Überschuss) hinzugegeben. Das Rohprodukt wird von der heißen Suspension durch Vakuumfiltration (100 mbar, G4) abgetrennt, zweimalig mit jeweils 65 mL heißem Wasser (90 °C) gewaschen und bei 70 °C getrocknet.
Li_2CO_3-Ausbeute: 47,3 $g \cdot L^{-1}$ (640 mmol, 83 %), Reinheit: 98 %.

5.5.3 Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit mittels CO_2-Aufschluss

Als Ausgangsmaterial wird Zinnwalditkonzentrat mit der Zusammensetzung nach Tabelle 26, S. 134 mit einem d_{50}-Wert von 22,4 µm verwendet.

Kalzinierung des Zinnwalditkonzentrates

Zinnwalditkonzentrat wird in einem Röhrenofen für 3 h auf 950 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen des kalzinierten Materials wird es in einer Kugelmühle aufgemahlen. Die Korngrößenanalyse (Korngrößenverteilungen siehe Anhang Abbildung 60, S. 159) ergibt d_{50}-Werte von 67 µm (Probe a), 18 µm (Probe b) und 4,3 µm (Probe c).

Die kristallographische Zusammensetzung wird mittels XRD und die Elementgehalte mittels RFA analysiert. Die Lithiumbestimmung erfolgt mittels AAS und die Fluoridbestimmung mittels IC aus einem Königswasseraufschluss.

Königswasseraufschluss

Referenzaufschlüsse zur Lithium- und Fluoridbestimmung des kalzinierten Zinnwalditkonzentrates werden in einer Glasapparatur mit Königswasser (68 % HNO_3:36 % HCl = 1:3) durchgeführt. Hierfür werden 5 g Probe mit 50 mL Königswasser versetzt und unter Rückfluss (ca. 108 °C) und Rühren bei 400 rpm für 2 h erhitzt. Der silikatische Rückstand wird mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) abgetrennt und zweimalig mit jeweils 50 mL destilliertem Wasser gewaschen.
Li_2O-Gehalt im kalzinierten Zinnwalditkonzentrat: 3,0 Gew.-%.

CO_2-Aufschluss im Autoklav

Die durchgeführten Versuche zur Untersuchung der Einflussgrößen auf die Lithiumausbringung sind im Anhang in Tabelle 48, S. 169 aufgeführt.

Bei einem Kompromiss aus Lithiummobilisierung und geeigneter Konzentration für die nachfolgende elektrodialytische Konzentrierung werden 13,4 g kalziniertes und zerkleinertes Material der Probe b (d_{50} = 18 µm) mit 400 mL destilliertem Wasser in einen BR-300-Autoklav gegeben. Unter Rühren bei 500 rpm wird die Suspension mit einer Heizrate von ca. 5 $K \cdot min^{-1}$ auf 230 °C erhitzt. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wird CO_2 hinzugefügt und ein Druck von 100 bar eingestellt. Die Aufschlussdauer beträgt 3 h. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Druck auf <30 °C abgekühlt und nachfolgend auf Normaldruch dekomprimiert. Der Rückstand wird mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) abgetrennt und das Filtrat mittels AAS auf dessen Gehalte analysiert.
Li-Mobilisierung: 57 %, $LiHCO_3$-Gehalt: 2,60 $g \cdot L^{-1}$.

Eine Zusammenstellung der Optimierungsversuche mittels statistischer Versuchsplanung für die Zielgrößen Lithium- und Rubidiumaufschlussraten unter Variation der Na_2CO_3-Zugabe (0…3,14 $mmol \cdot g^{-1}$ Mineral), der K_2CO_3-Zugabe (0…3,14 $mmol \cdot g^{-1}$ Mineral) sowie des Flüssig:Fest-Verhältnisses (10…50:1) ist nachfolgend in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33. Übersicht des statistischen Versuchsplans zur Erhöhung der Li- und Rb-Aufschlussraten in Abhängigkeit des Flüssig:Fest-Verhältnisses sowie der Natrium- und Kaliumcarbonatzugabe.

Versuchs-nummer	Flüssig:Fest-Verhältnis	Mineral [g]	K_2CO_3 [mmol·g^{-1}]	K_2CO_3 [g]	Na_2CO_3 [mmol·g^{-1}]	Na_2CO_3 [g]
1	30:1	6,67	1,57	1,44	1,57	1,11
2	10:1	20,00	-	-	-	-
3	50:1	4,00	3,14	1,73	-	-
4	50:1	4,00	3,14	1,73	3,14	1,33
5	10:1	20,00	1,57	4,33	1,57	3,32
6	30:1	6,67	3,14	2,89	1,57	1,11
7	50:1	4,00	1,57	0,87	1,57	0,66
8	10:1	20,00	-	-	-	-
9	10:1	20,00	3,14	8,67	-	-
10	50:1	4,00	-	-	-	-
11	30:1	6,67	-	-	1,57	1,11
12	10:1	20,00	3,14	8,67	3,14	6,65
13	30:1	6,67	1,57	1,44	3,14	2,22
14	30:1	6,67	1,57	1,44	-	-
15	30:1	6,67	1,57	1,44	1,57	1,11
16	30:1	6,67	1,57	1,44	1,57	1,11
17	50:1	4	-	-	3,14	1,33

Die eingesetzten Mengen der Salze beziehen sich auf die Carbonatisierung des enthaltenen Lithiums (1,40 Gew.-% Li, 2,02 mmol·g^{-1}) und Rubidiums (0,55 Gew.-% Rb, 0,07 mmol·g^{-1}) im kalzinierten Zinnwalditkonzentrat. Die Grenzen liegen bei 0 bis 1,5 Äquivalente, wobei ein Äquivalent 2,09 mmol·g^{-1} entspricht. Die Versuche werden jeweils mit 200 mL Laugungsmedium und einem Druck von 100 bar bei einer Aufschlussdauer von 3 h durchgeführt. Die Planung und Auswertung erfolgt mittels der Software „STATGRAPHICS“. Die Laugungsergebnisse des statistischen Versuchsplans sind im Anhang in Tabelle 49, S. 170 zusammengefasst. Der Fehler der experimentellen Durchführung ergibt sich aus der Dreifachbestimmung des Mittelpunktes für die Lithium- (65,6 ± 2,0 %) und Rubidiumaufschlussrate (39,3 ± 2,3 %).

Elektrodialytische Konzentrierung

5,0 L einer lithiumhaltigen Aufschlusslösung ($LiHCO_3$-Gehalt 2,60 $g \cdot L^{-1}$) werden in den Diluatkreislauf und 0,1 L destilliertes Wasser in den Konzentratkreislauf der 10-L-Eelektrodialyse vorgelegt. Der Membranstack wird mit 10 Zellpaaren an Standardanionenaustauschermembranen (Neosepta® AMX), sowie monoselektiven Kationenaustauschermembranen (Neosepta® CMS) bestückt und bei einer konstanten Spannung (10 V) und einer maximalen Stromstärke von 1,0 A betrieben. Als Elektrolyt fungiert eine 2,5%ige Natriumsulfatlösung. Nach einer Dauer von 3 h wird der Prozess gestoppt und das Konzentrat (0,15 L) und Diluat (4,95 L) auf deren Lithiumgehalte analysiert.
$LiHCO_3$-Gehalt Konzentrat: 83,0 $g \cdot L^{-1}$ (8,48 $g \cdot L^{-1}$ Li), $LiHCO_3$-Gehalt Diluat: 97 $mg \cdot L^{-1}$ (10 $mg \cdot L^{-1}$ Li), Li-Ausbeute: 96 %.

Lithiumcarbonatfällung

Zur Fällung von Lithiumcarbonat wird die konzentrierte Lösung auf 90 °C erhitzt. Unter CO_2-Freisetzung fällt Li_2CO_3 aus. Anschließend wird die heiße Suspension mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) aufgetrennt und das Rohprodukt bei 70 °C getrocknet.
Li_2CO_3-Ausbeute: 5,6 g (83 %), Reinheit: 99 %.

5.5.4 Aufschluss von Schwarzmasse mittels CO_2-Aufschluss

Als Ausgangsmaterial wird zerkleinerte Schwarzmasse mit der Zusammensetzung nach Tabelle 27, S. 135 und einem d_{50}-Wert von 22,1 µm verwendet.

5 g Schwarzmasse wird mit 250 mL destilliertem Wasser in einen BR-300-Autoklav gegeben. Unter Rühren bei 500 rpm wird die Suspension mit einer Heizrate von ca. 5 $K \cdot min^{-1}$ auf 230 °C erhitzt. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wird CO_2 hinzugefügt und ein Druck von 100 bar eingestellt. Die Aufschlussdauer beträgt 3 h. Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter Druck auf <30 °C abgekühlt und nachfolgend auf Normaldruck dekomprimiert. Der Rückstand wird mittels Vakuumfiltration (100 mbar, G4) abgetrennt und das Filtrat mittels AAS auf dessen Gehalte analysiert.
Li-Mobilisierung: 99,2 %, $LiHCO_3$-Gehalt: 6,89 $g \cdot L^{-1}$.

5.5.5 Lithiumsalzspaltung mittels bipolarer Elektrodialyse

Die Herstellung von lithiumhydroxidhaltiger Lösung durch den Einsatz der bipolaren Elektrodialyse erfolgt an der 10-L-Dreikammerelektrodialyse. Der Membranstack wird dabei mit 6 Zellpaaren, bestehend aus Anionenaustauschermembranen Neosepta® AMX, Standardkationenaustauschermembranen Neosepta® CMX bzw. monoselektiven Kationenaustauschermembranen Neosepta® CMS und bipolaren Membranen fumasep® FBM mit einer resultierenden effektiven Gesamtmembranfläche von 600 cm^2 bestückt.

Die Elektrodialyse wird bei einer Spannung von 12 V und einer maximalen Stromstärke von 4,5 A betrieben. Als Elektrolyt wird eine 2,5 Gew.-% Lithiumsulfatlösung eingesetzt, um einen Einfluss durch Migration von Fremdionen auszuschließen.

In den Diluatkreislauf der Elektrodialyse wird eine lithiumsulfathaltige Modelllösung vorgelegt, während im Säure- und lithiumhydroxidhaltigen Basenkreislauf destilliertes Wasser eingesetzt wird. Die wässrige Modelllösung wird aus Lithiumsulfat-Monohydrat (Spezifikationen siehe Anhang Tabelle 39, S.159) hergestellt und vor dem Einsatz in der Elektrodialyse über eine 10…16 µm G4-Glasfritte klarfiltriert.

Die Analyse der Lithiumgehalte erfolgt mittels AAS. Die Säure- und Basenkonzentrationen werden durch Titration von 1 mL Probenvolumen gegen 0,1 M Natronlauge bzw. 0,1 M Salzsäure bestimmt. Volumenveränderungen werden über eine Skala am jeweiligen Vorlagebehälter der Kreisläufe abgelesen. Die Berechnung der Stromausbeute erfolgt nach Gleichung (38).[110]

$$\eta_j = \frac{\Delta n_{real}}{\Delta n_{theoretisch}} = \frac{V \cdot \Delta c_j \cdot z_j \cdot F}{I \cdot k \cdot \Delta t} \qquad j = H^+, OH^-, Gesamt \tag{38}$$

In die Berechnung gehen neben der Faraday-Konstante F auch die Ladungszahl z, das Volumen V, der Konzentrationsunterschied Δc, die Anzahl der Zellpaare k sowie die Prozesszeit Δt und die elektrische Stromstärke I ein. Eine Übersicht der Versuchsergebnisse des Modellversuches ist im Anhang in Tabelle 50 und Tabelle 51, S. 171 aufgeführt.

