

Schlussbericht zu Nr. 8.2

ZE: Fluorchemie Dohna GmbH
Weesensteiner Straße 2
D – 01809 Dohna

Förderkennzeichen: O3WKP18C

Vorhabensbezeichnung: Wachstumskern Potential – Verbundprojekt: Hybride Lithiumgewinnung

Laufzeit des Vorhabens: März 2011 – Februar 2013

Thema der Fluorchemie Dohna GmbH

„Verwertung von Fluorverbindungen, welche bei chemischen Aufbereitungsprozessen des Lithium – Erzes Zinnwaldit anfallen, Mitarbeit bei der Erstellung einer anlagentechnischen Konzeption“

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurze Darstellung zu	
I.1.	Aufgabenstellung	Seite 5
I.2.	Voraussetzungen, unter denen Das Vorhaben durchgeführt wurde	Seite 5
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	Seite 6
I.4.	Wissenschaftlich – technischer Stand bei der Fluorchemie Dohna	Seite 6
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	Seite 7
II.	Eingehende Darstellung	
II.1.	Vorbereitende Arbeiten	Seite 7
II.2.	Zahlenmäßiger Nachweis	
II.2.1.	Versuch 1	
II.2.1.1.	Versuchsziele und Versuchsaufbau	Seite 10
II.2.1.2.	Versuchsdurchführung	Seite 14
II.2.1.3.	Ergebnisse	Seite 14
II.2.2.	Versuch 2	
II.2.2.1.	Versuchsziele und Versuchsaufbau	Seite 22
II.2.2.2.	Versuchsdurchführung	Seite 26
II.2.2.3.	Ergebnisse	Seite 27
II.2.3.	Versuch 3	
II.2.3.1.	Versuchsziele und Versuchsaufbau	Seite 33
II.2.3.2.	Versuchsdurchführung	Seite 33

II.2.3.3. Ergebnisse	Seite 34
II.2.4. Versuch 4	
II.2.4.1. Versuchsziele und Versuchsaufbau	Seite 45
II.2.4.2. Versuchsdurchführung	Seite 46
II.2.4.3. Ergebnisse	Seite 46
II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	Seite 51
II.4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	Seite 52
II.5. Während der Durchführung der Arbeiten uns bekanntgewordene Fortschritte desselben an anderen Stellen	Seite 52
II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung des Ergebnisses	Seite 53

Anhänge

Bezeichnung	Seitenzahl des Anhangs
Anhang 1	6
Anhang 2	1
Erfolgskontrollbericht	4

Die Kapitel 2.2.5. – 2.2.9. des Originalberichtes wurden von uns als vertraulich eingestuft und entfernt.

Schlussbericht zu Nr. 8.2

ZE: Fluorchemie Dohna GmbH
Weesensteiner Straße 2
D – 01809 Dohna

Förderkennzeichen: O3WKP18C

Vorhabensbezeichnung: Wachstumskern Potential – Verbundprojekt: Hybride Lithiumgewinnung

Laufzeit des Vorhabens: März 2011 – Februar 2013

I. Kurze Darstellung zu

I.1. Aufgabenstellung

Neben der Gesamtzielstellung des Verbundprojektes, der Gewinnung von Lithium als Lithiumcarbonat aus Roherz (z.B. Zinnwaldit), Tiefenwässern und Sekundärrohstoffen (z.B. Li – Batterien), stand für uns als Fluorchemie Dohna die Aufgabe, die bei den Aufbereitungsprozessen gegebenenfalls anfallenden Fluorverbindungen so aufzubereiten, daß sie vermarktungsfähig sind. Desweiteren stand als Aufgabe, bei der Konzeptionierung der für diese Prozesse benötigten Anlagentechnik beratend mitzuwirken, da wir über umfangreiche Erfahrungen betreffs Produktion und Umgang mit Fluorverbindungen verfügen.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Fluorchemie Dohna produziert in der Hauptsache, und das schon seit dem Jahr 1903, Fluorwasserstoff, Flußsäure, Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) und Anhydrit ($CaSO_4$). In der Zeit zwischen den beiden Weltkriegen, in zunehmendem Maße aber zu DDR – Zeiten ist die Produktpalette ständig vergrößert worden.

In großen Mengen sind die Produkte Natriumfluorid, Kryolith, Aluminiumfluorid und Kaliumhydrogenfluorid in technischer Qualität hergestellt worden, welche wie im Fall des NaF und KHF_2 zum Teil schon am Standort weiterverarbeitet wurden. Am Standort Dohna sind bis Anfang der 1990 – iger Jahre verschiedene Holzschutzmittel, bekannt unter dem Hauptmarkennamen DOHNALIT, hergestellt worden.

Neben den oben genannten technischen Fluorsalzen wurden bis ca.1990 noch zahlreiche Fluorsalze als Reinstchemikalien hergestellt. Speziell handelte es sich dabei um Ammoniumhydrogenfluorid (NH_4FxHF), Ammoniumfluorid (NH_4F), Kaliumhydrogenfluorid (KHF_2), Kaliumfluorid (KF), Lithiumfluorid (LiF), Natriumfluorid (NaF), Bariumfluorid (BaF_2), Calciumfluorid (CaF_2), Magnesiumfluorid (MgF_2), Aluminiumfluorid (AlF_3), Antimonfluorid (SbF_3), Bleifluorid (PbF_2), Cadmiumfluorid (CdF_2), Zinkfluorid (ZnF_2), Kaliumhexafluorotitanat (K_2TiF_6) und Kaliumtetrafluoroborat (KBF_4).

Diese Chemikalien, welche teilweise nur in Mengen von wenigen Kilogramm in rein manueller Form hergestellt wurden waren von relevanter wirtschaftlicher Bedeutung, da sie teilweise in der damals auf DDR - Gebiet neu entstandenen Mikroelektronikindustrie eingesetzt wurden und deshalb auf der Embargoliste standen.

Die damaligen Fluorwerke Dohna, welche mit Fug und Recht als Fluorzentrum der ehemaligen DDR bezeichnet werden konnten, waren, was die Produktpalette an anorganischen Fluor-Reinstchemikalien betrifft, als Pendant zu RIEDEL und MERCK in der Bundesrepublik zu betrachten.

Nach 1990 ist die Reinstchemikalienproduktion in Dohna aufgrund fehlender Märkte und völlig unzureichender Wirtschaftlichkeit eingestellt worden.

Neben der Produktion von anorganischen Fluorverbindungen sind in Dohna in kleineren Mengen auch Fluororganika unter dem Handelsnamen FRI – DOHNA hergestellt worden. Diese sind dann überwiegend als Kältemittel für Kühlschränke oder Kühlzellen zum Einsatz gekommen.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Auf der Grundlage der Teilvorhabensbeschreibung und in Abstimmung mit den anderen Partnern der Arbeitsgruppe 4 „Alternative chemische Verfahren und Anlagenkonzepte“ des Verbundprojektes „Hybride Lithiumgewinnung“ haben sich unsere Bemühungen vordergründig auf einen sauren Aufschluß des Lithium – Erzes Zinnwaldit mit Schwefelsäure konzentriert.

Dabei sollten die im Erz enthaltenen Fluoride in gasförmiger Form als HF bzw. SiF₄ abgetrennt werden. In einer wäßrigen Absorber - Lösung sollte dann aus diesen beiden Komponenten die unserer Ansicht nach noch am besten kommerziell verwertbare Verbindung Hexafluorkieselsäure (H₂SiF₆) entstehen.

Konkrete Details, die Planung und den Ablauf des Vorhabens betreffend, wie Arbeitspakete, Meilensteine, Mannmonate und Verteilung der Arbeitsaufgaben über die 24 Projektmonate sind den angefügten Anhängen 1 und 2 zu entnehmen.

I.4. Wissenschaftlich – technischer Stand bei der Fluorchemie Dohna

Im Verbund des Chemiekombinates Bitterfeld verfügten die Fluorwerke in Dohna über eine eigene Forschungsabteilung mit 18 Mitarbeitern. Diese arbeitete, unter der maßgeblichen Leitung von Dr. Oese, auf verschiedenen Gebieten der Fluorchemie eng zusammen mit den Zentralinstituten für Organische und Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR (Prof.Dr. Lothar Kolditz), dem Chemischen Institut der Humboldt – Universität Berlin (Prof.Dr. Dieter Hass, Prof.Dr. Erhard Kemnitz), dem Institut für Silikon – und Fluorkarbonchemie Radebeul (Prof.Dr. Richard Müller), der TU Bergakademie Freiberg sowie der TU Dresden.

Teilweise sind noch Dokumentationen dieser Forschungsarbeiten vorhanden (z.B. Diplom- und Doktorarbeiten der Arbeitsgruppen von Prof. Hass und Prof. Kemnitz von der Humboldt – Universität Berlin, welche in den Fluorwerken Dohna angefertigt wurden).

Diese Aktivitäten konnten nach 1990 so nicht fortgesetzt werden, trotz allem wird aber auch heute noch teilweise dieser Fundus genutzt.

Die heutige Fluorchemie Dohna verfügt über ein leistungsfähiges analytisches Labor.

Die personelle (ein Chemiker und 5 Laborantinnen) sowie materielle Ausstattung (AAS – Geräte, optische Photometer, Geräte für Potentiometrie und Konduktometrie, inerte Gerätschaften für drucklose Aufschlüsse) erlaubt eine breitgefächerte Palette an anorganischer Analytik sowie im bescheidenen Rahmen Forschungs – Entwicklungsarbeit.

Die Abteilung Analytik der Fluorchemie Dohna verfügt auch über umfangreiche Erfahrungen auf dem Gebiet des Aufschlusses mineralischer Roh – und Werkstoffe. Neben der Analytik von Flußspat und Anhydrit, welche in Dohna schon Tradition hat, betrifft dies auch die Elementanalytik in Silikaten, Erzen und anderen Gesteinen, wo auch auf Erfahrungen zurückgegriffen werden kann, welche der amtierende Laborleiter während seiner früheren Tätigkeit auf dem Gebiet der Geoanalytik sammeln konnte.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen der Arbeitsgruppe 4 „Alternative chemische Verfahren und Anlagenkonzepte“ als Teil des Verbundprojektes „Hybride Lithium - Gewinnung“ arbeitete die Fluorchemie Dohna eng mit verschiedenen Instituten der Bergakademie Freiberg (Institut für Anorganische Chemie, Institut für Technische Chemie und Institut für Mechanische Verfahrens–und Aufbereitungstechnik) sowie der Umwelttechnik Freiberg (UTF) mit Sitz in Brand – Erbsdorf zusammen.

