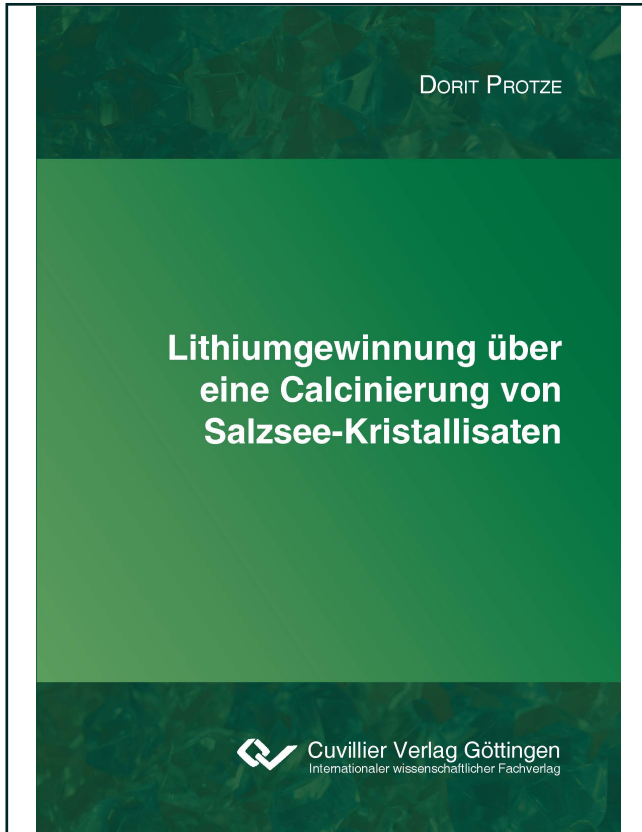




Dorit Protze (Autor)

## **Lithiumgewinnung über eine Calcinierung von Salzsee-Kristallisaten**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8468>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# 1 Einleitung und Problemstellung

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

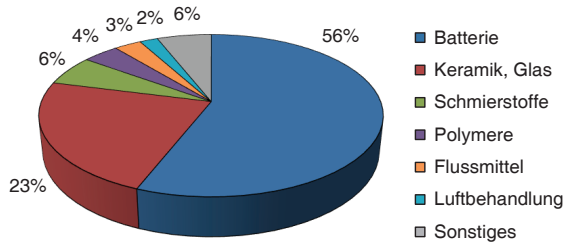


Abbildung 1.1: Verwendung von Lithium und Lithiumverbindungen im Jahr 2019 [Jaskula, 2019]

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

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

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

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

Insgesamt sind folgende Anforderungen für den Gesamtprozess zu erfüllen:

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

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

## 2 Stand der Literatur

### 2.1 Lithiumvorkommen

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

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

	Salar de Atacama, Chile	Salar de Uyuni, Bolivien
	[ppm]	[ppm]
$\text{Na}^+$	91000	8200
$\text{K}^+$	23600	6600
$\text{Li}^+$	1570	321 *
$\text{Mg}^{++}$	9650	6400
$\text{Ca}^{++}$	450	456
$\text{Cl}^-$	189500	148000
$\text{SO}_4^{--}$	15900	10800
B	440	187

\* Durchschnitt über gesamten Salar, lokal bis 2000 ppm

## 2.2 Lithiumgewinnung aus Salzseen

### 2.2.1 Fraktionierte Kristallisation

Um Lithium zu gewinnen, wird die Salzlösung in Ponds gepumpt. Anschließend verdampft das enthaltene Wasser aus dem jeweiligen Becken mit Hilfe der Sonneneinstrahlung und durch Wind. Dies ist eine sehr einfache und preiswerte Variante der Aufkonzentrierung. Sie ist jedoch sehr von den Wetterbedingungen abhängig und erfordert große Ponds. Die angelegten Becken sollten über eine große Fläche (mehrere km<sup>2</sup>) verfügen und eher flach (0,5 – 1,5 m) ausfallen. Weiterhin nehmen Faktoren wie Wind, Feuchtigkeit und Temperatur einen großen Einfluss auf die Verdampfungsrate. Mehrere dieser Eindunstungsbecken werden hintereinander angelegt. Durch schrittweise Wasserverdampfung kristallisieren die Salze in Abhängigkeit ihrer Löslichkeit nacheinander in den jeweiligen Ponds aus. Die verbleibende Restlösung gelangt über einen Überlauf ins nächste Verdunstungsbecken [Garrett, 2004].