5.5.6 Simulation elektrodialytischer Prozesse

Die praktischen Untersuchungen zur Simulation von anorganischen elektrodialytischen Prozessen werden an der 750-mL-Zweikammerelektrodialyse durchgeführt. Der Membranstack wird mit 5 Zellpaaren, bestehend aus Anionenaustauschermembranen Neosepta® AMX und monoselektiven Kationenaustauschermembranen Neosepta® CMS oder Standardkationenaustauschermembranen Neosepta® CMX mit einer resultierenden effektiven Gesamtmembranfläche von 180 cm^2 bestückt.

Die Elektrodialyse wird bei einer Spannung von 5 V und einer maximalen Stromstärke von 1,2 A betrieben. Als Elektrolyt kommt eine 2,5%ige Natriumsulfatlösung zum Einsatz, wobei in Systemen welche Natrium als Komponente enthalten dieser durch eine 2,5%ige Kaliumsulfatlösung ersetzt wird, um einen Einfluss durch Migration von Natriumionen vom Elektrolyt in einen der Prozesskreisläufe auszuschließen.

Bestimmung der Membranalkaliselektivitäten

Zur Bestimmung der Membranselektivitäten für einwertige Kationen werden jeweils 500 mL Zweikomponentenmodelllösung genutzt, welche aus einem einwertigen und einem mehrwertigen Sulfatsalz zusammengesetzt ist. Die hergestellte Modelllösung wird in den Diluatkreislauf der Elektrodialyse überführt und bei konstanter Leitfähigkeit, ohne Anlegen eines elektrischen Feldes, erstmals beprobt (Probe 0). Im Konzentratkreislauf werden 500 mL destilliertes Wasser vorgelegt und die Gehalte der genommen Proben beider Kreisläufe durch Bestimmung der Kationenkonzentrationen mittels AAS ermittelt.

Für jedes untersuchte System (k^+-$k^{2\ldots4+}$) werden zwei Lösungen in verschiedenen Konzentrationsbereichen bis zu einer Gesamtkonzentration von maximal 250 $mmol \cdot L^{-1}$ betrachtet. In Tabelle 34 sind die durchgeführten Versuche mit den praktisch bestimmten Ausgangszusammensetzungen (AAS) zur Bestimmung der Membranalkaliselektivitäten mit monoselektiven Kationenaustauschermembranen Neosepta® CMS aufgeführt.

Tabelle 34. Zusammenfassung der untersuchten Systeme zur Bestimmung der Membranalkaliselektivitäten mit monoselektiven Kationenaustauschermembranen Neosepta® CMS.

System	k^+	$k^{2...4+}$	Gehalt k^+ [mmol·L^{-1}]	Gehalt $k^{2...4+}$ [mmol·L^{-1}]
k^+-k^{2+}	Li	Mg	147,0	15,0
			16,5	1,5
	Li	Ca	182,0	4,0
			17,0	2,0
	Li	Fe	171,5	13,7
			13,7	1,5
	Na	Fe	169,2	20,0
			17,0	2,0
	K	Fe	183,0	19,5
			19,5	2,5
k^+-k^{3+}	Li	Al	169,5	23,5
			15,0	2,5
	Li	Fe	212,0	32,0
			20,0	1,5
k^+-k^{4+}	Li	Ce	174,5	21,5
			18,5	2,5

Aufgrund der begrenzten Löslichkeit und dem damit einhergehenden Risiko der Membranverblockung wird im System Li^+-Ca^{2+} ein maximaler Calciumgehalt von 4 mmol·L^{-1} (545 mg·L^{-1} $CaSO_4$) eingesetzt.

Zur Bestimmung der Membranselektivitäten wird der Konzentratkreislauf zu Beginn des elektrodialytischen Prozesses in kurzen Abständen beprobt. Zur Auswertung werden nur Proben mit k^+-Ausbeuten <10 % berücksichtigt, um eine signifikante Änderung der Zusammensetzung des Diluatkreislaufes zu vermeiden. In Tabelle 35 ist die Versuchsreihe für das System Li^+-Fe^{2+} im oberen Konzentrationsbereich unter Verwendung von monoselektiven Kationenaustauschermembranen Neosepta® CMS zusammengefasst.

Tabelle 35. Versuchsreihe zur Bestimmung der Membranalkaliselektivitäten des Systems Li^+-Fe^{2+}.

Probe	Gehalt Li^+ [mg·L^{-1}]	Gehalt Fe^{2+} [mg·L^{-1}]	Gehalt Li^+ [mmol·L^{-1}]	Gehalt Fe^{2+} [mmol·L^{-1}]	Li^+-Ausbeute [%]	Membran-alkaliselek-tivität [%]
0	0,30	0,08	0,044	0,002	-	-
1	5,39	0,36	0,777	0,007	0,5	87,6
2	10,00	0,90	1,440	0,015	0,8	85,8
3	12,42	0,96	1,789	0,016	1,0	87,8
4	19,70	1,40	2,838	0,024	1,7	88,6
5	65,60	4,50	9,451	0,079	5,5	88,7

Die Probe 0 dient als Blindwert für die Ausgangszusammensetzung des Konzentratkreislaufes. Die Membranalkaliselektivität errechnet sich aus dem einfachen arithmetischen Mittel der Mittelwerte der beiden Versuchsreihen in den verschiedenen Konzentrationsbereichen. Eine Übersicht der Ergebnisse der Systeme k^+-Fe^{2+} ist im Anhang Tabelle 52, S. 172 und der Systeme Li^+-$k^{1\ldots4+}$ im Anhang Tabelle 53, S. 172 zusammengefasst. Vergleichend wurde ebenfalls die Membranalkaliselektivität für Standardkationenaustauschermembranen Neosepta® CMX des Systems Li^+-Fe^{2+} bestimmt. In Tabelle 36 sind die Gehalte des oberen und unteren Konzentrationsbereiches und im Anhang Tabelle 54, S. 173 die Ergebnisse der experimentellen Bestimmung zusammengefasst.

Tabelle 36. Versuchsreihe zur Bestimmung der Membranalkaliselektivität des Systems Li^+-Fe^{2+} mit Standardkationenaustauschermembranen Neosepta® CMX.

System	k^+	$M_{(b)}$	Gehalt k^+ [mmol·L^{-1}]	Gehalt $k^{2\ldots3+}$ [mmol·L^{-1}]
k^+-k^{2+}	Li	Fe	196,0	19,0
			23,0	2,0

Eine Übersicht der Ergebnisse der Ergebnisse der Membranalkaliselektivitäten mit Standardkationenaustauschermembranen

Praktische Verifizierung der Simulationsergebnisse

Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse werden für monoselektive Kationenaustauschermembranen Neosepta® CMS und Standardkationenaustauscher-membranen Neosepta® CMX jeweils 500 mL Modelllösung des Zweikomponentensystems Li^+-Fe^{2+} bis zu Lithiumausbeuten >95 % prozessiert (Tabelle 37).

Tabelle 37. Zusammenfassung der untersuchten Systeme zur praktischen Verifizierung der Simulationsergebnisse mit SKAM Neosepta® CMX und MKAM Neosepta® CMS.

System	Membrantyp	Gehalt Li^+ [mmol·L^{-1}]	Gehalt Fe^{2+} [mmol·L^{-1}]
Li^+-Fe^{2+}	SKAM	23,1	1,90
	MKAM	44,2	6,65

Eine Übersicht der Versuchsergebnisse zur praktischen Verifizierung der Simulation mit SKAM und MKAM ist im Anhang Tabelle 55, S. 173 aufgeführt.

Praktische Bestimmung der Hydratationszahlen

Zur Ermittlung der Hydratationszahlen wird die Gewichtsveränderung des Diluatkreislaufes während des Elektrodialyseprozesses aufgenommen. Hierfür wird eine Waage unter dem Behälter für den Diluatkreislauf positioniert (experimenteller Aufbau siehe Anhang Abbildung 67, S. 172). Ein Volumen von 530 mL der hergestellten Modelllösung (Probe 0) wird eingefüllt und zunächst bis zur Gewichtskonstanz nach Ausfüllen des Totvolumens von 30 mL und Leitfähigkeitskonstanz ohne Anlegen eines elektrischen Feldes im Kreislauf gepumpt und noch bevor die Spannungsversorgung gestartet wird, beprobt (Probe 1). In regelmäßigen Abständen wird der Diluatkreislauf weiter beprobt und der zugehörige Gewichtverlust aufgenommen.

Der Gehalt der genommen Proben wird durch Bestimmung der Anionenkonzentration mittels IC ermittelt und die Hydratationszahlen jeweils zur Referenzprobe 1 bestimmt. Im Anhang Tabelle 41, S. 163 sind die Ergebnisse für einwertige Chloridsalze und in Tabelle 42, S. 164 für Lithiumsulfat zusammengefasst.

5.5.7 Kontinuierliche Filtration in der bipolaren Salzspaltung von Lithiumsulfat

Die Versuche der bipolaren Salzspaltung von verunreinigten lithiumhaltigen Lösungen mit bzw. ohne Einsatz einer kontinuierlichen Filtration des Basenkreislaufes werden an der 10-L-Dreikammerelektrodialyse analog zum Vorgehen der Lithiumsalzspaltung (Abschnitt 5.5.5, S. 153) durchgeführt.

Bei Versuchen unter Filtration des Basenkreislaufes wird die Filtrationseinheit kontinuierlich durchströmt. Zur Erhöhung des Durchflusses (>25 $L \cdot h^{-1}$) wird eine Unterdruckfiltration eingesetzt, wofür eine Drehschiebervakuumpumpe (Typ P 4 E, Gardner Denver Thomas GmbH) mit einem Saugvermögen von ~5 $m^3 \cdot h^{-1}$ und einer Motorleistung von 200 W zum Einsatz kommt.

Zur Verifizierung der Filterwirkung im Basenkreislauf werden 3 L einer Lithiumsulfatlösung (3.085 $mg \cdot L^{-1}$ Li), verunreinigt mit 57,7 $mg \cdot L^{-1}$ Fe, als Eisen(II)-sulfat vorgelegt und prozessiert. Verringert sich der Filterdurchfluss aufgrund von abgetrennten Hydroxidniederschlägen erfolgt ein Wechsel der Filtrationseinheit. Zur Analyse der abgetrennten Menge wird die Filtrationseinheit mehrmals mit 10%iger Salzsäure gespült, damit die Hydroxidniederschläge gelöst und anschließend mittels AAS analysiert.

Nach Abbruch des Versuches werden die Membranen mit wenig destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und Proben aus der Mitte der Membran mittels REM-Analyse untersucht. Zum Zeitpunkt des Abbruches werden zudem die Volumina der einzelnen Kreisläufe sowie deren Elementgehalte (Li, Fe) bestimmt. Im Anhang in Tabelle 56, S. 173 sind die Ergebnisse zur Verifizierung der Filterwirkung im Basenkreislauf aufgeführt.