Während der quartalsmäßig durchgeführten Treffen der Arbeitsgruppe wurde über den jeweiligen Stand der Arbeiten in den einzelnen Teams Bericht erstattet und die weitere Vorgehensweise koordiniert. Bei den zweimal im Jahr abgehaltenen Vollversammlungen, bei welchen alle am Gesamtprojekt beteiligten Institutionen im großen Rahmen ihre bis dato erzielten Arbeitsergebnisse vorstellten, konnten am Rande auch arbeitsgruppenübergreifende Kontakte geknüpft werden, welche für den Fortgang der eigenen Arbeiten positive Impulse brachten.

II. Eingehende Darstellung

II.1. vorbereitende Arbeiten

In Vorbereitung der eigentlichen Arbeiten und zum Abgleich der Analysenmethoden der beteiligten Institute und Unternehmen ist zunächst an speziell aufbereitetem Zinnwaldit eine Ringanalyse durchgeführt worden. Dabei ging es im besonderen um die Bestimmung des Elementes Lithium. Die Fluorchemie Dohna hat das für die Ringanalyse zur Verfügung gestellte Probenmaterial aufgrund der vom Verbundprojekt zugeordneten Aufgabenstellung (Verwertung von anfallenden Fluorchemikalien) einer Silikatvollanalyse unterzogen.

Das Institut für Mechanische Verfahrens – und Aufbereitungstechnik hatte dazu drei verschiedene Proben des Lithium – Erzes Zinnwaldit allen an der Ringanalyse beteiligten Institutionen zur Verfügung gestellt.

Die bei der Fluorchemie Dohna GmbH erzielten Ergebnisse der Silikatanalyse an diesen drei Proben sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Ringanalyse Zinnwaldit (Silikatvollanalyse)

Parameter	Probe A	Probe B	Probe C
Feuchte (110 °C) [%]	< 0,01	< 0,01	0,32
Glühverlust (350 °C) [%]	0,20	0,20	0,44
Glühverlust (600 °C) [%]	0,20	0,31	< 0,01
Glühverlust (1000 °C) [%]	0,99	0,54	1,63
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	84,85	90,08	49,23
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	2,49	1,18	10,47
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	6,79	4,92	20,31
Magnesium (MgO) [%]	0,07	0,09	0,04
Mangan (MnO ₂) [%]	0,26	0,09	1,35
Calcium (CaO) [%]	0,58	0,66	0,19
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,084	0,073	0,194
Kalium (K ₂ O) [%]	1,96	0,78	8,79
Lithium (Li ₂ O) [%]	0,61	0,21	3,38
Titan (TiO ₂) [%]	0,26	0,25	0,35
Nickel (Ni) [ppm]	46	75	85
Blei (Pb) [ppm]	23	22	64
Kupfer (Cu) [ppm]	20	25	24
Zink (Zn) [ppm]	149	48	737
Kobalt (Co) [ppm]	6	6	26
Fluorid (F ⁻) [%]	2,01	1,19	7,67
Summe [%]	99,52	99,53	99,50

Tabelle 1: Analysenergebnisse Ringversuch Zinnwaldit der Fluorchemie Dohna GmbH

Zur Verbesserung der analytischen Leistungsfähigkeit ist bei der Fluorchemie Dohna, auch mit Hilfe der Zuwendungen durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung ein neues Atomabsorptionsspektralphotometer (AAS) mit Flammen – und Graphitrohrtechnik angeschafft worden (siehe nachfolgende Abbildung 1).



Abbildung 1 - AAS ice 3500 (Thermo Scientific) für Flammen -, Graphitrohr - und Hydridtechnik

II.2. Zahlenmäßiger Nachweis

II.2.1. Versuch 1 (September – November 2011)

II.2.1.1. Versuchsziele und Versuchsaufbau

Mit dem Material der Probe C (siehe Tabelle 1), einem bereits mechanisch angereicherterem Lithium-Erz Zinnwaldit, sind dann die entsprechenden Aufschlußversuche mit Schwefelsäure vorgenommen worden.

Das für die Versuche verwendete Material ist im Vorfeld noch einmal einer chemischen Vollanalyse unterzogen worden, die dabei ermittelten Ergebnisse dienen in erster Linie dazu, im Nachgang zu den durchgeführten Versuchen, belastbare Stoffbilanzen innerhalb und zwischen den im Zuge der Reaktion entstehenden Produktphasen zu erstellen.

Die Analyseergebnisse sind der untenstehenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Parameter	Probe 1	Probe 2
Feuchte (110 °C) [%]	0,033	0,086
Glühverlust (350 °C) [%]	0,12	0,09
Glühverlust (600 °C) [%]	< 0,01	< 0,01
Glühverlust (1000 °C) [%]	1,957	1,966
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	49,92	50,10
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	11,54	11,28
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	20,86	20,72
Magnesium (MgO) [%]	0,02	0,02
Mangan (MnO ₂) [%]	1,16	1,21
Calcium (CaO) [%]	0,11	0,08
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,159	0,166
Kalium (K ₂ O) [%]	7,98	8,17
Lithium (Li ₂ O) [%]	2,96	3,04
Titan (TiO ₂) [%]	0,29	0,32
Nickel (Ni) [ppm]	204	422
Blei (Pb) [ppm]	43	44
Kupfer (Cu) [ppm]	34	28
Zink (Zn) [ppm]	813	827
Fluorid (F ⁻) [%]	8,17	8,02
Summe [%]	99,89	99,92

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Li - Erzes

Dieses Material sollte mit der geringstmöglichen Menge einer ca. 98 % - igen Schwefelsäure, welche ein Ausgangsstoff in unserem eigentlichen Produktionsprozeß ist, aufgeschlossen werden. Der Aufschluß erfolgte in einem speziell angefertigten Reaktionsgefäß mit einem Volumen von ca. 14 Litern und einer daran angeschlossenen Waschflaschenbatterie , bestehend aus 3 PE – Flaschen mit einem Volumen von jeweils 500 ml (siehe nachfolgende Abbildungen)



Abbildung 2 : Gesamtansicht Versuchsanlage



Abbildung 3 : Reaktionsgefäß mit Heizvorrichtung (Propan – Ringbrenner)

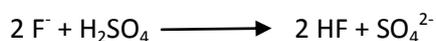


Abbildung 4 : Absorptionseinheit, Waschflaschenbatterie, bestehend aus drei 500 ml – PE – Flaschen

Das in den Abbildungen 2 und 3 zu betrachtende Reaktionsgefäß ist eine für den sauren Aufschluß von Feststoffen mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellte Sonderanfertigung. Die Anfertigung erfolgte in der Hauptsache über externe Firmen, was natürlich auch einige Zeit in Anspruch nahm. Die Finanzierung konnte auch in diesem Fall zu einem Gutteil mit den ausgereichten Fördermitteln bestritten werden.

II.2.1.2. Versuchsdurchführung

Aufgrund des in der Probe ermittelten Fluoridgehaltes sind gemäß der Reaktion



250 g des Erzes mit ca. 58 g 98 % - iger H_2SO_4 innig vermengt und anschließend gleichmäßig auf dem Boden des Reaktorgefäßes verteilt worden. Dies geschah bei diesem ersten Versuch behelfsmäßig, da wir zu diesem Zeitpunkt noch nicht über eine geeignete Rührvorrichtung verfügten.

Nach dem Verschluss des Gefäßes und dem Anschließen der Waschflaschenbatterie wurde das im Reaktor befindliche Produkt mit Hilfe eines Propan – Ringbrenners erhitzt. Nach unseren Schätzungen könnte sich das Reaktionsgemisch auf ca. 300 – 350 °C erhitzt haben, eine genaue Ermittlung der Temperatur im Reaktionsgemisch war aufgrund des noch fehlenden Thermoelementes nicht möglich. Nach ca. 2 – 2,5 Stunden wurde das Beheizen des Reaktionsbehälters eingestellt, aufgrund der Wärmekapazität des Reaktormaterials erfolgte jedoch noch ein längeres Nachheizen der Reaktionsmasse.

Der Inhalt der Waschflaschen (Absorptionsmedium : destilliertes Wasser) ist auf einen Liter aliquotiert worden. Aus einer Abnahme von dieser Lösung erfolgte im Anschluß die Bestimmung der Parameter HF und H_2SiF_6 mit Hilfe der „Kalt – Heiß – Titration“.

II.2.1.3. Ergebnisse

Folgende Werte sind in der Absorberlösung ermittelt worden:

HF 0,029 %

H_2SiF_6 0,008 %

Die ermittelten Gehalte waren sehr gering, die in der Probe enthaltenen Fluorverbindungen also bestenfalls ansatzweise aufgeschlossen.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgefäßes erfolgte die Begutachtung des Reaktionsgemisches. Am Reaktorboden war eine deutliche rotbraune Färbung des Stoffgemisches erkennbar, durch eine nachfolgend durchgeführte Homogenisierung erfolgte eine deutliche Rotfärbung des gesamten Reaktionsgemisches (siehe nachfolgende Abbildungen 5 und 6).