Der älteste Prozess der Lithium-Salzgewinnung aus Salzsee-Brine ist der Silver Peak Prozess [Garrett, 2004] in Nevada (USA). Neben 400 ppm Lithium liegen nur geringe Mengen an Sulfat und Magnesium vor. Durch Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> wird das gesamte Magnesium ausgefällt. Der Gehalt sinkt auf 2 bis 3 ppm ab [Wietelmann und Steinbild, 2013]. Die verbleibende Brinelösung wird anschließend in Ponds aufkonzentriert. Neben Gips (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) kristallisieren Sylvinit (NaCl / KCl) und Glaserit (K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) aus. Nach der Entfernung der Chlorid- und Sulfatsalze liegt eine 5000 ppm haltige Lithiumchloridlösung vor [Garrett, 2004]. Diese wird in der Fabrik nach der Borentfernung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (< 5 ppm) und der Entfernung von restlichem Magnesium und Calcium durch Hydroxid und Carbonat zu Lithiumcarbonat weiter verarbeitet [Bertau et al., 2017].

In Abbildung 2.1 ist die Reihenfolge der Salzausscheidung angegeben, welche in dieser Vollständigkeit am Salar de Atacama stattfindet [Garrett, 2004]. Aufeinander folgend werden erst Halit (NaCl) und anschließend Sylvinit (NaCl/KCl) abgeschieden. Zur Gewinnung von Kalidünger wird KCl flotativ getrennt. Nach der Abtrennung von Carnallit (KCl · MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) werden die Kalium- und Lithiumsulfate gemeinsam abgeschieden und durch Flotation von Halit getrennt. Es erfolgt die Umwandlung zu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · MgSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (Schönit), welches anschließend mit KCl zu Kaliumsulfat umgesetzt wird. Die Lithiumsalze gehen dabei in Lösung und werden der Pondlösung wieder zugeführt [Garrett, 2004].

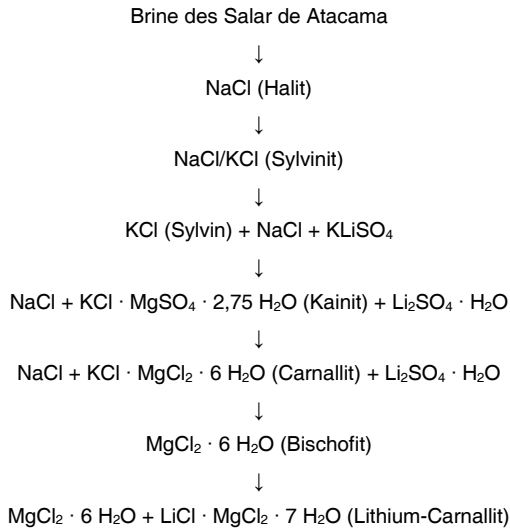


Abbildung 2.1: Verdampfungsschema im Salar de Atacama nach CORFO [Garrett, 2004]

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

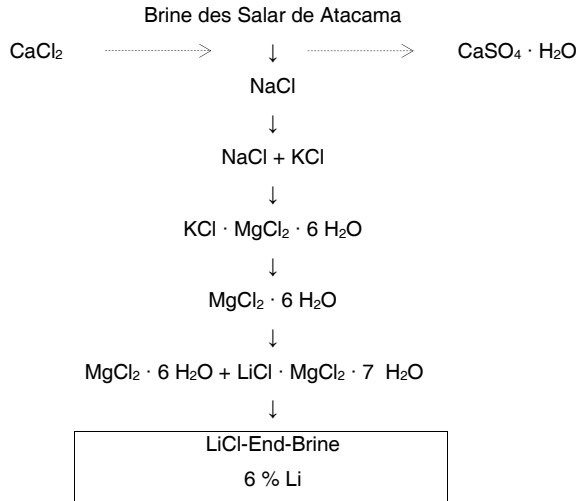


Abbildung 2.2: Fließschema der Kristallisation im Salar de Atacama der Firma Chemetall, später Rockwood Lithium, jetzt Albemarle Deutschland [Garrett, 2004]

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

### 2.2.2 Sorption

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

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



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

### 2.2.3 Membranverfahren

#### *Flüssigmembranen*

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



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

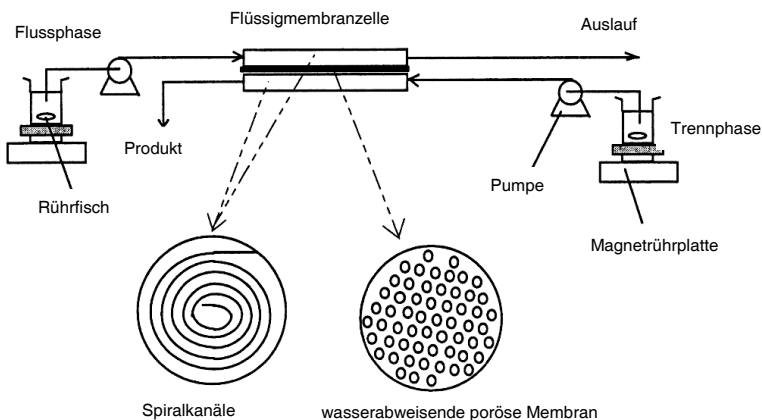


Abbildung 2.3: Darstellung des Flüssig-Membran-Extraktionsprozesses [Ma et al., 2007]