6 Anhang

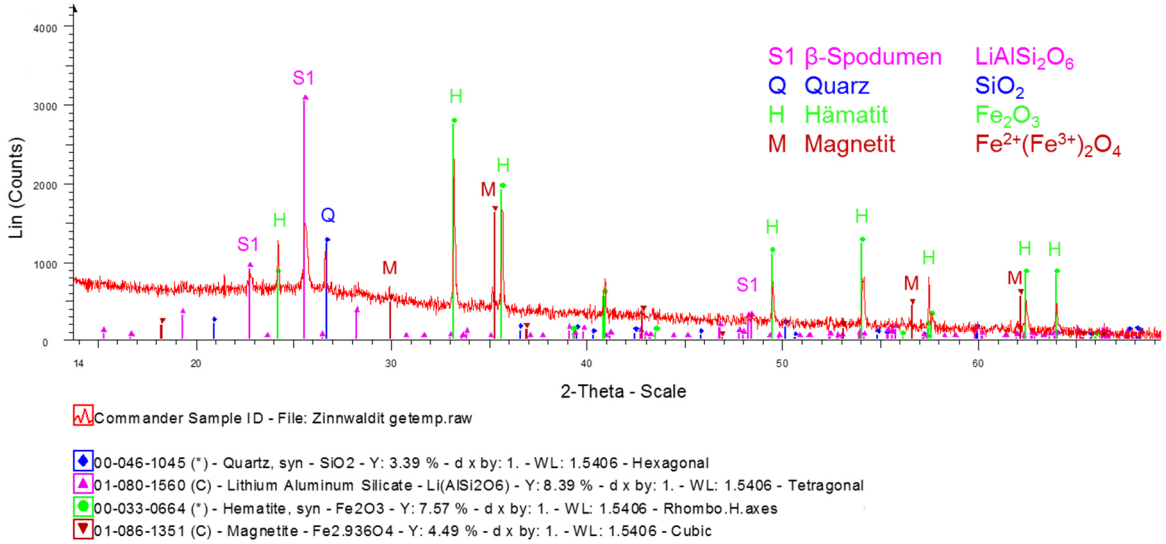

Abbildung 59. XRD-Messung von kalziniertem Zinnwalditkonzentrat (950 °C, 3 h).

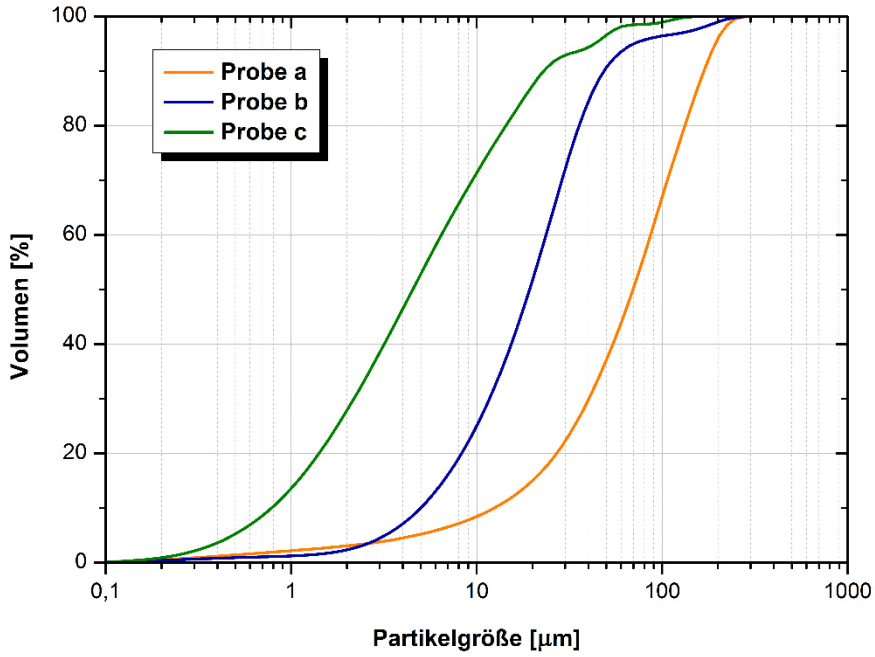

Abbildung 60. Korngrößenverteilung der verschiedenen Fraktionen des kalzinierten Zinnwalditkonzentrates.

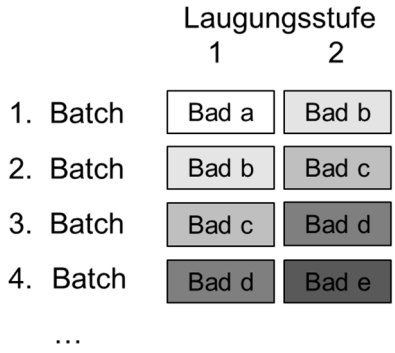

Abbildung 61. Badfahrweise des Alternativprozesses der Doppellaugung von kalziniertem Zinnwalditkonzentrat mit *sc*-CO_2/Wasser.

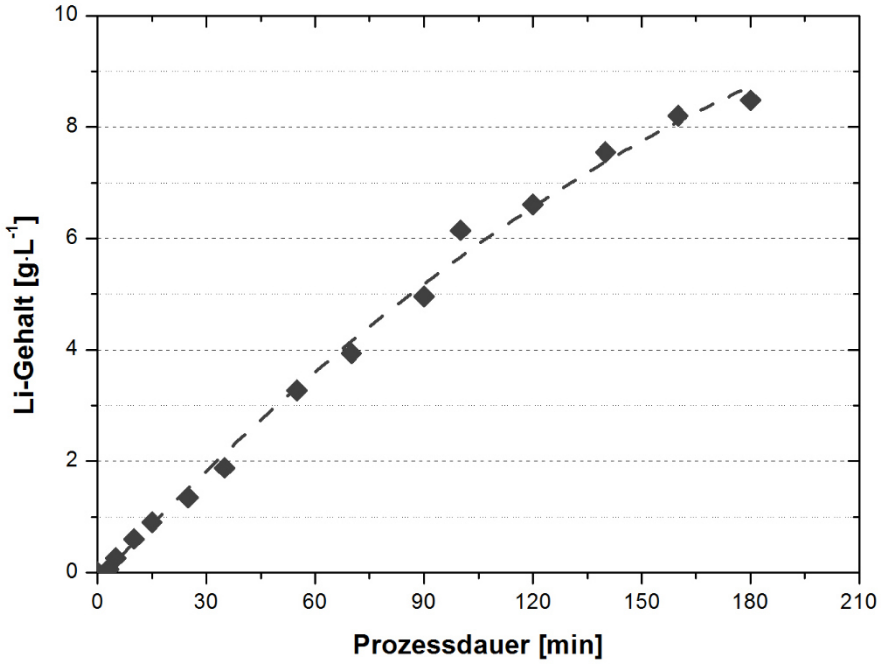

Abbildung 62. Lithiumgehalte im Konzentratkreislauf während der elektrodialytischen Konzentrierung von lithiumhydrogencarbonathaltiger Aufschlusslösung.

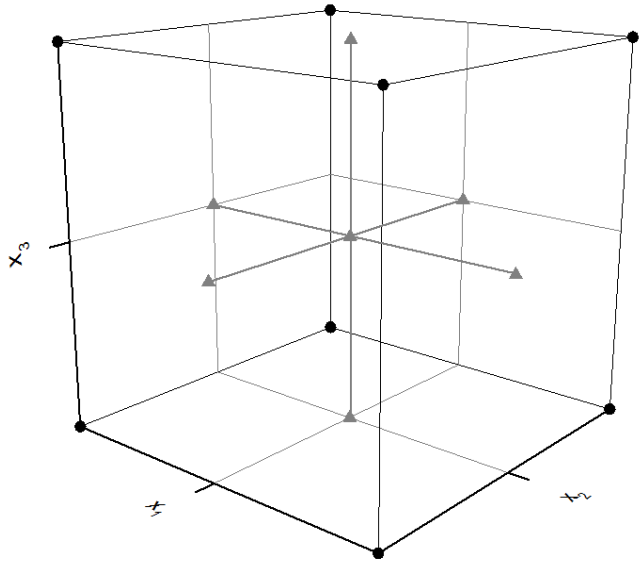

Abbildung 63. Schematische Darstellung des eingesetzten Face-Centered-CCD-Design zur Optimierung der Li- und Rb-Mobilisierung beim CO_2-Aufschluss unter Zugabe von Carbonatsalzen.

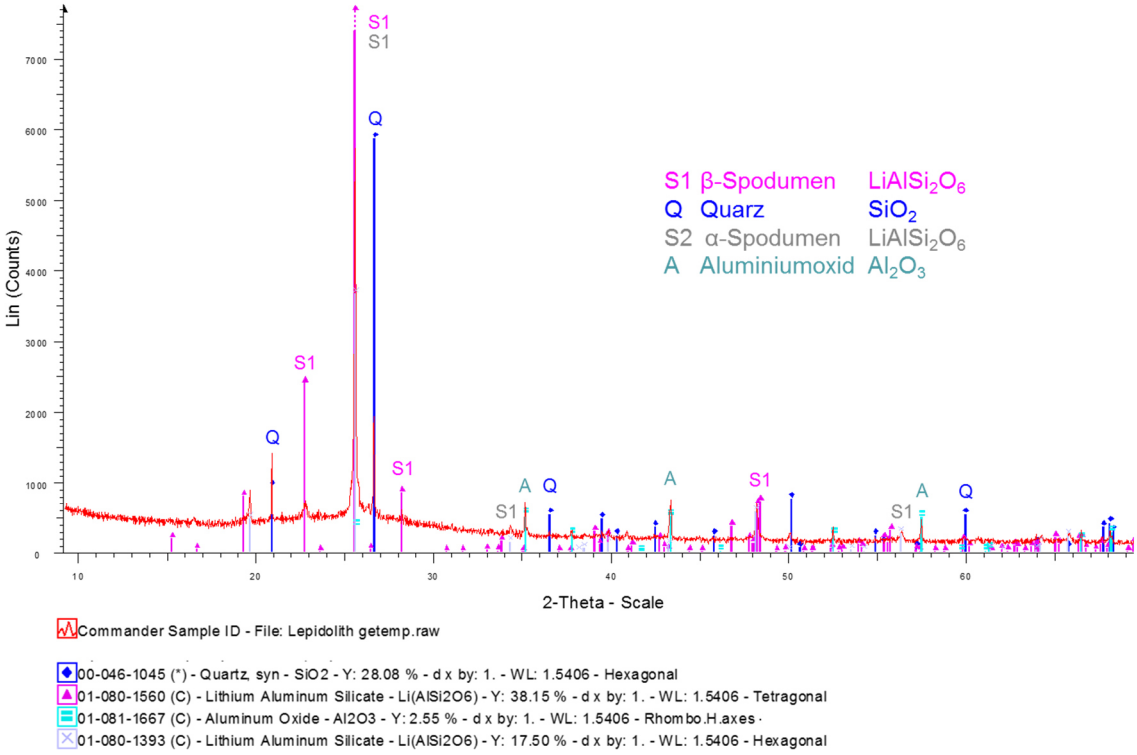

Abbildung 64. XRD-Messung einer kalzinierten Lepidolithprobe (1.000 °C, 3 h).