Abbildung 5 : Reaktionsmasse im Reaktor nach Homogenisierung

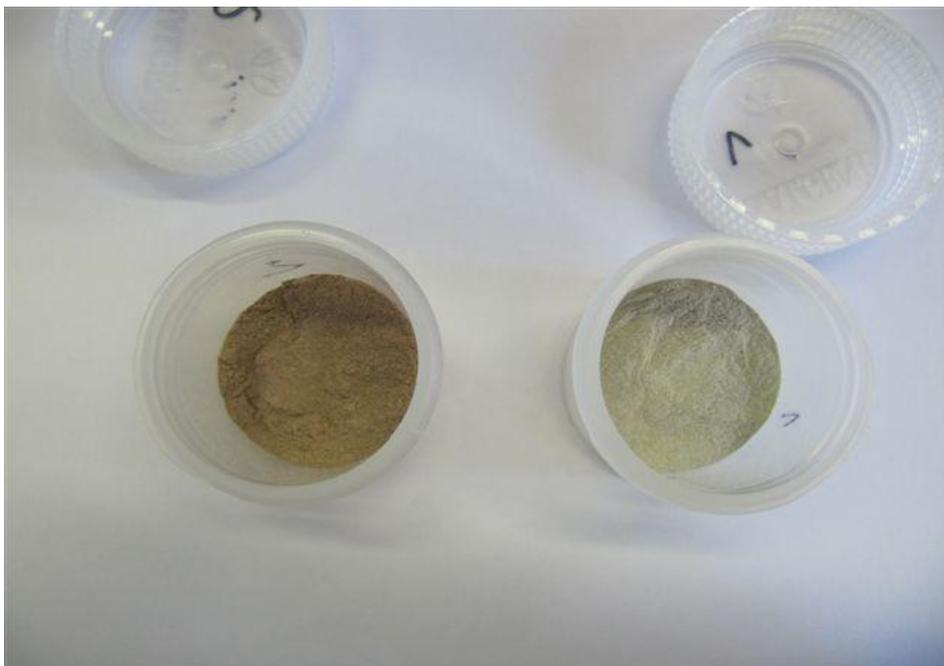


Abbildung 6 : visueller Vergleich, Reaktionsmasse vor (rechts) und nach (links) der Reaktion

Bei der gewaschenen Probe sind zusätzlich zur Analyse des Feststoffes noch ausgewählte Parameter in der Waschlösung (Filtrat) analysiert worden.

Die Analysenergebnisse sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Analyse Rückstand Zinnwaldit – Aufschluß

Parameter	Rückstand gewaschen	Rückstand geröstet
Feuchte (110 °C) [%]	1,10	0,81
Glühverlust (350 °C) [%]	2,15	1,21
Glühverlust (600 °C) [%]	3,36	7,43
Glühverlust (1000 °C) [%]	7,13	16,85
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	49,78	35,18
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	8,91	9,64
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	12,93	12,69
Magnesium (MgO) [%]	0,006	0,011
Mangan (MnO ₂) [%]	0,75	0,95
Calcium (CaO) [%]	0,004	0,036
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,070	0,066
Kalium (K ₂ O) [%]	7,36	6,32
Lithium (Li ₂ O) [%]	1,77	2,42
Titan (TiO ₂) [%]	0,40	0,41
Nickel (Ni) [ppm]	830	1103
Blei (Pb) [ppm]	23	30
Kupfer (Cu) [ppm]	23	33
Zink (Zn) [ppm]	437	582
Sulfat (SO ₃) [%]	10,34	24,95
freie Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) [%]	7,26	16,30
Fluorid (F ⁻) [%]	4,98	3,93
Summe [%]	99,78	99,96

Tabelle 3: Analyse Rückstand Li - Aufschluß (Feststoff)

Analyse gewaschener Rückstand Zinnwaldit – Aufschluß

Parameter	Rückstand gewaschen	Waschlösung ¹⁾
Feuchte (110 °C) [%]	1,10	
Glühverlust (350 °C) [%]	2,15	
Glühverlust (600 °C) [%]	3,36	
Glühverlust (1000 °C) [%]	7,13	
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	49,78	
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	8,91	3,90
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	12,93	
Magnesium (MgO) [%]	0,006	0,006
Mangan (MnO ₂) [%]	0,75	0,39
Calcium (CaO) [%]	0,004	
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,070	0,043
Kalium (K ₂ O) [%]	7,36	1,13
Lithium (Li ₂ O) [%]	1,77	1,00
Titan (TiO ₂) [%]	0,40	
Nickel (Ni) [ppm]	830	
Blei (Pb) [ppm]	23	
Kupfer (Cu) [ppm]	23	
Zink (Zn) [ppm]	437	
Sulfat (SO ₃) [%]	10,34	17,04
freie Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) [%]	7,26	17,10
Fluorid (F ⁻) [%]	4,98	0,013
Summe [%]	99,78	

¹⁾ Werte beziehen sich auf 100 g/L gewaschene Substanz

Tabelle 4: Analyse Rückstand Li - Aufschluß, gewaschen (Feststoff, Waschlösung)

Wie der Ergebniszusammenstellung zu entnehmen ist, gibt es bei den Parametern Kieselsäure (SiO_2), Sulfat (SO_3), freie Schwefelsäure, Lithium (Li_2O), Fluorid sowie bei den, im engen Zusammenhang mit dem Sulfatgehalt stehenden, Glühverlusten erhebliche Konzentrationsunterschiede zwischen den auf verschiedene Art und Weise vorbehandelten Proben.

Die Abtrennung der nicht umgesetzten Schwefelsäure ist bei der gewaschenen Probe zweifelsohne wesentlich besser gelungen als bei der auf dem Sandbad abgerauchten Probe.

Dies dürfte auf die doch relativ hohe Siedetemperatur der Schwefelsäure von ca. $338\text{ }^\circ\text{C}$ zurückzuführen sein, durch diese Schwerflüchtigkeit verbleibt zwangsläufig in der nicht gewaschenen Probe ein höherer Anteil an freier Schwefelsäure. Bei der Untersuchung des Filtrats der gewaschenen Probe konnte die Erkenntnis gewonnen werden, daß ein relativ hoher Prozentsatz (ca. 30 - 50 %) der Kationen Eisen, Mangan, Natrium, Kalium und Lithium in Lösung gebracht werden konnten. Besonders erfreulich ist, daß gut ein Drittel der in der Ursprungsprobe enthaltenen Menge an Lithium bei dieser Versuchsreihe schon aktiviert, d.h. in eine lösliche Form gebracht werden konnten (siehe nachfolgendes Diagramm).

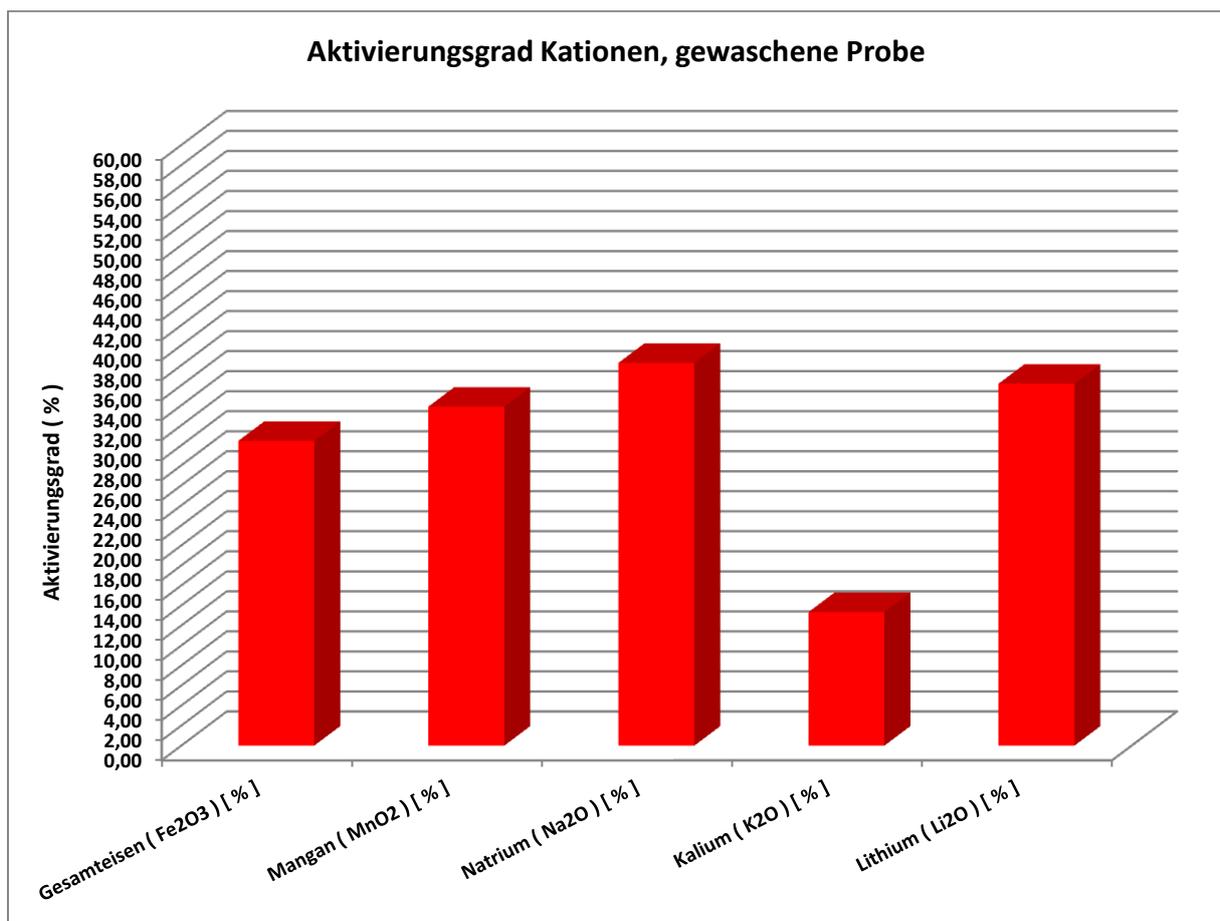


Abbildung 7: Aktivierung Kationen in der gewaschenen Probe (Lösungsmittel – destilliertes Wasser)

Gegebenenfalls ist es bei der abgerauchten Probe aufgrund einer durch die hohe Restschwefelsäuremenge hervorgerufenen Nachreaktion noch zu einer zusätzlichen Aktivierung der oben angeführten Elemente gekommen.

