

# Inhaltsverzeichnis

<b>Eidesstattliche Erklärung</b> .....	<b>I</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>II</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Verzeichnis der Mineralnamen</b> .....	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Stand der Literatur</b> .....	<b>3</b>
2.1 Lithiumvorkommen.....	3
2.2 Lithiumgewinnung aus Salzseen.....	4
2.2.1 Fraktionierte Kristallisation .....	4
2.2.2 Sorption .....	7
2.2.3 Membranverfahren.....	7
2.2.4 Herstellung von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{LiOH}$ und $\text{LiCl}$ .....	10
2.3 Thermische Zersetzung von Salzen und Hydraten der Kristallisate aus Salzseen .....	13
2.3.1 Magnesiumchlorid-Hydrate .....	13
2.3.2 Lithiumchlorid-Hydrate .....	19
2.3.3 Dinatriumtetraborat-Hydrate.....	21
2.3.4 Magnesiumsulfat-Hydrate .....	23
2.3.5 Natriumnitrat .....	25
2.4 Löslichkeit von Lithium- und Magnesium-Salzen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	27
2.5 System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .....	29
2.6 Phasen- und Schmelzdiagramme .....	29
2.7 Technische Prinzipien beim Calcinieren von Rohstoffen.....	34
2.7.1 Feststoffcalcination .....	34
2.7.2 Sprühcalcination .....	36

---

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

---

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

Inhaltsverzeichnis

---

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