Tabelle 38. Löslichkeitsprodukte ausgewählter Metallhydroxide.[49]

Temperatur [°C]	Löslichkeitsprodukt pK_L					
	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	$Mn(OH)_2$	$Al(OH)_3$
18…25	5,26	11,25	16,31	38,55	12,72	32,89

Tabelle 39. Spezifikationen des verwendeten Lithiumsulfat-Monohydrats (p. a.).[189]

Salz		Gehalt [ppm]				
		Na	Ca	Mg	Fe	Al
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	Herstellerangabe	≤20	≤20	k. A.	≤3,5	k. A.
	AAS-Messung	9	3	2	≤1	≤1

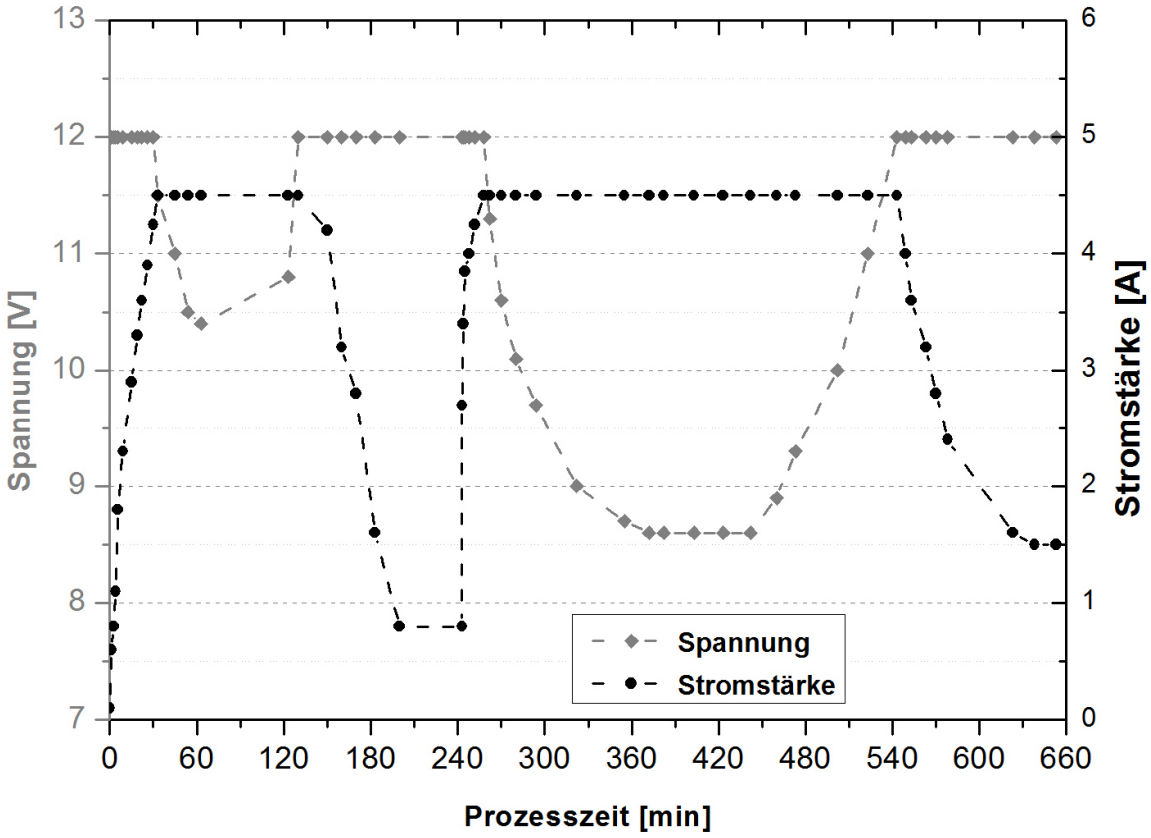

Abbildung 65. Spannungs-Stromstärke-Verlauf während der elektrodialytischen bipolaren Salzspaltung von analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösung.

Tabelle 40. Übersicht der berechneten Hydratationszahlen und experimentell bestimmter Transportzahlen verschiedener Salze.

Salz	Linearitätsfaktor *a*	Hydratationszahl [mol H_2O·mol^{-1} Salz]	Transportzahl [mol H_2O·mol^{-1} Salz]
LiCl	0,0030	7	10,6
NaCl	0,0030	5,5	9,3
KCl	0,0030	4	-
$MgCl_2$	0,0060	16	18,9
$CaCl_2$	0,0060	12,5	-
$AlCl_3$	0,0090	25	-
$FeCl_3$	0,0090	24	-
Li_2SO_4	0,0053	12	17,3
$MgSO_4$	0,0053	14	-
$CaSO_4$	0,0053	10,5	-
$FeSO_4$	0,0053	15	18,5
$Al_2(SO_4)_3$	0,0156	44	-
$Fe_2(SO_4)_3$	0,0160	42	-

Tabelle 41. Übersicht der Versuche zur Bestimmung der Transportzahlen von einwertigen Chloridsalzen.

Salz	Probe	Konzentration [mol·L^{-1}]	Gewichtsverlust [g]	Masse Salz [g]	H_2O-Transport [g]	Transportzahl [mol H_2O·mol^{-1} Salz]
LiCl	0	0,75	-	16,9	-	-
	1	0,74	3,5	16,6	-	-
	2	0,43	46,5	8,8	35,2	10,6
	3	0,26	73,5	5,0	58,5	11,9
	4	0,08	99,5	1,6	81,0	12,7
NaCl	0	0,66	-	20,1	-	-
	1	0,65	6,9	19,9	-	-
	2	0,51	26,0	15,0	14,2	9,3
	3	0,36	50,0	10,1	33,3	11,1
	4	0,21	74,0	5,7	52,8	12,0
	5	0,02	105,8	0,4	79,4	13,2

Tabelle 42. Übersicht der Versuche zur Bestimmung der Transportzahlen von Lithiumsulfat.

Probe	Konzentration [mol·L^{-1}]	Gewichts-verlust [g]	Masse Salz [g]	H_2O-Transport [g]	Transportzahl [mol H_2O·mol^{-1} Li_2SO_4]
0	0,74	-	43,2	-	-
1	0,74	5,6	42,9	-	-
2	0,70	14,7	39,7	9,1	17,3
3	0,55	61,0	28,8	41,3	17,9
4	0,44	91,0	21,2	63,7	18,0
5	0,28	126,5	12,5	90,5	18,2

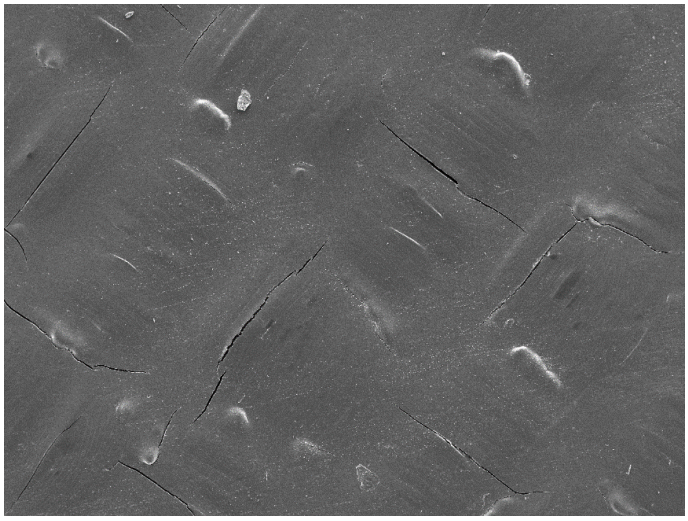

Abbildung 66. REM-Aufnahme einer neuen MKAM, Vergrößerung 100 x.

Auslegung einer Elektrodialyse: Berechnung der Membranfläche und des Stromverbrauches[110]

Zur Auslegung einer Standard- bzw. bipolaren Elektrodialyse wird zunächst der theoretisch benötigte elektrische Strom $I_{theor.}$ über eine Membran mittels der Faraday-Konstante F, der Ladungszahl z und der zu transportierenden Stoffmenge Δn in der vorgegebenen Prozesszeit Δt nach Gleichung (39) berechnet.

$$I_{theor.} = z \cdot F \cdot \frac{\Delta n}{\Delta t} = i \cdot A \tag{39}$$

Über die mittlere Stromdichte i ergibt sich die theoretisch benötigte Membranfläche $A_{theor.}$ nach Gleichung (40).

$$A_{theor.} = I_{theor.} \cdot i \tag{40}$$

Die Stromausbeute η dient der Beschreibung der Effektivität des Verfahrens und ist durch unerwünschte Vorgänge, wie Stromleckage oder Coionentransport, generell <1. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (41) über den theoretisch berechneten elektrischen Strom und dem real benötigten Strom I_{real}.

$$\eta = \frac{I_{theor.}}{I_{real}} \tag{41}$$

Durch Kombination der Gleichungen (39) und (41) lässt sich der tatsächliche Stromverbrauch I_{real} und anschließend über Gleichung (40) die reale Membranfläche A_{real} ermitteln.

Der benötigte Energiebedarf setzt sich aus der Energie für die Überführung der Ionen mit den Spannungsabfällen über Elektroden und Strömungskammern sowie der benötigten Pumpenenergie zum Fördern der Medien zusammen.

Für die elektrische Energie zur Überführung der Ionen gilt Gleichung (42).

$$E_{elek.}^{Überf.} = U \cdot \frac{z \cdot F \cdot \Delta n}{\eta} \tag{42}$$

Der Spannungsabfall U setzt sich aus den Spanungsabfällen über die einzelnen Membranen, sowie den Strömungskammern (Diluat, Base, Säure bei der bipolaren Dreikammerelektrodialyse bzw. Diluat, Konzentrat bei der Zweikammerelektrodialyse) zusammen.

Die Spanungsabfälle über die Membranen $U_{Membran}$ für die Anionen- und Kationenaustauschermembran lassen sich jeweils nach Gleichung (43) über die Herstellerangaben des elektrischen Widerstandes der Membranen r_a (siehe Tabelle 43, S. 166) berechnen und die Stromdichte i ermitteln.

$$U_{Membran} = r_a \cdot i \tag{43}$$

Für die eingesetzten bipolaren Membranen (fumasep® FBM) ist der Spannungsabfall über den Hersteller verfügbar und beträgt ~1,0 V.[186]

Die Spannungabfälle über die einzelnen Kammern U_{Kammer} lassen sich nach Gleichung (44) und (45) unter Einbeziehung der Kammerdicke des Platzhalters d, der elektrischen Leitfähigkeit κ, der gemittelten Salzkonzentration in der Kammer sowie der effektiven Membranfläche $a_{eff.}$ berechnen.

$$R_{Lösung} = \frac{d}{\kappa \cdot a_{eff.}} \tag{44}$$

$$U_{Kammer} = R_{Lösung} \cdot I = R_{Lösung} \cdot i \cdot a_{eff.} = \frac{d \cdot i}{\kappa} \tag{45}$$

Für das Beispiel einer bipolaren Dreikammerelektrodialyse lässt sich der Gesamt-Spannungsabfall U_{Gesamt} nach Gleichung (46) bestimmen.

$$U_{Gesamt} = \sum U_{Membran} + \sum U_{Kammer} = U_{AAM} + U_{KAM} + U_{Bip.} + U_{Diluat} + U_{Base} + U_{Säure} \tag{46}$$

Über die Prozessdauer Δt, der Stromdichte i und des Gesamtspannungsabfalls U_{Gesamt} ergibt sich der Energieverbrauch und unter Einbeziehung der Pumpenenergie $E_{Pump.}$ (10 %) der Gesamtenergieverbrauch E_{Gesamt} nach Gleichung (47).

$$E_{Gesamt} = (U_{Gesamt} \cdot i \cdot \Delta t) + E_{Pump} \tag{47}$$

Tabelle 43. Spezifikationen der eingesetzten Elektrodialysemembranen.[167,186]

Membran-bezeichnung	Typ	Dicke [mm]	Anion/Kation Festladungsdichte [meq·g^{-1}]	Elektrischer Widerstand [Ω·cm^{-1}]
Neosepta® CMX	Standardkationenaustausch-membran	0,14…0,20	1,5…1,8	2,5…3,5
Neosepta® CMS	Monoselektive Kationenaustauschermembran	0,14…0,17	2,0…2,5	1,5…3,5
Neosepta® AMX	Standardanionenaustausch-membran	0,12…0,18	1,4…1,7	2,0…3,5
Neosepta® ACS	Monoselektive Anionenaustauschermembran	0,12…0,20	1,4…2,0	3,0…6,0
fumasep® FBM	Bipolare Membran	0,20…0,25	-	<3,0

Tabelle 44. Übersicht der Versuche zur Optimierung der Lithiummobilisierung beim salzsauren Aufschluss von 200 g Zinnwalditkonzentrat unter Rückfluss (100…110 °C) und einem konstanten Flüssig:Fest-Verhältnis von 3:1.