Zur Prüfung dieses Sachverhaltes ist die abgeröstete Probe im Nachhinein mit einer verdünnten Salzsäure gewaschen und das Filtrat (Waschlösung) analog der anderen gewaschenen Probe untersucht worden. Die dabei erzielten Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Parameter	Rückstand geröstet	Waschlösung ¹⁾
Feuchte (110 °C) [%]	0,81	
Glühverlust (350 °C) [%]	1,21	
Glühverlust (600 °C) [%]	7,43	
Glühverlust (1000 °C) [%]	16,85	
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	35,18	
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	9,64	3,38
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	12,69	
Magnesium (MgO) [%]	0,011	
Mangan (MnO ₂) [%]	0,95	0,36
Calcium (CaO) [%]	0,036	
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,066	0,034
Kalium (K ₂ O) [%]	6,32	1,05
Lithium (Li ₂ O) [%]	2,42	1,00
Titan (TiO ₂) [%]	0,41	
Nickel (Ni) [ppm]	1103	
Blei (Pb) [ppm]	30	
Kupfer (Cu) [ppm]	33	
Zink (Zn) [ppm]	582	
Sulfat (SO ₃) [%]	24,95	19,69
freie Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) [%]	16,30	15,02
Fluorid (F ⁻) [%]	3,93	0,610
Summe [%]	99,96	

¹⁾ Werte beziehen sich auf 100 g/L gewaschene Substanz

Tabelle 5: Analyse Waschlösung nach Auswaschen des abgerösteten Rückstandes mit verd. HCl

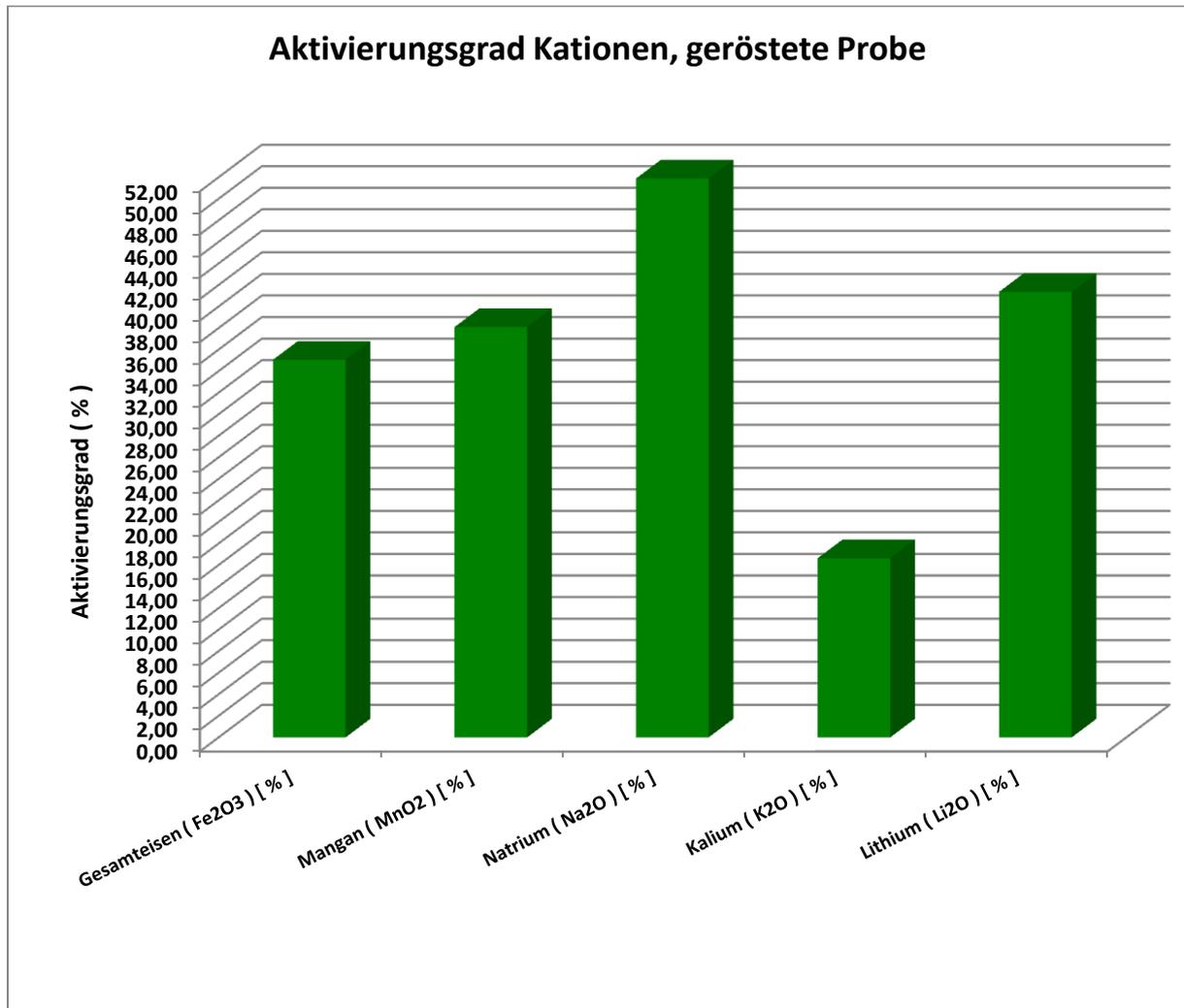


Abbildung 8: Aktivierungsgrad Kationen der gerösteten Probe (Lösungsmittel - verd. HCl)

Die erzielten Ergebnisse der Analyse der Waschlösung, welche durch das Auswaschen des abgerösteten Rückstandes mit verdünnter HCl anfiel, bestätigen die eingangs geäußerte Vermutung. Die Aktivierungsraten liegen etwa 10 – 30 % höher als bei der gewaschenen Probe, was nicht sonderlich verwundert, da durch den Abröstvorgang ein Nachreagieren der Restreaktionsmasse sehr wahrscheinlich ist.

Die signifikanteste Abweichung tritt beim Parameter Fluorid auf, was vermuten läßt, daß sich die im Zuge des Abröstvorganges gebildete HF – Säure mit den in der Probe reichlich vorhandenen Eisenoxiden zu Eisenfluorid umgesetzt hat, welches in salzsaurer Lösung wiederum relativ leicht löslich ist.

Trotz der relativ bescheidenen Ergebnisse hat dieser Versuch die Erkenntnis gebracht, daß auch mit einer stark unterstöchiometrischen Zugabe von conc. H_2SO_4 zum Zinnwaldit – Konzentrat schon eine deutliche Aktivierung von verschiedenen Elementen, im speziellen Falle auch des Lithiums zu verzeichnen ist.

II.2.2. Versuch 2 (November 2011 – Januar 2012)

II.2.2.1. Versuchsziele und Versuchsaufbau

Der Versuch 1 wurde mit einer spürbar höheren Einsatzmenge an conc. H_2SO_4 wiederholt, um eine deutlich meßbare Menge an HF bzw. H_2SiF_6 freizusetzen.

Im Vorfeld des Versuches 2 sind an der Reaktionsapparatur noch einige technische Veränderungen vorgenommen worden, welche dazu dienen sollten, wichtige Prozeßparameter besser optimieren zu können.

Neben dem Anbau eines Rührwerkes inklusive eines suspensionstauglichen Rührers zur besseren Homogenisierung des Reaktionsgemisches und der Installation eines Thermofühlers zur lückenlosen Überwachung des Temperaturverhaltens im Reaktor, ist die Absorptionseinheit besonders hinsichtlich einer verbesserten chemischen und thermischen Beständigkeit hin verändert worden (siehe nachfolgende Abbildungen).



Abbildung 9: Reaktionsgefäß mit Rührwerk, Temperaturfühler und neuer Absorptionseinheit



Abbildung 10: neue Absorptionseinheit aus PTFE (Gefäße und Schläuche)



Abbildung 11: nachgerüsteter Temperaturfühler

II.2.2.2. Versuchsdurchführung

Zu einer Einwaage von 500 g Erz (Zinnwaldit), eingesetzt wurde dasselbe Material wie beim ersten Versuch (chemische Zusammensetzung siehe Tabelle 1), wurde eine Menge von 1835,6 g Schwefelsäure (98 %) dosiert.

Durch den nachgerüsteten Temperaturfühler war es möglich, den zeitlichen Temperaturverlauf im Reaktor und die tatsächlich erreichte Reaktionstemperatur zu ermitteln.

Die konkreten Werte sind der nachfolgenden Tabelle und Grafik zu entnehmen.

Temperaturverlauf

Zeit	T in °C
11:20:00	10,0
11:25:00	48,0
11:30:00	132,0
11:35:00	226,0
11:40:00	295,0
11:50:00	315,0
12:00:00	327,6
13:00:00	328,9
13:30:00	329,4

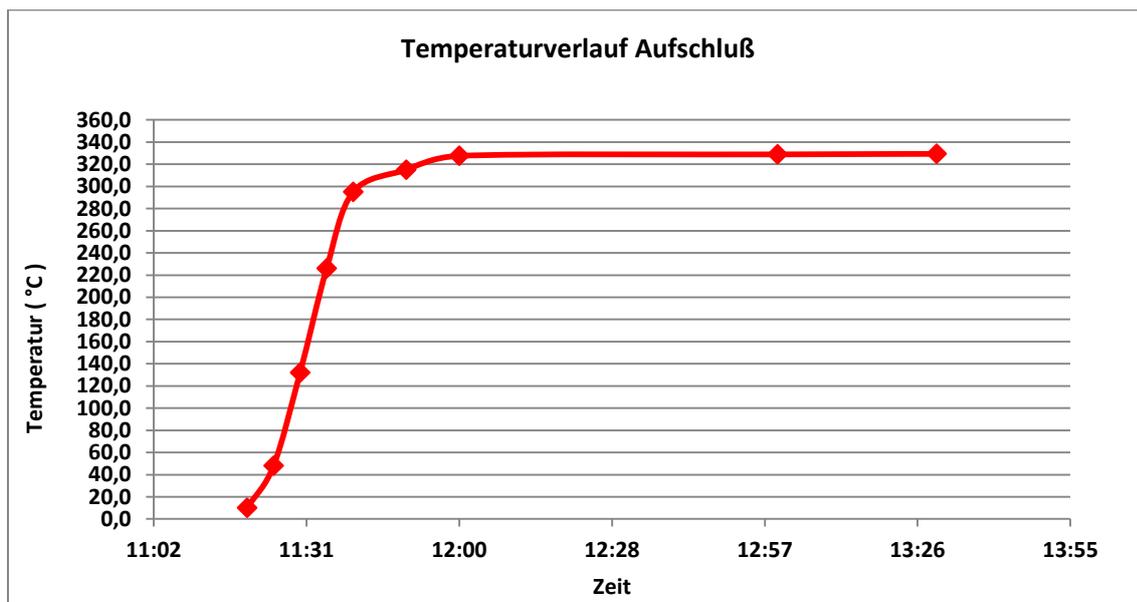


Abbildung 12: zeitlicher Temperaturverlauf beim Aufschluß des Li – Erzes, Versuch 2

Die Aufschlußtemperatur im Reaktor erreichte, bedingt durch den Siedepunkt der Schwefelsäure, den Wert von 329,4 ° C. Bei dieser Temperatur ist die Erzprobe ca. 90 Minuten lang aufgeschlossen worden. Die bei der Reaktion entstandenen Gase wurden in der nachgeschalteten, mit Wasser beaufschlagten, Absorptionseinheit aufgefangen. Das Absorptionsmedium Wasser kam in Betracht, um im Anschluß die Gehalte von HF und H₂SiF₆ direkt bestimmen zu können.