Lithium konnte aus Brines mit hohen Magnesiumgehalten über mehrere fixierte Membranen angereichert werden. Die Salzlösung wurde in organischen Lösungsmitteln (TBP-Tributylphosphat, TOPO, LIX54) über eine erste Alkalimetallionen-Austauschmembran transportiert. Es kommt zur Lithium-Komplexbildung, welche mittels organischer Substanz zur zweiten Membran, welche für Metallionen durchlässig ist, weitergeleitet wird. Es erfolgt eine Reextraktion durch Säureeinsatz ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zum Lithiumion, welches gefällt und abgetrennt oder eingedampft wurde [Tao et al., 2013]. Insgesamt sind jedoch keine Ergebnisse für eine Pilotanlage verfügbar. Das Problem besteht in dem vollständigen Zurückhalten

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

### *Elektrodialyse und Elektrolyse*

In Brines mit hohem Magnesium-Lithium-Verhältnis wurde mit Hilfe von Elektrolysevorgängen eine Trennung erzeugt. Die Elektrolysezelle ist durch eine Anionen-Austauschermembran in zwei Lösungsbereiche getrennt. Die Graphit- $\text{FePO}_4$ -Anode ist in die Brinelösung getaucht und die Graphit- $\text{LiFePO}_4$ -Kathode befindet sich in einer magnesiumfreien Lösung. Lithiumionen aus der Brine interkalieren in  $\text{FePO}_4$  und produzieren dabei  $\text{LiFePO}_4$ . Parallel wird das Lithiumionen im Kathodenraum von  $\text{LiFePO}_4$  freigesetzt, wodurch  $\text{FePO}_4$  produziert wird. Gleichzeitig findet ein chloridischer Anionenausgleich durch die Membran statt. Mit dieser Methode konnte eine Reduzierung des Verhältnisses von Magnesium zu Lithium von 493 auf 0,32 erhalten werden [Liu et al., 2015].

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

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

## 2.2.4 Herstellung von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{LiOH}$ und $\text{LiCl}$

Je nach Anwendungsgebiet (Abbildung 1.1) werden verschiedene Lithiumsalze benötigt.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  stellt das wichtigste Lithiumsalz dar. Es wird als Ausgangssalz für die weitere Herstellung von Lithiumhydroxid und -chlorid verwendet [Bertau et al., 2017]. In Abbildung 2.4 ist schematisch die zur Herstellung vor allem von Lithiumbatterien möglichen Salze aufgezeigt.

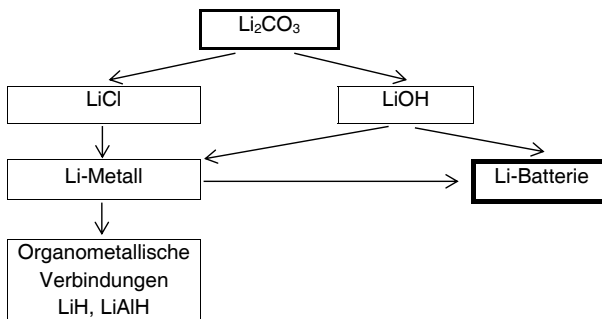


Abbildung 2.4: Herstellung verschiedener Lithiumverbindungen als Lithiumcarbonat [Bertau et al., 2017]

Dabei steht der Reinheitsgrad der Lithiumsalze im Vordergrund. Vor allem in der Batterieherstellung werden Gehalte von bis zu 99,6 %  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [Voigt, W. in Kausch et al., 2014] gefordert, wobei die restlichen 0,4 % Wasser beinhalten.

### *Lithiumcarbonat*

Aus der  $\text{LiCl}$ -End-Brine der fraktionierten Kristallisation wird zunächst Lithiumcarbonat hergestellt. Der Borgehalt muss zur weiteren Verarbeitung der Salzsole stark minimiert werden. Dazu wird Borsäure durch Säurezugabe ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) im pH-Bereich zwischen 0 und 4 ausgefällt, kristallisiert und entfernt. Beispielhaft ist dies in Gleichung 2.2 mit Magnesiumborat und Salzsäure veranschaulicht [Wilkomirsky, 1999].



Der restliche Borgehalt der verbleibenden Lösung wird anschließend mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion auf unter 5 ppm abgesenkt. Als Extraktionslösung wird eine Mischung aus 80 % 2-Ethylhexan-1,3-diol mit 5 % Ethylhexanol und 15 % Tributylphosphat eingesetzt. Dies ist in der vierfachen Menge in aromatischen Lösungsmittel (Escaid 100) gelöst. Das Verhältnis zwischen Extraktionsmittel und Brinelösung liegt bei 4 zu 1 [Wilkomirsky, 1999]. Weiterhin können auch vier Teile 2-Ethylhexanol in 20 %igem Kerosin mit einem Teil Lithium-Endbrinelösung eingesetzt werden [Garrett, 2004]. Insgesamt werden fünf Extraktionsschritte nacheinander durchgeführt. Das verbrauchte Extraktionsmittel wird anschließend mit einer