Versuchs-nummer	HCl-Konzentration [%]	Aufschlussdauer [h]	Lithiummobilisierung [%]
1	4	3	15
2	4	6	22
3	4	9	28
4	7	3	29
5	14	3	52
6	20	3	78
7	20	7	84
8	20	10	86
9	24	3	85
10	29	1	50
11	29	3	93
12	29	5	94
13	29	7	96
14	29	10	96
15	35	3	91
16	35	7	93

Tabelle 45. Übersicht der Versuche zur Neutralisierung von Zinnwalditaufschlusslösung mit Natriumhydroxid.

		Fällungsrate [%]			
Versuchs-nummer	pH-Wert	Li	Fe	Al	F
1	2,0	-	1,2	-	1,0
2	2,5	-	3,8	1,4	5,8
3	3,0	1,3	5,4	2,6	8,7
4	3,5	21,9	37,7	19,3	16,6
5	4,0	32,5	69,8	45,8	33,1
6	4,5	49,9	94,2	83,2	48,8
7	5,0	52,9	97,3	90,7	54,4
8	5,5	54,3	99,8	97,5	59,8
9	6,0	54,1	99,9	98,2	67,9
10	6,5	59,4	100	98,5	98,5
11	7,0	61,0	100	98,5	100

Tabelle 46. Übersicht der Versuche zur Abtrennung von Berliner Blau durch $Na_4[Fe(CN)_6]$-Zugabe.

Versuchs-nummer	Äquivalentzahl (z) $Na_4Fe(CN)_6$	HCl-Konzentration [mol·L^{-1}]	Fe-Fällungsrate [%]
1	0,8	4,0	77,1
2	0,9	4,0	81,0
3	1,0	4,0	87,5
4	1,1	4,0	93,0
5	1,2	4,0	95,5
6	1,5	4,0	90,8
7	2,0	4,0	86,7
8	1,2	0,5	99,9
9	1,2	1,0	99,9
10	1,2	2,0	99,4

Tabelle 47. Übersicht der Versuche zur Abhängigkeit der Fällungsraten vom pH-Wert bei der Abtrennung von Kryolith.

		Fällungsrate [%]			
Versuchs-nummer	pH-Wert	Al	F	Li	K
1	3,0	98,8	97,6	2,3	62,1
2	5,0	99,9	99,9	62,0	57,0

Tabelle 48. Übersicht der Versuche zur Optimierung der Lithiummobilisierung beim CO_2-Aufschluss von kalzinierten und zerkleinerten Zinnwalditkonzentrat.

Versuchs-nummer	Dauer [h]	Temperatur [°C]	CO_2-Druck [bar]	Flüssig:Fest-Verhältnis	d_{50} [µm]	Li-Laugungs-rate [%]
1	0,12	150	150	50:1	61	8
2	1					23
3	3					28
4	6					29
5	12					29
6	24					29
7	3	150	1	50:1	61	2
8			20			14
9			50			19
10			65			20
11			100			29
12			150			30
13	3	150	100	50:1	61	29
14					18	41
15					6,1	42
16	3	50	100	50:1	18	12
17		100				17
18		150				42
19		200				51
20		230				64
21		270				66
22	3	230	100	10:1	18	35
23				30:1		57
24				50:1		64
25				100:1		75

Tabelle 49. Übersicht der Aufschlussraten des statistischen Versuchsplans zur Erhöhung der Li- und Rb-Aufschlussraten in Abhängigkeit vom Flüssig:Fest-Verhältnis sowie der Natrium- und Kaliumcarbonatzugabe.

Versuchs-nummer	Gehalt [mg·L^{-1}]		Aufschlussrate [%]	
	Li	Rb	Li	Rb
1	312	67	67	37
2	732	108	53	20
3	185	46	66	42
4	195	64	70	58
5	840	237	60	43
6	290	82	63	45
7	188	44	68	40
8	479	11	34	2
9	680	228	49	41
10	176	6	63	5
11	241	29	52	16
12	983	350	71	64
13	329	93	71	51
14	155	30	33	16
15	307	75	66	41
16	294	75	63	41
17	183	30	66	27

Tabelle 50. Übersicht (1): Ergebnisse des Modellversuches zur elektrodialytischen bipolaren Salzspaltung von analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösung.

Prozess-zeit [min]	Li-Gehalt Diluatkreislauf [g·L^{-1}]	H^+-Konzentration Säurekreislauf [mol·L^{-1}]	OH^--Konzentration Basenkreislauf [mol·L^{-1}]	Volumen Diluat-kreislauf [mL]	Volumen Basen-kreislauf [mL]
3	2,90	0,00	0,01	2.000	4.000
33	2,77	0,15	0,02	2.069	3.931
63	2,09	0,38	0,17	2.125	3.875
123	1,01	0,65	0,41	2.278	3.722
183	0,15	0,71	0,56	2.417	3.583
243	0,14	0,65	0,51	2.420	3.580
262	7,07	0,68	0,59	2.458	2.972
322	5,63	1,13	0,82	2.556	2.847
382	4,56	1,45	0,94	2.708	2.694
442	3,11	1,75	1,16	2.833	2.556
502	1,80	1,99	1,27	2.944	2.444
553	0,45	2,20	1,40	3.097	2.361
640	0,13	2,15	1,39	3.194	2.250

Tabelle 51. Übersicht (2): Ergebnisse des Modellversuches zur elektrodialytischen bipolaren Salzspaltung von analysenreiner, lithiumsulfathaltiger Lösung.

Prozess-zeit [min]	Li^+-Gehalt Säurekreislauf [g·L^{-1}]	SO_4^{2-}-Gehalt Basenkreislauf [g·L^{-1}]	Säurekreislauf [mol Li^+·mol^{-1} H^+]	Basenkreislauf [mol SO_4^{2-}·mol^{-1} OH^-]
3	0,01	1,24	-	-
33	0,02	1,25	0,022	0,005
63	0,07	1,26	0,044	0,001
123	0,13	1,38	0,041	0,004
183	0,19	1,63	0,044	0,007
243	0,21	1,89	0,055	0,013
262	0,24	2,54	0,054	0,023
322	0,31	3,05	0,052	0,023
382	0,40	3,44	0,059	0,024
442	0,51	3,83	0,062	0,023
502	0,59	4,29	0,065	0,026
553	0,71	4,83	0,072	0,028
640	0,85	5,43	0,086	0,033

Tabelle 52. Übersicht der Ergebnisse zur Ermittlung der Membranalkaliselektivität im System k^+-Fe^{2+} für MKAM.

k^+	Hydratationsradius [pm]	Membranalkaliselektivität [%]	Standardabweichung [%]
Li^+	382	87,6	1,5
Na^+	358	88,8	0,5
K^+	331	89,9	0,8

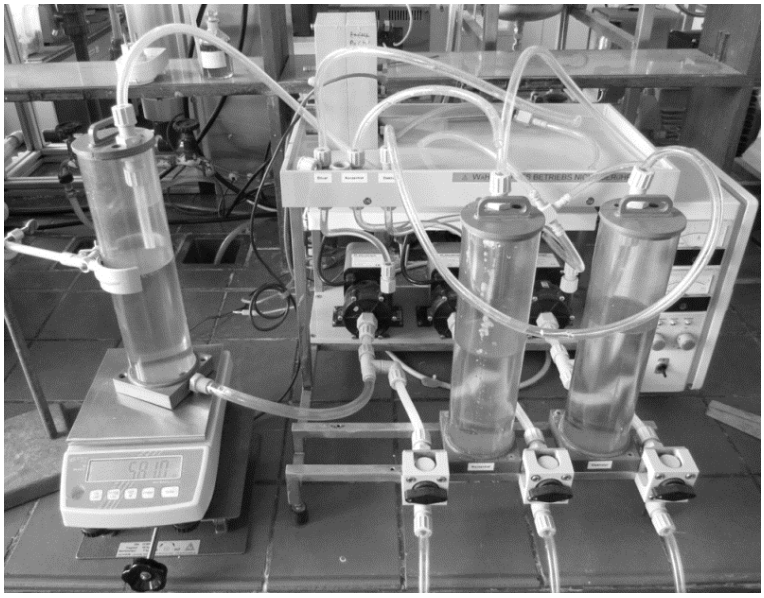

Abbildung 67. Experimenteller Aufbau zur Bestimmung von Hydratationszahlen.

Tabelle 53. Übersicht der Ergebnisse zur Bestimmung des Einflusses der Kationenladung auf die Membranalkaliselektivitäten für MKAM im Zweikomponentensystem Li^+-$k^{1...4+}$.

$k^{1+...4+}$	Ladung Kation	Membranalkaliselektivität [%]	Standardabweichung [%]
Na^+	1	47,1	4,1
Fe^{2+}	2	87,6	1,5
Mg^{2+}	2	88,8	0,7
Ca^{2+}	2	89,8	1,3
Al^{3+}	3	92,6	1,7
Fe^{3+}	3	94,2	1,1
Ce^{4+}	4	96,2	0,3

Tabelle 54. Membranalkaliselektivität des Systems Li+-Fe^{2+} mit Standardkationenaustauschermembranen Neosepta® CMX.

k	Ladung Kation	Membranalkaliselektivität [%]	Standardabweichung [%]
Fe^{2+}	2	59,2	1,8

Tabelle 55. Übersicht der Ergebnisse der Versuchsreihen zur Verifizierung der Simulationsergebnisse für MKAM und SKAM im Zweikomponentensystem Li^+-Fe^{2+}.

SKAM		MKAM	
Ausbeute Li^+ [%]	Gehalt Fe^{2+} [mmol·L^{-1}]	Ausbeute Li^+ [%]	Gehalt Fe^{2+} [mmol·L^{-1}]
0,1	-	0,8	0,01
0,5	0,01	1,5	0,01
1,0	0,01	1,6	0,03
5,3	0,09	4,2	0,06
15,6	0,27	5,8	0,09
28,9	0,42	14,2	0,18
40,6	0,57	23,5	0,33
57,1	0,88	37,0	0,40
68,5	1,05	56,4	0,67
75,4	1,23	82,7	1,37
85,7	1,48	94,1	2,15
96,1	1,73	99,5	3,02
97,3	1,80	-	-

Tabelle 56. Salzspaltung eisensulfathaltiger, wässriger Lithiumsulfatlösung unter kontinuierlicher Filtration des Basenkreislaufes.

Zeitpunkt	Volumen Diluat [L]	Gehalt Li^+ Diluat [mg·L^{-1}]	Gehalt Fe^{2+} Diluat [mg·L^{-1}]	Masse Fe Filter [mg]	Li^+-Ausbeute [%]
0	3,0	3.085	57,7	-	0
1	2,9	1.787	55,0	12,6	44,5
2	2,8	562	48,5	34,7	83,0

7 Literaturverzeichnis

[1] Sociedad Química y Minera de Chile S. A., *SQM 2003 Annual Report*, **2004**.