Der im Reaktor nach dem Aufschluß verbliebene Rückstand, welcher noch große Mengen an nicht umgesetzter Schwefelsäure enthielt, ist mit destilliertem Wasser über eine Filternutsche bis zum Verschwinden der Grünfärbung (FeSO₄) ausgelaugt worden.

Nach dem Trocknen und Homogenisieren erfolgte dann die chemische Vollanalyse des Rückstandes. Das Filtrat des Waschvorganges wurde zum Zwecke der weiteren Untersuchung auf 6 L aliquotiert. Die Ergebnisse der Untersuchung des Reaktorrückstandes, der Waschlösung und der Absorbersäure sind der nachfolgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

II.2.2.3. Ergebnisse

Parameter	Rückstand gewaschen	Absolutmenge (g)
Gesamtmasse Rückstand [g]	410,0	
Feuchte (110 °C) [%]	0,33	1,35
Glühverlust (350 °C) [%]	0,70	2,87
Glühverlust (600 °C) [%]	0,12	0,49
Glühverlust (1000 °C) [%]	1,59	6,52
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	51,95	213,00
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	11,98	49,12
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	15,93	65,31
Magnesium (MgO) [%]	0,012	0,05
Mangan (MnO ₂) [%]	1,28	5,25
Calcium (CaO) [%]	0,120	0,49
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,19	0,78
Kalium (K ₂ O) [%]	8,28	33,95
Lithium (Li ₂ O) [%]	2,76	11,32
Titan (TiO ₂) [%]	0,41	1,68
Nickel (Ni) [ppm]	923	0,378
Blei (Pb) [ppm]	31	0,013
Kupfer (Cu) [ppm]	10	0,004
Zink (Zn) [ppm]	790	0,324
Sulfat (SO ₃) [%]	1,32	5,41
freie Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) [%]	0,50	2,05
Fluorid (F ⁻) [%]	7,56	31,00
Summe [%]	99,73	

Tabelle 6: Analyse Rückstand (ausgelaugt) nach Aufschluß Li – Erz, Versuch 2

Parameter	Waschlösung (6 Liter)	Absolutmenge (g)
Kieselsäure (SiO_2) [%]	0,79	3,95
Gesamteisen (Fe_2O_3) [%] ³⁾	7,73	38,65
Aluminium (Al_2O_3) [%]	4,48	22,40
Magnesium (MgO) [%]	0,020	0,10
Mangan (MnO_2) [%]	0,29	1,45
Calcium (CaO) [%]	0,04	0,21
Natrium (Na_2O) [%]	0,06	0,30
Kalium (K_2O) [%]	1,14	5,70
Lithium (Li_2O) [%]	0,32	1,60
Titan (TiO_2) [%]		
Sulfat (SO_3) [g/L]	202,02	1212,10
Sulfit (SO_3) [g/L]	2,37	14,20
freie Schwefelsäure (H_2SO_4) [g/L]	237,33	1424,00
freie Schwefelsäure (SO_3) [g/L]	193,737	1162,42
Fluorid (F^-) [%]	0,007	0,036

Tabelle 7: Analyse Waschlösung nach Auslaugung des Reaktorrückstandes, Versuch 2

Parameter	Gehalt (%)	Absolutmenge (g)
Kieselsäure (SiO_2)	0,1724	0,86
Gesamteisen (Fe_2O_3)	0,2440	1,22
Aluminium (Al_2O_3)	0,0034	0,0170
Calcium (CaO)	0,0012	0,0060
Sulfat (SO_3)	12,75	63,77
Sulfit (SO_3)	3,62	18,08
Chlorid (Cl^-)	0,2512	1,26
freies Fluorid (F^-)	0,9734	4,87
Flußsäure (HF)	1,025	5,13
Fluorid, gebunden als H_2SiF_6 ¹⁾	0,327	1,64
Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6)	0,4134	2,07

¹⁾ Fluoridgehalt, errechnet über den Silicium - Gehalt im Absorber (H_2SiF_6)

Tabelle 8: Analyse Absorbersäure, Versuch 2

Wie die in der Tabelle 7 aufgelisteten Werte zeigen, werden bei dem sauren Aufschluß, wie im Vorfeld erwartet, doch spürbare Mengen an HF und H_2SiF_6 freigesetzt.

Allerdings kommt es in der Absorbersäure auch zu erheblichen Verunreinigungen in Form von Schwefelsäure (SO_3) als auch schwefliger Säure (SO_2), hier bilanziert als SO_3 .

Zu beachten ist hierbei aber, daß ein Großteil des SO_2 und anderer flüchtiger Schwefelverbindungen (z.B. H_2S) die mit Wasser beaufschlagte Absorption durchschlagen und emittiert werden.

Dies führt dann zwangsläufig zu Verlusten in der Gesamtsulfatbilanz, wie der nachfolgenden Abbildung 13 zu entnehmen ist.

Einsatzmenge H ₂ SO ₄ (98 %) gerechnet als SO ₃ (g)	Sulfat (SO ₃) im Rückstand (g)	Sulfat (SO ₃) im Filtrat (g) ¹⁾	Sulfat (SO ₃) im Absorber (g) ¹⁾
1468,45	5,41	1226,30	81,85

¹⁾ einschließlich des Anteils an Sulfit (SO₃²⁻), gerechnet als SO₃

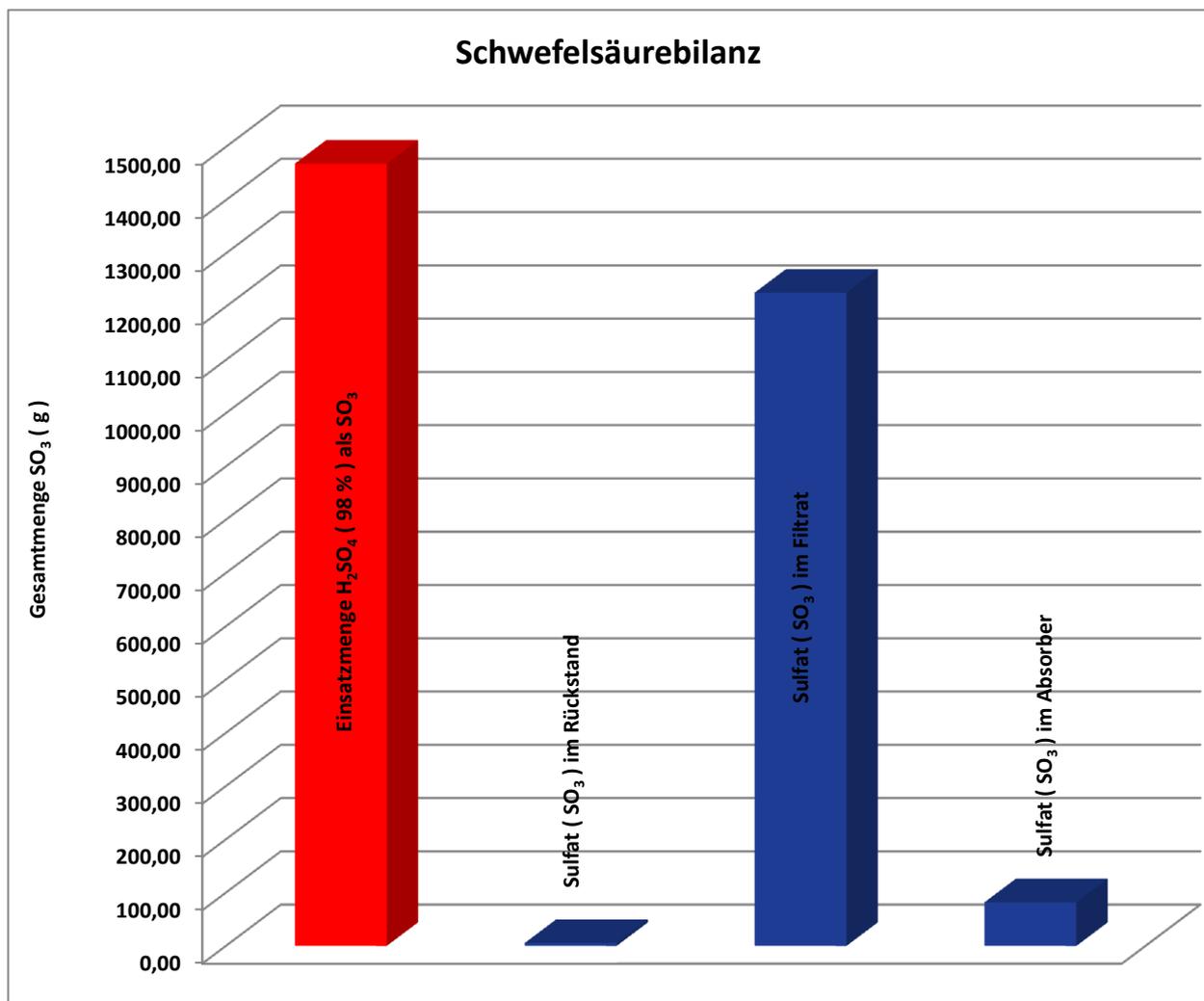


Abbildung 13: Gesamtsulfatbilanz nach Aufschluß von Li - Erz mit konzentrierter Schwefelsäure, Versuch 2

Aus der Verteilung der Elemente bzw. Verbindungen auf die drei Fraktionen Rückstand – Filtrat – Absorber können Rückschlüsse auf den Umsetzungsgrad im Reaktor (hier als Aktivierungsgrad bezeichnet) gezogen werden.

Stoffbilanz nach Aufschluß mit Schwefelsäure (Versuch 2)

Parameter	m (in 500 g Erz) [g] ³⁾	m (im Rückst.) [g]	m (im Filtrat) [g]	m (im Absorber) [g]	m (Rückst.+Filtr.+Abs.) [g]
Kieselsäure (SiO ₂)	250,50	213,00	3,95	0,86	217,81
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃)	56,40	49,12	38,65	1,22	88,99
Aluminium (Al ₂ O ₃)	103,60	65,31	22,40	0,02	87,73
Magnesium (MgO)	0,100	0,05	0,10		0,15
Mangan (MnO ₂)	6,05	5,25	1,45		6,70
Calcium (CaO)	0,400	0,49	0,21	0,01	0,71
Natrium (Na ₂ O)	0,83	0,78	0,30		1,08
Kalium (K ₂ O)	40,85	33,95	5,70		39,65
Lithium (Li ₂ O)	15,20	11,32	1,60		12,92
Sulfat (SO ₃) ¹⁾	1468,45	5,41	1226,30	81,85	1313,56
Fluorid (F ⁻) ²⁾	40,10	31,00	0,04	6,51	37,54

¹⁾ Menge der eingesetzten Schwefelsäure : 1835,6 g H₂SO₄ (98 %), entspricht 1468,45 g SO₃ .

²⁾ Menge Fluorid im Absorber setzt sich zusammen aus 4,87 g freiem F⁻, entspricht 5,13 g HF sowie 1,64 g F⁻, gebunden als H₂SiF₆

³⁾ Werte beziehen sich auf Vollanalyse des Zinnwaldit vom September 2011

Tabelle 9: Stoffbilanzen nach Aufschluß mit Schwefelsäure - Versuch 2

Stoffbilanz nach Aufschluß mit Schwefelsäure (Versuch 2)

Parameter	m (in 500 g Erz) [g]	m (im Rückst.) [g]	m (im Filtrat) [g]	m (im Absorber) [g]	Aktivierungsgrad (%)
Mangan (MnO_2)	6,05	5,25	1,45		21,64
Kalium (K_2O)	40,85	33,95	5,70		14,38
Lithium (Li_2O)	15,20	11,32	1,60		12,38
Fluorid (F^-)	40,10	31,00	0,04	6,51	17,43

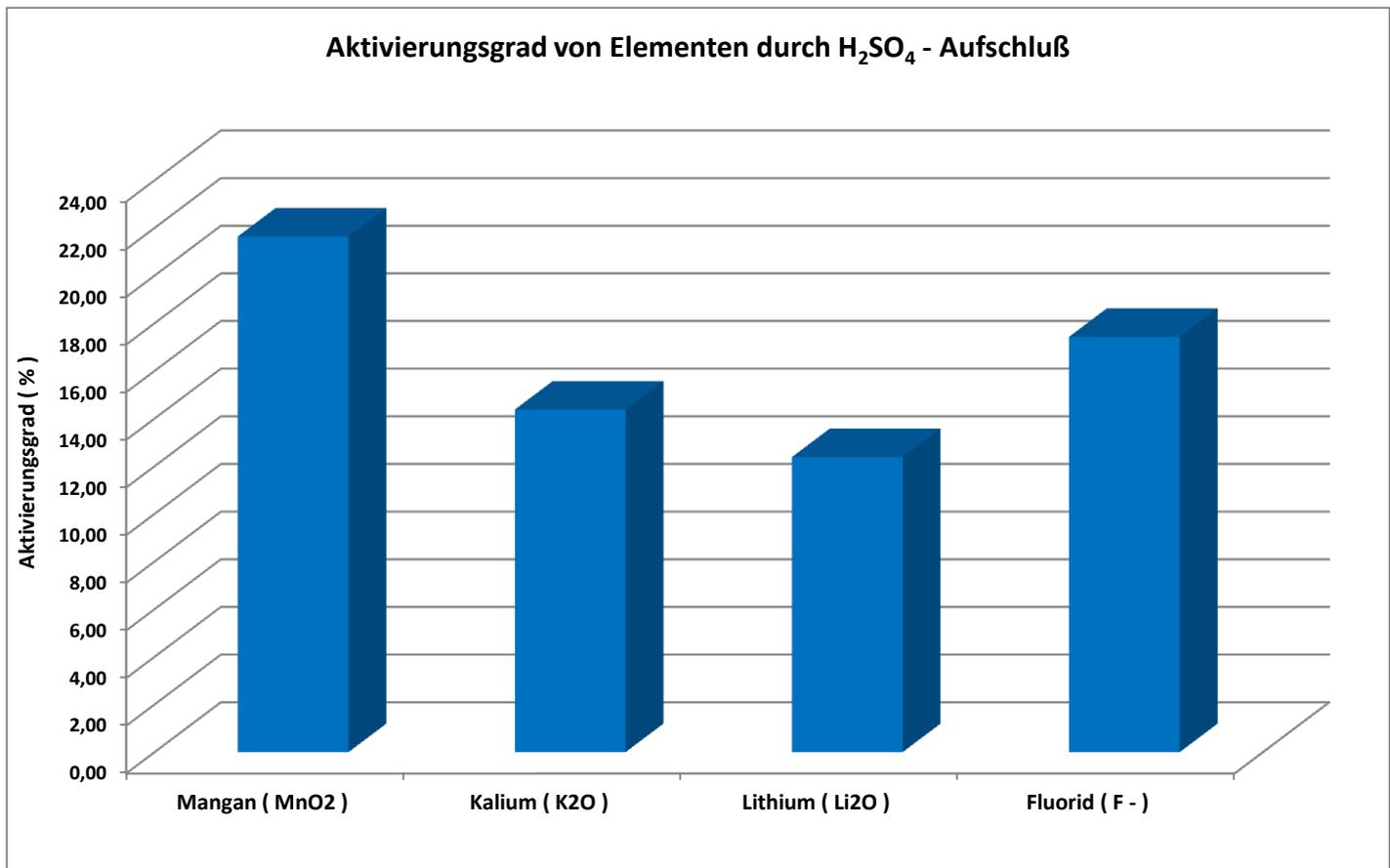


Abbildung 14: Aktivierungsgrad ausgewählter Elemente nach dem Aufschluß mit H_2SO_4 , Versuch 2

Wie speziell aus der Abbildung 14 zu ersehen ist, erreichte die Aufschlußquote nach der Umsetzung des Lithiumerzes mit konzentrierter Schwefelsäure lediglich einen Wert um 20 %.

Dies ist, verglichen mit der Zielsetzung eines möglichst quantitativen Umsatzes, natürlich ein völlig unbefriedigendes Ergebnis.

Hinzu kommt, daß aufgrund relativ großer Restschwefelsäuremengen im Reaktorrückstand durch den Wasch – bzw. Auslaugungsprozeß große Mengen eines schwefelsauren Filtrats anfielen, aus welchem dann die in Lösung gegangenen Zielprodukte des Aufschlusses (in erster Linie das Lithium) gewonnen werden müssen.

Eine Rückgewinnung der überschüssigen Schwefelsäure ist unter diesen Voraussetzungen auch nicht möglich, was im Endeffekt zu hohem Materialeinsatz und damit verbunden zu hohen Kosten führt, von nachfolgenden Entsorgungsproblemen ganz abgesehen.

II.2.3. Versuch 3 (Januar 2012 – März 2012)

II.2.3.1. Versuchsziele und Versuchsaufbau

In Anbetracht der Ergebnisse des Versuches 2 haben wir beschlossen, den Reaktorrückstand dieses Versuches noch einmal mit derselben Menge an 98 % - iger Schwefelsäure umzusetzen.

Zusammen mit der Maßnahme, die Reaktionszeit gegenüber dem vorangegangenen Versuch deutlich zu erhöhen, war es das Ziel dieses Versuches, die Aufschlußquote noch einmal deutlich zu erhöhen.

Am Versuchsaufbau wurden, im Vergleich zum Versuch 2, keine Veränderungen vorgenommen.

II.2.3.2. Versuchsdurchführung

Einsatzmengen der Reaktanden:

Li – Erz (Rückstand des Versuches 2) 308,33 g

Schwefelsäure (98 % - ig) 1835,6 g

Die Aufheizung des Reaktors erfolgte analog des Versuches 2 (vergleiche Abb. 12).

Zum Ende des Aufheizvorganges wurde eine Temperatur von ca. 325 °C erreicht (limitiert durch den Siedepunkt der Schwefelsäure).

Diese Temperatur ist dann bis zum Reaktionsende nach ca. 10 Stunden beibehalten worden, d.h., die Reaktionszeit bei einer Temperatur von ca. 325 °C betrug in etwa 8 Stunden.

Wie die nachfolgenden Auswertungen ergaben, sind knapp 60 % der eingesetzten Schwefelsäure dabei in die Absorptionsvorlage gelangt, sprich abdestilliert worden.