[2] B. W. Jaskula, *Mineral Commodity Summaries, Lithium*, **2017**.

[3] a) Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, "Einigung auf Kaufprämie für E-Autos", zu finden unter https://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2016/04/2016-04-27-foerderung-fuer-elektroautos-beschlossen.html, **2016**.; b) ZEIT ONLINE, "Regierung hält an Elektroauto-Ziel fest", zu finden unter http://pdf.zeit.de/mobilitaet/2015-04/elektromobilitaet-bundesregierung-ziele-gruene.pdf, **2015**.

[4] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, *Energ. Storage Mater.* **2017**, *6*, 171–179, DOI 10.1016/j.ensm.2016.11.004.

[5] A. Chagnes, J. Światowska, *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*, Elsevier Science, **2015**.

[6] a) A. Ebensperger, P. Maxwell, C. Moscoso, *Resour. Policy* **2005**, *30*, 218–231, DOI 10.1016/j.resourpol.2005.09.001; b) A. V. Naumov, M. A. Naumova, *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **2010**, *51*, 324–330, DOI 10.3103/S1067821210040127.

[7] F. Oteíza, *Vortrag: Lithium, a new source of energy*, Rio de Janeiro, **2015**.

[8] G. Bourassa, *Vortrag: Whabouchi mine and hydroxide/carbonate plant*, Nemaska Lithium Inc., **2012**.

[9] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, *BGR Preismonitor 01/2017*, **2017**.

[10] C. Grosjean, P. H. Miranda, M. Perrin, P. Poggi, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 1735–1744, DOI 10.1016/j.rser.2011.11.023.

[11] W. Voigt in *Strategische Rohstoffe-Risikovorsorge* (Hrsg.: P. Kausch, M. Bertau, J. Gutzmer, J. Matschullat), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.

[12] M. Bertau, W. Voigt, A. Schneider, G. Martin, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 64–81, DOI 10.1002/cite.201600101.

[13] G. Angerer, *Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage*, Fraunhofer-IRB-Verl., Stuttgart, **2009**.

[14] G. Röllig, *Vergleichende Bewertung der Rohstoffführung in den Grundgebirgseinheiten im Südteil der DDR*, Berlin UWG, Geologisches Archiv LfULG, **1990**.

[15] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie,* 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.

[16] G. Bourassa, G. Pearse, S. C. Mackie, M. Gladkovas, P. Symons, D. J. Genders, J.-F. Magnan, WO 2013159194 A1, *Processes for preparing lithium hydroxide*, **2013**.

[17] a) R. Baylis, *Vortrag: Evaluating and forecasting the lithium market from a value perspective*, Roskill Information Services Ltd., Las Vegas, **2013**.; b) European Commission, *Report on Critical Raw Material for the EU - Non-Critical Raw Materials Profiles*, **2014**.

[18] P. Boggia, "Global Passenger Car Powertrain and Electric Vehicle Market: 2015 Outlook", zu finden unter http://www.ukintpress-conferences.com/uploads/SPKEX15/Day1_4_Pietro_Boggia.pdf, **2015**.

[19] M. Chatsko, "The Tesla Gigafactories Are Coming. Can Global Lithium Supply Keep Up?", zu finden unter http://www.fool.com/investing/general/2015/04/26/the-tesla-gigafactories-are-coming-can-global-lith.aspx, **2015**.

[20] a) M. Favre, signumBOX, "Newcomers in the Lithium Industry: Ranking and Cost Estimations", zu finden unter http://www.signumbox.com/central/LSM%2004%20-%20Michele%20Favre%20-%20signumBOX.pdf, **2012**.; b) Y. Wu, *Lithium-ion batteries. Fundamentals and applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2015**.

[21] R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2054–2058, DOI 10.1021/ie000911h.

[22] M. Odenwald, "Lithium: Das Ende der Reserven", zu finden unter http://www.focus.de/wissen/weltraum/odenwalds_universum/tid-16100/lithium-das-ende-der-reserven_aid_451604.html, **2009**.

[23] S. E. Kesler, P. W. Gruber, P. A. Medina, G. A. Keoleian, M. P. Everson, T. J. Wallington, *Ore Geol. Rev.* **2012**, *48*, 55–69, DOI 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006.

[24] F. Neukirchen, G. Ries, *Die Welt der Rohstoffe: Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.

[25] J. W. An, D. J. Kang, K. T. Tran, M. J. Kim, T. Lim, T. Tran, *Hydrometallurgy* **2012**, *117-118*, 64–70, DOI 10.1016/j.hydromet.2012.02.008.

[26] ResearchInChina, "China Lithium Carbonate Industry Report, 2009", zu finden unter http://www.researchinchina.com/FreeReport/PdfFile/633985558995235000.pdf, **2009**.

[27] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, M. C. Nichols (Hrsg.), *Handbook of Mineralogy: Zinnwaldite, Spodumene, Lepidolite Mineralogical Society of America*, **2001**.

[28] H. Strunz, E. H. Nickel, *Strunz mineralogical tables. Chemical-structural mineral classification system,* 9. Aufl., Schweizerbart, Stuttgart, **2001**.

[29] T. T. Hien-Dinh, T. van Luong, R. Gieré, T. Tran, *Hydrometallurgy* **2015**, *153*, 154–159, DOI 10.1016/j.hydromet.2015.03.002.

[30] F. Margarido, N. Vieceli, F. Durão, C. Guimarães, C. A. Nogueira, *Comunicações Geológicas* **2014**, *101*, 795–798.

[31] Q. Yan, X. Li, Z. Wang, X. Wu, J. Wang, H. Guo, Q. Hu, W. Peng, *Int. J. Min. Process.* **2012**, *110-111*, 1–5, DOI 10.1016/j.minpro.2012.03.005.

[32] A. Piestrzyński, *Mineral deposits at the beginning of the 21st Century. Proceedings of the Joint Sixth Biennial SGA-SEG Meeting, Krakow, Poland, 26-29 August 2001*, Balkema, Lisse, **2001**.

[33] H. Siegens, O. Roder, US 2040573, *Process for the production of lithium salts*, **1936**.

[34] P. Distin, C. Phillips, *Hydrometallurgy* **1982**, *9*, 1–14, DOI 10.1016/0304-386X(82)90049-4.

[35] S. S. Penner, *Lithium, needs and resources. Proceedings of a symposium held in Corning, New York, 12-14 October 1977*, Pergamon Press, Oxford, **1978**.

[36] a) Rio Tinto Minerals, "Jadar Project", zu finden unter http://www.riotinto.com/energyandminerals/jadar-4643.aspx, **2016**.; b) C. J. Stanley, G. C. Jones, M. S. Rumsey, C. Blake, A. C. Roberts, J. A. Stirling, G. J. Carpenter, P. S. Whitfield, J. D. Grice, Y. Lepage, *Eur. J. Mineral.* **2007**, *19*, 575–580, DOI 10.1127/0935-1221/2007/0019-1741.

[37] Western Lithium Corporation, "Detailed Resource Table", zu finden unter http://www.westernlithium.com/lithium-project/detailed-resource-table/, **2015**.

[38] O. Sitando, P. Crouse, *Int. J. Min. Process.* **2012**, *102-103*, 45–50, DOI 10.1016/j.minpro.2011.09.014.

[39] Avalon Rare Metals Inc., "Avalon berichtet über beachtliche Fortschritte beim unternehmenseigenen Lithiumprojekt Separation Rapids in Kenora (Ontario)", zu

finden unter http://www.avalonraremetals.com/_resources/german/140903_Lithium projekt_Separation_Rapids_in_Kenora_Ontario.pdf, **2014**.

[40] S. Guggenheim, S. W. Bailey, *Am. Mineral* **1977**, *62*, 1158–1167.

[41] A. Schneider, *Dissertation*, *Extraktion von Lithium aus Zinnwaldit*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2016**.

[42] M. Okrusch, S. Matthes, *Mineralogie*. *Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**.

[43] H. Schröcke, K.-L. Weiner, *Mineralogie*. *Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage*, Walter de Gruyter, Berlin, **1981**.

[44] J. Starý, I. Sitenský, D. Mašek, T. Hodková, M. Vaněček, J. Novák, A. Horáková, P. Kavina, *Mineral commodity summaries of the Czech Republic 2010*, Czech Geological Survey, **2010**.

[45] Sächsisches Staatsministerium für Wirtschaft und Arbeit, *Neubewertung von Spat- und Erzvorkommen im Freistaat Sachsen*, **2008**.

[46] Sociedad Química y Minera de Chile S. A., *SQM 2014 Annual Report*, **2015**.

[47] I. Wilkomirsky, US 5993759, *Production of lithium carbonate from brines*, **1999**.

[48] D. A. Boryta, T. F. Kullberg, A. M. Thurston, US 6207126, *Recovery of lithium compounds from brines*, **2001**.

[49] N. A. Lange, J. G. Speight, *Lange's handbook of chemistry,* 16. Aufl., McGraw-Hill, New York, **2005**.

[50] P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand, *Hydrometallurgy* **2014**, *150*, 192–208, DOI 10.1016/j.hydromet.2014.10.012.

[51] W. Voigt, G. Heide, J. Schmitt, C. Beltz, A. Hertam, J. T. Claros Jiménez, M. H. Rizzo, G. M. Manrique, T. L. Ferrufino, WO 2010086375 A1, *Verfahren und Vorrichtung zur solaren Eindampfung von Salzlösungen*, **2010**.

[52] International Mining, "Talison Lithium to double output from Greenbushes mine", zu finden unter http://im-mining.com/2017/03/21/talison-lithium-double-output-greenbushes-mine/, **2017**.

[53] M. Bertau, P. Fröhlich, B. Brett, T. Lorenz, G. Martin, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2586–2624, DOI 10.1002/ange.201605417, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2544–2580, DOI 10.1002/anie.201605417.

[54] a) M. M. Amarante, A. de Sousa, M. Leite, *Miner. Eng.* **1999**, *12*, 433–436, DOI 10.1016/S0892-6875(99)00023-0; b) M. D. Bale, A. V. May, *Miner. Eng.* **1989**, *2*, 299–320; c) F. Brandt, R. Haus, *Miner. Eng.* **2010**, *23*, 659–661, DOI 10.1016/j.mineng.2010.03.021.

[55] M. Menéndez, A. Vidal, J. Toraño, M. Gent, *Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot.* **2004**, *4*, 130–135.

[56] P. Brödermann, G. Krüger, R. Heng, DE 3622105 A1, *Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat*, **1988**.

[57] I. K. S. Tan, WO 2011082444 A1, *Process for the production of lithium carbonate*, **2011**.

[58] D. E. Garrett, *Handbook of lithium and natural calcium chloride*. *Their deposits, processing, uses and properties,* 1. Aufl., Elsevier Academic Press, Amsterdam, Boston, **2004**.

[59] a) H. Friedrich, J. Pfeffinger, B. Leutner, DE 19809420 A1, *Verfahren zur Herstellung von hochreinen Lithiumsalzen*, **1999**.; b) S. Harrison, K. Amouzegar, G. Amant, US 20010028871 A1, *Process for the purification of lithium carbonate*, **2001**.

[60] M. Bertau, P. Fröhlich, M. Katzberg, A. Müller, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

[61] W. Rosett, V. Oakarest, Bichowsky F. R., US 2020854, *Method of recovering lithium from its ores*, **1935**.

[62] a) C. L. Cunningham, US 2627452, *Preparation of lithium chloride from spodumene*, **1953**.; b) P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, New York, **2003**.