Bei den analytischen Untersuchungen der drei Fraktionen ausgelaugter Reaktorrückstand, Waschwasser (Filtrat der Auslaugung des Reaktorrückstandes) und Absorbersäure, bei welchen auch in entscheidendem Maße unsere AAS – Technik (siehe Abbildung 1) zum Einsatz kam, konnten nachfolgende Ergebnisse ermittelt werden:

II.2.3.3. Ergebnisse

Elementgehalte im Reaktorrückstand

Parameter	Rückstand gewaschen	Absolutmenge (g)
Gesamtmasse Rückstand [g]	374,0	
Feuchte (110 °C) [%]	1,07	4,01
Glühverlust (350 °C) [%]	1,16	4,32
Glühverlust (600 °C) [%]	5,86	21,92
Glühverlust (1000 °C) [%]	8,675	32,44
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	40,10	149,97
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	11,06	41,36
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	13,46	50,34
Magnesium (MgO) [%]	0,010	0,037
Mangan (MnO ₂) [%]	0,94	3,51
Calcium (CaO) [%]	0,082	0,31
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,23	0,85
Kalium (K ₂ O) [%]	5,42	20,27
Lithium (Li ₂ O) [%]	1,81	6,75
Titan (TiO ₂) [%]	0,40	1,50
Nickel (Ni) [ppm]	3770	1,410
Blei (Pb) [ppm]	28	0,010
Kupfer (Cu) [ppm]	62	0,023
Zink (Zn) [ppm]	523	0,196
Sulfat (SO ₃) [%]	20,20	75,55
freie Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) [%]	3,90	14,59
Fluorid (F ⁻) [%]	4,89	18,29
Summe [%]	99,48	

Tabelle 10: Analyse Reaktorrückstand (ausgelautet), nach Aufschluß mit H₂SO₄ , Versuch 3

Elementgehalte im Filtrat

Parameter	Waschlösung (2 Liter)	Absolutmenge (g)
Kieselsäure (SiO_2) [%]	2,55	7,862
Gesamteisen (Fe_2O_3) [%] ³⁾	29,75	91,728
Aluminium (Al_2O_3) [%]	0,35	1,092
Magnesium (MgO) [%]	0,002	0,005
Mangan (MnO_2) [%]	0,25	0,768
Calcium (CaO) [%]	0,02	0,047
Natrium (Na_2O) [%]	0,045	0,138
Kalium (K_2O) [%]	0,803	2,476
Lithium (Li_2O) [%]	0,284	0,876
Titan (TiO_2) [%]		
Sulfat (SO_3) [g/L]	270,660	541,319
Sulfit (SO_3) [g/L]	1,030	2,059
freie Schwefelsäure (H_2SO_4) [g/L]	273,478	546,955
freie Schwefelsäure (SO_3) [g/L]	223,242	446,485
Fluorid (F^-) [%]	< 0,001	< 0,003

Tabelle 11: Analyse Waschlösung, nach Auslaugung des Reaktorrückstandes, Versuch 3

Elementgehalte in der Absorbersäure

Parameter	Gehalt (%)	Absolutmenge (g)
Kieselsäure (SiO_2)	0,094	0,290
Gesamteisen (Fe_2O_3)	1,070	3,30
Aluminium (Al_2O_3)	0,0179	0,055
Calcium (CaO)	0,0048	0,015
Sulfat (SO_3)		520,75
Sulfit (SO_3)		18,61
Chlorid (Cl^-)	1,607	4,95
freies Fluorid (F^-)	0,691	2,13
Flußsäure (HF)	0,728	2,24
Fluorid, gebunden als H_2SiF_6 ¹⁾	0,178	0,55
Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6)	0,225	0,70

¹⁾ Fluoridgehalt, errechnet über den Silicium - Gehalt im Absorber (H_2SiF_6)

Tabelle 12: Analyse Absorbersäure, Versuch 3

Stoffbilanz nach Aufschluß mit Schwefelsäure (Versuch 3)

Parameter	m (in 308,33 g Erz) [g] ³⁾	m (im Rückst.) [g]	m (im Filtrat) [g]	m (im Absorber) [g]	m (Rückst.+Filtr.+Abs.) [g]
Kieselsäure (SiO ₂)	160,18	149,97	7,86	0,29	158,12
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃)	36,94	41,36	91,73	3,30	136,39
Aluminium (Al ₂ O ₃)	49,12	50,34	1,09	0,06	51,49
Magnesium (MgO)	0,037	0,037	0,005		0,042
Mangan (MnO ₂)	3,95	3,51	0,77		4,28
Calcium (CaO)	0,370	0,310	0,047	0,015	0,372
Natrium (Na ₂ O)	1,52	0,85	0,14		0,99
Kalium (K ₂ O)	25,53	20,27	2,48		22,75
Lithium (Li ₂ O)	8,51	6,75	0,88		7,63
Sulfat (SO ₃) ¹⁾	1468,45	75,55	543,38	539,36	1158,29
Fluorid (F ⁻) ²⁾	23,31	18,29	0,003	2,68	20,97

¹⁾ Menge der eingesetzten Schwefelsäure : 1835,6 g H₂SO₄ (98 %), entspricht 1468,45 g SO₃ .

²⁾ Menge Fluorid im Absorber setzt sich zusammen aus 2,13 g freiem F⁻, entspricht 2,24 g HF sowie 0,55 g F⁻, gebunden als H₂SiF₆

³⁾ als Ausgangsmaterial wurde der Reaktorrückstand des Versuches 2 vom 23.11.2011 verwendet

Tabelle 13: Stoffbilanzen nach Aufschluß mit Schwefelsäure - Versuch 3

Stoffbilanz nach Aufschluß mit Schwefelsäure (Versuch 3)

Parameter	m (in 308,33 g Erz) [g]	m (im Rückst.) [g]	m (im Filtrat) [g]	m (im Absorber) [g]	Aktivierungsgrad (%)
Mangan (MnO_2)	3,95	3,51	0,77		17,99
Kalium (K_2O)	25,53	20,34	2,48		10,85
Lithium (Li_2O)	8,51	6,75	0,88		11,49
Fluorid (F^-)	23,31	18,29	0,003	2,68	12,79

Aktivierungsgrad von Elementen durch H_2SO_4 - Aufschluß

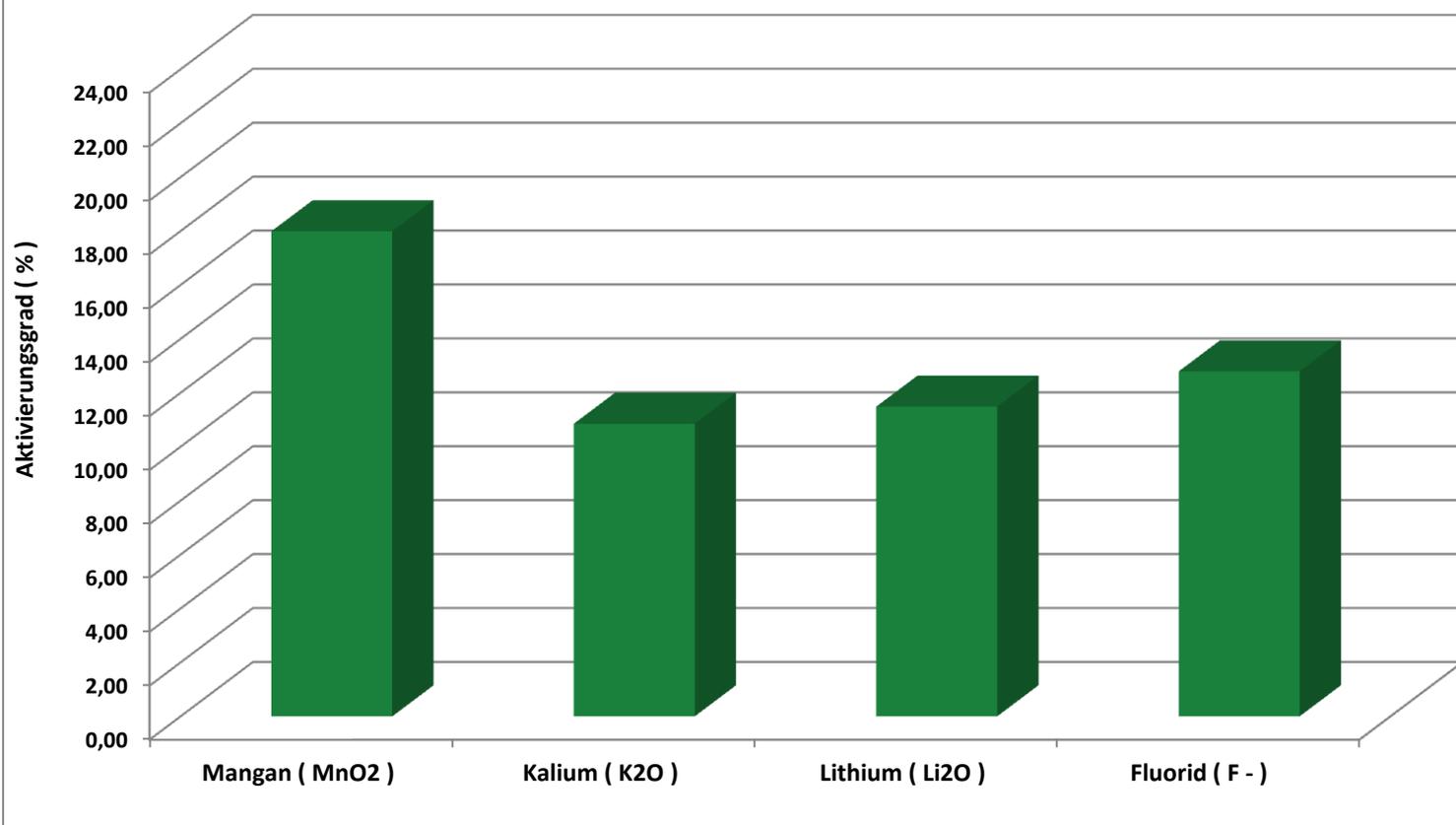


Abbildung 15: Aktivierungsgrad ausgewählter Elemente nach dem Aufschluß mit H_2SO_4 , Versuch 3

Schwefelsäurebilanz

Einsatzmenge H_2SO_4 (98 %) gerechnet als SO_3 (g)	Sulfat (SO_3) im Rückstand (g)	Sulfat (SO_3) im Filtrat (g) ¹⁾	Sulfat (SO_3) im Absorber (g) ¹⁾
1468,45	75,55	543,38	539,36