[63] L. I. Barbosa, G. Valente, R. P. Orosco, J. A. González, *Miner. Eng.* **2014**, *56*, 29–34, DOI 10.1016/j.mineng.2013.10.026.

[64] L. I. Barbosa, N. G. Valente, J. A. González, *Thermochim. Acta* **2013**, *557*, 61–67, DOI 10.1016/j.tca.2013.01.033.

[65] W. E. Dunn, J. van Jahnke, WO 2005094289 A2, *Cyclical vacuum chlorination processes, including lithium extraction*, **2005**.

[66] Y. Chen, Q. Tian, B. Chen, X. Shi, T. Liao, *Hydrometallurgy* **2011**, *109*, 43–46, DOI 10.1016/j.hydromet.2011.05.006.

[67] G. D. Rosales, M. d. C. Ruiz, M. H. Rodriguez, *Hydrometallurgy* **2014**, *147-148*, 1–6, DOI 10.1016/j.hydromet.2014.04.009.

[68] J. A. Peterson G. H. Gloss, US 2893828 A, *Lithium values recovery process*, **1959**.

[69] G. Pearse, "Lithium hydroxide: Competitive advantages of an innovative process", zu finden unter http://quebecmines.gouv.qc.ca/2012/programme/pdf/gary-pearse_10h.pdf, **2012**.

[70] T. van Luong, D. J. Kang, J. W. An, M. J. Kim, T. Tran, *Hydrometallurgy* **2013**, *134-135*, 54–61, DOI 10.1016/j.hydromet.2013.01.015.

[71] Mazza, S. L. Cohen, G. H. Schafer, US 2940820 A, *Process for recovering alkali metal values from lepidolite*, **1960**.

[72] X. Z. Kong, H. Ye, Y. Qin, *Applied Mechanics and Materials* **2014**, *522-524*, 1467–1470, DOI 10.4028/www.scientific.net/AMM.522-524.1467.

[73] T. van Luong, D. J. Kang, J. W. An, D. A. Dao, M. J. Kim, T. Tran, *Hydrometallurgy* **2014**, *141*, 8–16, DOI 10.1016/j.hydromet.2013.09.016.

[74] A. Steinmetz, J. P. Delgrange, R. Botton, US 3189407 A, *Method of recovering lithium from lepidolite*, **1965**.

[75] J. Jandová, P. Dvořák, H. N. Vu, *Hydrometallurgy* **2010**, *103*, 12–18, DOI 10.1016/j.hydromet.2010.02.010.

[76] E. Siame, *Dissertation*, *Recovery of lithium from china clay waste using a combination of froth flotation, magnetic separation, roasting and leaching*, University of Exeter, Exeter, **2011**.

[77] E. Siame, R. Pascoe, *Miner. Eng.* **2011**, *24*, 1595–1602, DOI 10.1016/j.mineng.2011.08.013.

[78] S. Chehreh Chelgani, T. Leißner, M. Rudolph, U. A. Peuker, *Miner. Eng.* **2015**, *72*, 27–30, DOI 10.1016/j.mineng.2014.12.024.

[79] Institut für Technische Chemie, M. Bertau, *Hybrid lithium extraction technologies*, Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, Freiberg, **2013**.

[80] J. Jandová, H. N. Vu, T. Belková, P. Dvořák, J. Kondás, *Ceramics - Silikáty* **2009**, *53*, 108–112.

[81] H. Vu, J. Bernardi, J. Jandová, L. Vaculíková, V. Goliáš, *Int. J. Min. Process.* **2013**, *123*, 9–17, DOI 10.1016/j.minpro.2013.04.014.

[82] J. Jandová, P. Dvořák, J. Formánek, H. N. Vu, *Hydrometallurgy* **2012**, *119-120*, 73–76, DOI 10.1016/j.hydromet.2012.02.010.

[83] A. Griffin, "ASX Announcement: Lithium Australia's Mini-plant Test Results: One Step Closer to Commercialization", zu finden unter http://www.asx.com.au/asxpdf/20150903/pdf/4312cm74dvj3tr.pdf, **2015**.

[84] G. Martin, A. Schneider, W. Voigt, M. Bertau, *Miner. Eng.* **2017**, *110*, 75–81, DOI 10.1016/j.mineng.2017.04.009.

[85] G. Martin, C. Pätzold, M. Bertau, *Int. J. Min. Process.* **2017**, *160*, 8–15, DOI 10.1016/j.minpro.2017.01.005.

[86] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *GESTIS-Stoffdatenbank*, **2016**.

[87] G. Jander, K. F. Jahr, G. Schulze, *Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen,* 16. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.

[88] E. Gerdes, *Qualitative anorganische Analyse. Ein Begleiter für Theorie und Praxis,* 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2001**.

[89] Alibaba Group, "Chemicals average prices 02/2017", zu finden unter http://www.alibaba.com/, **2017**.

[90] Merck KGaA, "Iodwasserstoffsäure 57%", zu finden unter http://www.merck millipore.com/DE/de/product/Hydroiodic-acid-57%25,MDA_CHEM-100341, **2017**.

[91] D. Carroll, H. C. Starkey, *Clays Clay Miner.* **1972**, *19*, 321–333.

[92] a) D. Daval, I. Martinez, J.-M. Guigner, R. Hellmann, J. Corvisier, N. Findling, C. Dominici, B. Goffe, F. Guyot, *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 1707–1726, DOI 10.2138/am.2009.3294; b) W. J. Huijgen, G.-J. Witkamp, R. N. Comans, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 4242–4251, DOI 10.1016/j.ces.2006.01.048.

[93] P. M. Correia, US 20130302237 A1, *Process to produce lithium carbonate directly from the alumino silicate mineral*, **2013**.

[94] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie. Das Basiswissen der Chemie,* 10. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2010**.

[95] M. Bürger, *Bachelorarbeit*, *Aufschluss von Zinnwaldit zur Lithiumgewinnung unter neutralen Bedingungen*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2012**.

[96] T. Storch, *Bachelorarbeit*, *Studien zur Lithiumgewinnung aus Zinnwaldit*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2010**.

[97] a) P. G. Coombs, Z. A. Munir, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1989**, *35*, 967–976, DOI 10.1007/BF02057253; b) R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

[98] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739, DOI 10.1021/ja01346a015.

[99] a) H. H. Hyman, M. Kilpatrick, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3668–3671, DOI 10.1021/ja01571a016; b) R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087, DOI 10.1021/ja00749a021; c) J. G. Dawber, P. A. H. Wyatt, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3589, DOI 10.1039/JR9600003589; d) R. S. Ryabova, I. M. Medvetskaya, M. I. Vinnik, *Russ. J. Phys. Chem., (Engl. Trans.)* **1966**, *40*, 182; e) M. A. Paul, F. A. Long, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 1–45, DOI 10.1021/cr50013a001.

[100] a) S. L. Harmer, J. E. Thomas, D. Fornasiero, A. R. Gerson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 4392–4402, DOI 10.1016/j.gca.2006.06.1555; b) W. Luo, Q. Feng, L. Ou, G. Zhang, Y. Chen, *Miner. Eng.* **2010**, *23*, 458–462, DOI 10.1016/j.mineng.2009.10.006.

[101] M. Regel-Rosocka, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 57–69, DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.12.043.

[102] T. Lorenz, P. Fröhlich, M. Bertau, *Nachr. Chem.* **2015**, *63*, 984–986, DOI 10.1002/nadc.201590348.

[103] F. Mao, G. Zhang, J. Tong, T. Xu, Y. Wu, *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *122*, 376–383, DOI 10.1016/j.seppur.2013.11.031.

[104] R. Chi, Z. Xu, *Metall. Trans. B* **1999**, *30*, 189–195, DOI 10.1007/s11663-999-0047-0.

[105] A. Tressaud, *Functionalized inorganic fluorides. Synthesis, characterization & properties of nanostructured solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

[106] L. Cassayre, P. Palau, P. Chamelot, L. Massot, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4549–4560, DOI 10.1021/je100214x.

[107] K. Ohlrogge, K. Ebert (Hrsg.), *Membranen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[108] H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Elsevier Science, **2004**.

[109] A. J. Giuffrida, A. D. Jha, G. C. Ganzi, EP 0170895 A2, *Electrodeionization apparatus*, **1986**.

[110] H.-J. Rapp in *Membranen* (Hrsg.: K. Ohlrogge, K. Ebert), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[111] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie,* 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

[112] H. Kawate, K. Miyaso, M. Takiguchi, *Sixth International Symposium on Salt, Toronto* **1983**, 471–479.

[113] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. *Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.

[114] K. Walha, R. B. Amar, L. Firdaous, F. Quéméneur, P. Jaouen, *Desalination* **2007**, *207*, 95–106, DOI 10.1016/j.desal.2006.03.583.

[115] a) T. Benvenuti, R. S. Krapf, M. Rodrigues, A. M. Bernardes, J. Zoppas-Ferreira, *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *129*, 106–112, DOI 10.1016/j.seppur.2014.04.002; b) L. Marder, A. M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *37*, 247–255, DOI 10.1016/j.seppur.2003.10.011.

[116] T. Sata, *J. Membr. Sci.* **1994**, *93*, 117.

[117] T. Dwyer, US 2801153, *Recovery of lithium from spodumene ores*, **1957**.

[118] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, *Technische Lieferbedingungen für Streustoffe des Straßenwinterdienstes*, FGSV-Verlag, Köln, **2003**.

[119] W. C. Buttermann, R. G. Reese, *Mineral commodity profiles rubidium*, U.S. Goeological Suvey, **2003**.

[120] W. C. Buttermann, W. E. Brooks, R. G. Reese, *Cesium*, U.S. Goeological Suvey, **2004**.

[121] Stadtwerke Leipzig GmbH, "Leipziger Trinkwasser-, Strom- und Gaspreise", zu finden unter www.l.de, **2017**.

[122] C. A. Olivier, J. J. Panneton, J. Perusse, US 4124684, *Continous production of lithium carbonate*, **1978**.

[123] K. Amouzegar, G. Amant, S. Harrison, US 6048507, *Process for the purification of lithium carbonate*, **2000**.

[124] SBC Energy Institute, "Carbon capture and storage: bringing carbon capture and storage to market.", zu finden unter http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/56466/factbook-bringing-carbon-capture-storage-market.pdf, **2013**.

[125] J. S. Wang, K. Chiu, *Microchim. Acta* **2009**, *167*, 61–65, DOI 10.1007/s00604-009-0215-6.

[126] A. I. Fernández, J. M. Chimenos, M. Segarra, M. A. Fernández, F. Espiell, *Hydrometallurgy* **1999**, *53*, 155–167, DOI 10.1016/S0304-386X(99)00039-0.

[127] C. A. Eckert, B. L. Knutson, P. G. Debenedetti, *Nature* **1996**, *383*, 313–318, DOI 10.1038/383313a0.

[128] M. S. Silberberg, *Principles of general chemistry*. *Appendix C: Dissociation Constants and pKa Values for Acids at 25°C,* 2. Aufl., McGraw-Hill, Dubuque, **2010**.

[129] C. Y. Tai, W.-R. Chen, S.-M. Shih, *AIChE J.* **2006**, *52*, 292–299, DOI 10.1002/aic.10572.

[130] K. G. Tsakalakis, "Bond work index tables (Wi)", zu finden unter https://de.scribd.com/doc/171524745/Bond-Work-Index-Tables-Wi.

[131] S. K. Kawatra, *Advances in comminution*, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, **2006**.

[132] Berghof GmbH, "Hochdruckreaktoren - Wo sind Ihre Grenzen?", zu finden unter http://www.berghof-instruments.com/fileadmin/Dateien-Einpflege/Seitenbaum/Home-Downloads/Produkte/Laborgeraete/Reaktoren/L_hochdruckreaktor_highpreactor_d.pdf, **2017**.

[133] I. N. Averko-Antonovich, *Zh. Neorg. Khim.* **1965**, *10*.

[134] Astom Corporation, "Comparison table for detailed specifications of Cation/Anion Exchange Membranes", zu finden unter http://www.astom-corp.jp/en/product/images/astom_hyo.pdf, **2017**.

[135] Albemarle Corporation, "Lithium Carbonate, technical grade, min. 99.0 % Li_2CO_3", zu finden unter http://www.albemarle-lithium.com/pdf/401203.pdf, **2015**.

[136] M. Bertau, G. Martin, C. Pätzold, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2015 221 759.0, *Verfahren zur CO_2-Behandlung von getemperten lithiumhaltigen Mineralien zur Herstellung von Lithiumcarbonat*, **2015**.

[137] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*. *Design of Experiments (DoE)*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**.

[138] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

[139] M. Bertau, G. Martin, C. Pätzold, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2016 204 360.9, *Verfahren zur Herstellung einer rubidium- und lithiumhaltigen wässrigen Lösung aus rubidium- und lithiumhaltigen Mineralien*, **2016**.

[140] K. H. Weber, *Engineering verfahrenstechnischer Anlagen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.

[141] Matches, "Index of Process Equipment", zu finden unter http://www.matche.com/equipcost/EquipmentIndex.html, **2017**.

[142] Q. Yan, X. Li, Z. Yin, Z. Wang, H. Guo, W. Peng, Q. Hu, *Hydrometallurgy* **2012**, *121-124*, 54–59, DOI 10.1016/j.hydromet.2012.04.006.

[143] a) T. C. Wanger, *Conserv. Lett.* **2011**, *4*, 202–206, DOI 10.1111/j.1755-263X.2011.00166.x; b) F. Treffer in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien* (Hrsg.: R. Korthauer), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.

[144] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, *Wissenschaftlicher Bericht*, *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotenzial in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen*, Forschungszentrum Karlsruhe, **2009**.

[145] H.-G. Jäckel, L. Wuschke, U. A. Peuker, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 806–813, DOI 10.1002/cite.201400015.

[146] E. G. Pinna, M. C. Ruiz, M. W. Ojeda, M. H. Rodriguez, *Hydrometallurgy* **2017**, *167*, 66–71, DOI 10.1016/j.hydromet.2016.10.024.

[147] S.-G. Zhu, W.-Z. He, G.-M. Li, X. Zhou, X.-J. Zhang, J.-W. Huang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2012**, *22*, 2274–2281, DOI 10.1016/S1003-6326(11)61460-X.

[148] M. Bertau, G. Martin, C. Pätzold, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2016 208 407.0, *Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus lithiumhaltigen Batterierückständen mittels CO_2-Behandlung*, **2016**.

[149] J. Tytgat, *Umicore Battery Recycling*, Brüssel, **2011**.

[150] Dundee Capital Markets, "Power Up! Dundee´s Lithium and Electric Metals Conference", zu finden unter http://www.greenswancapital.com/assets/dundee-electric-metals--june-2016-efile.pdf, **2016**.

[151] H. Sanderson, "Tesla in stand-off over lithium supply", zu finden unter http://www.ft.com/cms/s/0/4a924a64-99df-11e5-987b-d6cdef1b205c.html#axzz4GHKmOhBH, **2015**.

[152] U. Wietelmann, R. J. Bauer, *Lithium and Lithium Compounds*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2000**.

[153] a) J. Fischer, J. Hartel, DE 102009010264 A1, *Verfahren zur Aufreinigung lithiumhaltiger Abwässer bei der kontinuierlichen Herstellung von Lithiumübergangsmetallphosphaten*, **2010**.; b) S. C. Honeycutt, R. O. Bach, US 3597340, *Recovery of Lithium as $LiOH{\cdot}H_2O$ from aqueous chloride brines containing lithium chloride and sodium chloride*, **1971**.; c) D. Buckley, D. J. Genders, D. Atherton, R. Aul, US 20110203929 A1, *Recovery of Lithium from aqueous solutions*, **2011**.; d) C. Jiang, Y. Wang, Q. Wang, H. Feng, T. Xu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 6103–6112, DOI 10.1021/ie404334s.

[154] D. Buckley, D. J. Genders, D. Atherton, US 20110044882, *Method of making high purity lithium hydroxide and hydrochloric acid*, **2011**.

[155] G. Pourcelly, *Russ. J. Electrochem.* **2002**, *38*, 919–926, DOI 10.1023/A:1016882216287.

[156] H. Strathmann, H. Chmiel, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 214–220, DOI 10.1002/cite.330560307.

[157] K. Nagasubramanian, F. P. Chlanda, K.-J. Liu, *J. Membr. Sci.* **1977**, *2*, 109–124, DOI 10.1016/S0376-7388(00)83237-8.

[158] a) J. R. Davis, Y. Chen, J. C. Baygents, J. Farrell, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2337–2342, DOI 10.1021/acssuschemeng.5b00654; b) K. Ghyselbrecht, A. Silva, B. van der Bruggen, K. Boussu, B. Meesschaert, L. Pinoy, *J. Environ. Manage.* **2014**, *140*, 69–75, DOI 10.1016/j.jenvman.2014.03.009.

[159] C. Huang, T. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5233–5243, DOI 10.1021/es060039p.

[160] L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel, *Trends Food Sci. Tech.* **1998**, *9*, 107–113, DOI 10.1016/S0924-2244(98)00026-0.

[161] A. T. Tran, P. Mondal, J. Lin, B. Meesschaert, L. Pinoy, B. van der Bruggen, *J. Membr. Sci.* **2015**, *473*, 118–127, DOI 10.1016/j.memsci.2014.09.006.

[162] R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1997**.

[163] M. Bailly, *Desalination* **2002**, *144*, 157–162, DOI 10.1016/S0011-9164(02)00305-3.

[164] H. Strathmann, *Desalination* **2010**, *264*, 268–288, DOI 10.1016/j.desal.2010.04.069.

[165] P. Altmeier, H. Bolz, *Vortrag: Electrodialysis: An overview on some industrial applications*, Ramat-Gan, Israel, **2014**.

[166] H.-J. Rapp, *Dissertation*, *Die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen – Theorie und Anwendung*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1995**.

[167] T. Xu, *J. Membr. Sci.* **2005**, *263*, 1–29, DOI 10.1016/j.memsci.2005.05.002.

[168] G. Saracco, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 3019–3031, DOI 10.1016/S0009-2509(97)00107-3.

[169] B. L. Ball, D. A. D. Boateng, US4636295, *Method for the recovery of lithium from solutions by electrodialysis*, **1987**.

[170] J. Balster, O. Krupenko, I. Pünt, D. F. Stamatialis, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2005**, *263*, 137–145, DOI 10.1016/j.memsci.2005.04.019.

[171] B. van der Bruggen, A. Koninckx, C. Vandecasteele, *Water Res.* **2004**, *38*, 1347–1353, DOI 10.1016/j.watres.2003.11.008.

[172] a) J. M. Ortiz, J. A. Sotoca, E. Expósito, F. Gallud, V. García-García, V. Montiel, A. Aldaz, *J. Membr. Sci.* **2005**, *252*, 65–75, DOI 10.1016/j.memsci.2004.11.021; b) M. Sadrzadeh, A. Kaviani, T. Mohammadi, *Desalination* **2007**, *206*, 538–546, DOI 10.1016/j.desal.2006.04.062.

[173] a) T. Mohammadi, A. Moheb, M. Sadrzadeh, A. Razmi, *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *41*, 73–82, DOI 10.1016/j.seppur.2004.04.007; b) M. Sadrzadeh, A. Ghadimi, T. Mohammadi, *Chem. Eng. J.* **2009**, *151*, 262–274, DOI 10.1016/j.cej.2009.03.003.

[174] E. R. Nightingale, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1381–1387, DOI 10.1021/j150579a011.

[175] J. Kielland, *J. Chem. Educ.* **1937**, *14*, 412, DOI 10.1021/ed014p412.

[176] C. C. T. Wörth, *Dissertation*, *Entwicklung eines Nachweis-Verfahrens für DNA-Addukte basierend auf Fluoreszenzderivatisierung und kapillarelektrophoretischer Trennung*, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2000**.

[177] D. Engel, T. Lehmann, G. Weißland, J. Piccari, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 686–689, DOI 10.1002/cite.330660512.

[178] a) M. Bertau, G. Martin, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2015 203 395.3, *Verfahren zur elektrodialytischen Herstellung von Lithiumhydroxid aus verunreinigten lithiumhaltigen wässrigen Diluaten*, **2015**.; b) M. Bertau, G. Martin, Europäische Patentanmeldung Nr. 16 157 263.1, *Verfahren zur elektrodialytischen Herstellung von Lithiumhydroxid aus verunreinigten lithiumhaltigen wässrigen Diluaten*, **2016**.

[179] H.-J. Rapp, Deukum GmbH, *Auslegung einer bipolaren Elektrodialyse*. Persönliches Gespräch, **2014**.

[180] a) R. C. Weast, *CRC handbook of chemistry and physics 1989-1990,* 70. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **1989**.; b) Emerson Process Management, "Conductance Data For Commonly Used Chemicals", zu finden unter http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/PM%20Rosemount%20Analytical%20Documents/LIQ_MAN_6039_Conductance_Data_Commonly_Used_Chemicals.pdf, **2010**.

[181] Ehrler & Beck GmbH, "Drehschieber-Vakuumpumpen, R5 1600 B", zu finden unter http://www.ehrler-beck.com/produkte/vakuumpumpen/drehschieber-vakuumpumpen-oelgeschmiert/r5-serie/r5-1600-b/, **2017**.

[182] Y. Tanaka, *Membrane Science and Technology*, *12*, 405–436, DOI 10.1016/S0927-5193(07)12017-9.

[183] M. Bertau, G. Martin, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2015 208 690.9, *Elektrodialytische Herstellung von Phosphorsäure und Vorrichtung*, **2015**.

[184] H. Voss, K. Kneifel, U. Martens, EP 0095583, *Membranstapeleinheit für Mehrkammerprozesse*, **1983**.

[185] T. Leißner, K. Bachmann, J. Gutzmer, U. A. Peuker, *Miner. Eng.* **2016**, *94*, 94–103, DOI 10.1016/j.mineng.2016.05.015.

[186] Fumatech GmbH, "Technical Information Sheet fumasep® FBM", zu finden unter http://www.fumatech.com/NR/rdonlyres/CDE4224C-7311-4344-9254-742B0B94C69A/0/fumasepFBM.pdf, **2016**.

[187] *Software: ASpect CS 1.5.6.0. Empfohlene Analytische Bedingungen - contrAA*, Analytik Jena AG, **2016**.

[188] J. Mullin, J. Riley, *Anal. Chim. Acta* **1955**, *12*, 162–176, DOI 10.1016/S0003-2670(00)87825-3.

[189] a) Carl Roth GmbH, "Spezifikation, Artikelnummer 4393, Lithiumsulfat Monohydrat", zu finden unter https://www.carlroth.com/downloads/spez/de/4/SPEZ_4393_DE.pdf, **2017**.; b) Carl Roth GmbH, "Spezifikation, Artikelnummer P007, Lithiumchlorid", zu finden unter https://www.carlroth.com/downloads/spez/de/P/SPEZ_P007_DE.pdf, **2017**.