¹⁾ einschließlich des Anteils an Sulfit (SO_3^{2-}), gerechnet als SO_3

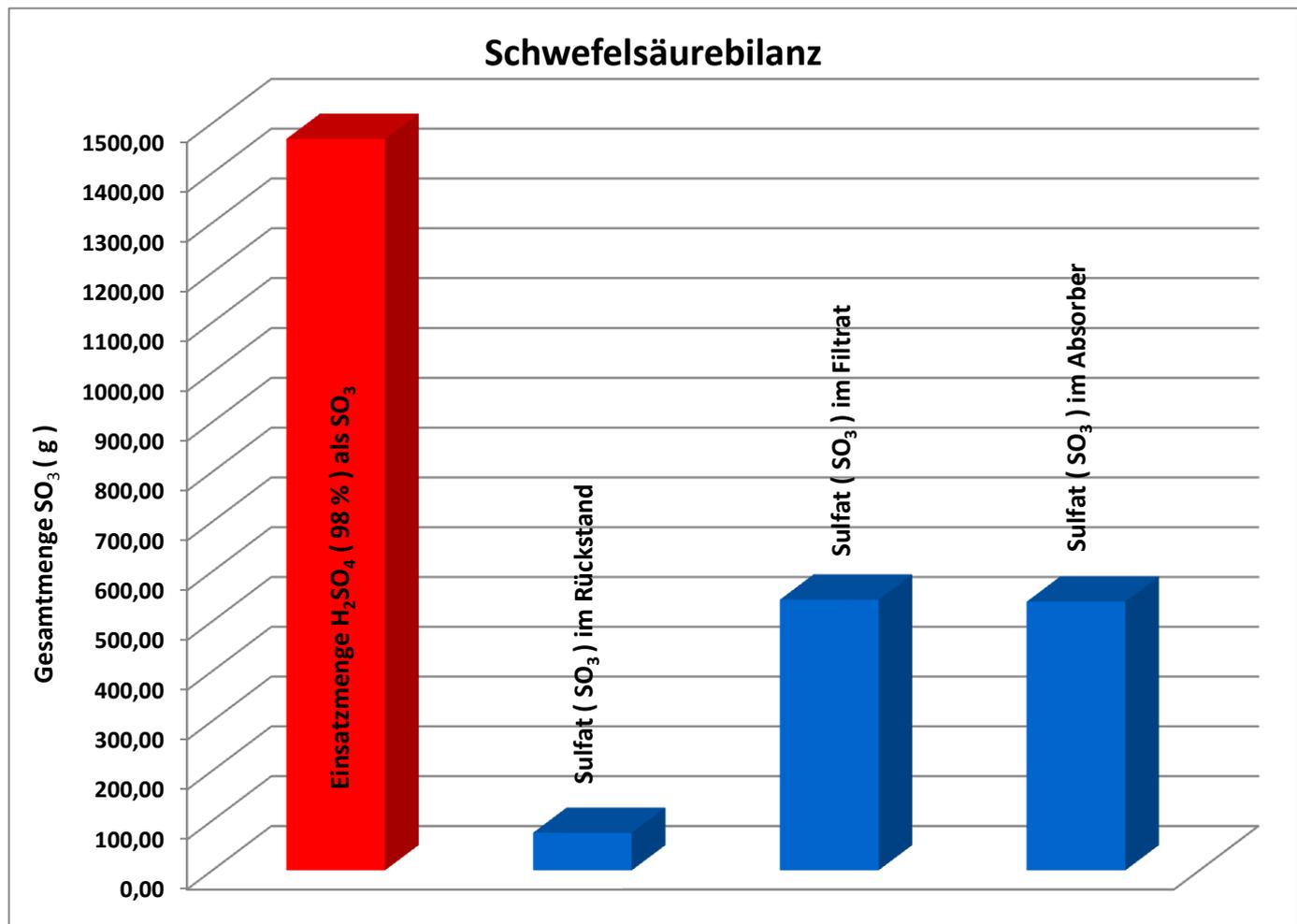


Abbildung 16: Gesamtsulfatbilanz nach Aufschluß von Li - Erz mit konz. Schwefelsäure, Versuch 3

Stoffbilanz nach Aufschluß mit Schwefelsäure (Summe der Versuche 2 und 3)

Parameter	m (in 500 g Erz) [g] ³⁾	m (im Rückst.) [g]	m (im Filtrat) [g]	m (im Absorber) [g]	m (Rückst.+Filtr.+Abs.) [g]
Kieselsäure (SiO ₂)	250,50	243,19	16,70	1,33	261,22
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃)	56,40	67,07	187,40	6,57	261,04
Aluminium (Al ₂ O ₃)	103,60	81,63	24,17	0,11	105,91
Magnesium (MgO)	0,100	0,060	0,108		0,168
Mangan (MnO ₂)	6,05	5,69	2,70		8,39
Calcium (CaO)	0,40	0,50	0,29		0,79
Natrium (Na ₂ O)	0,83	1,38	0,52		1,90
Kalium (K ₂ O)	40,85	32,87	9,72		42,59
Lithium (Li ₂ O)	15,20	10,95	3,02		13,97
Sulfat (SO ₃) ¹⁾	1468,45	75,55	543,38	539,36	1158,29
Fluorid (F ⁻) ²⁾	40,10	29,66	0,04	10,85	40,55

¹⁾ Menge der eingesetzten Schwefelsäure : 1835,6 g H₂SO₄ (98 %), entspricht 1468,45 g SO₃ .

²⁾ Menge Fluorid im Absorber setzt sich zusammen aus 8,32 g freiem F⁻, entspricht 8,76 g HF sowie 2,53 g F⁻, gebunden als H₂SiF₆

³⁾ Werte beziehen sich auf Vollanalyse des Zinnwaldit vom September 2011

Tabelle 14: Stoffbilanzen nach Aufschluß mit Schwefelsäure, Versuche 2 + 3

Stoffbilanz nach Aufschluß mit Schwefelsäure (Summe der Versuche 2 und 3)

Parameter	m (in 500 g Erz) [g]	m (im Rückst.) [g]	m (im Filtrat) [g]	m (im Absorber) [g]	Aktivierungsgrad (%)
Mangan (MnO_2)	6,05	5,69	2,70		32,16
Kalium (K_2O)	40,85	32,98	9,72		22,75
Lithium (Li_2O)	15,20	10,95	3,02		21,63
Fluorid (F^-)	40,10	29,66	0,04	10,85	26,86

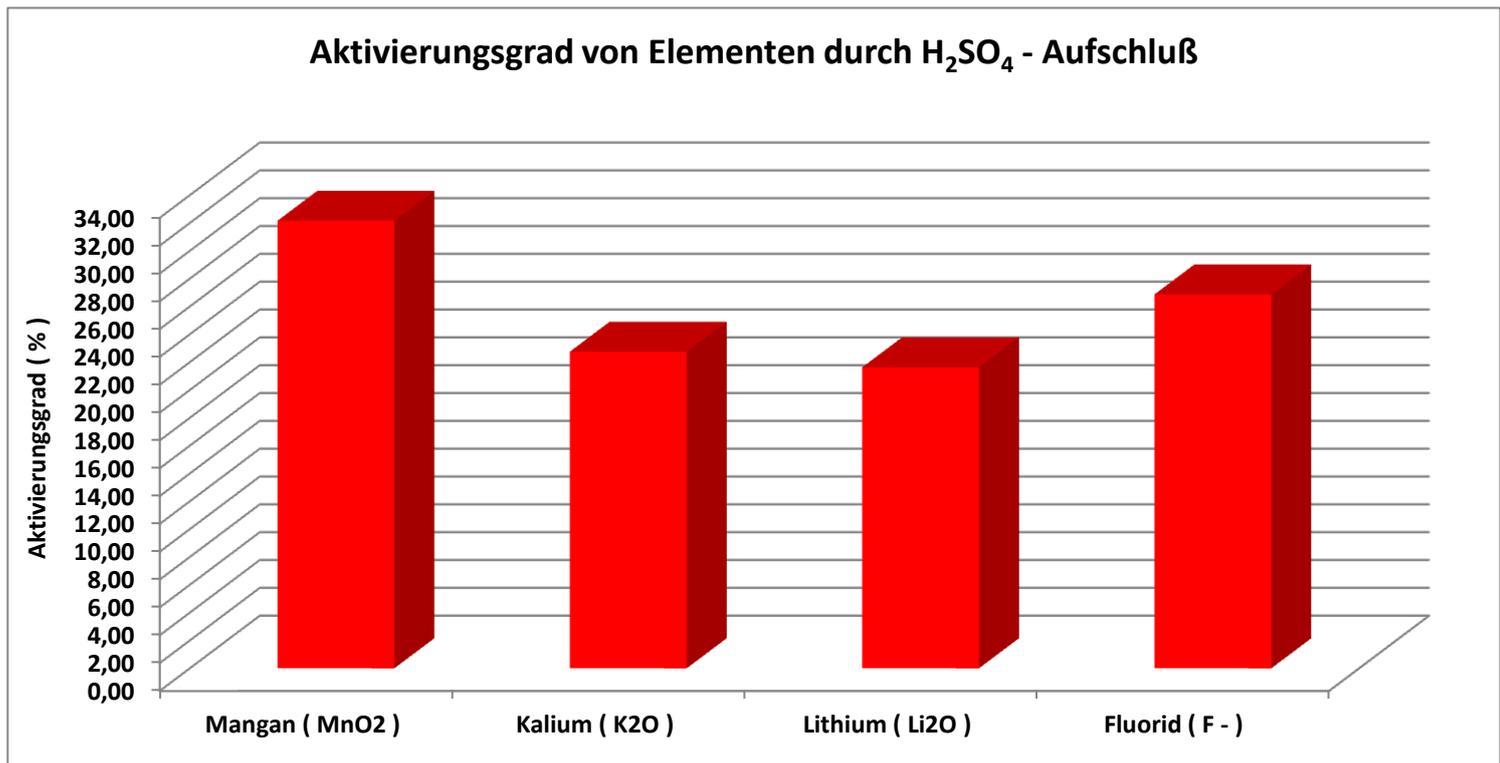


Abbildung 17: Aktivierungsgrad ausgewählter Elemente nach Aufschluß mit H_2SO_4 , Versuche 2 + 3

Aktivierungsgrad ausgesuchter Elemente nach Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure

Parameter	Aktivierungsgrad (%)		
	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 2 + 3
Mangan (MnO_2)	21,64	17,99	32,16
Kalium (K_2O)	14,38	10,85	22,75
Lithium (Li_2O)	12,38	11,49	21,43
Fluorid (F^-)	17,43	12,79	26,86

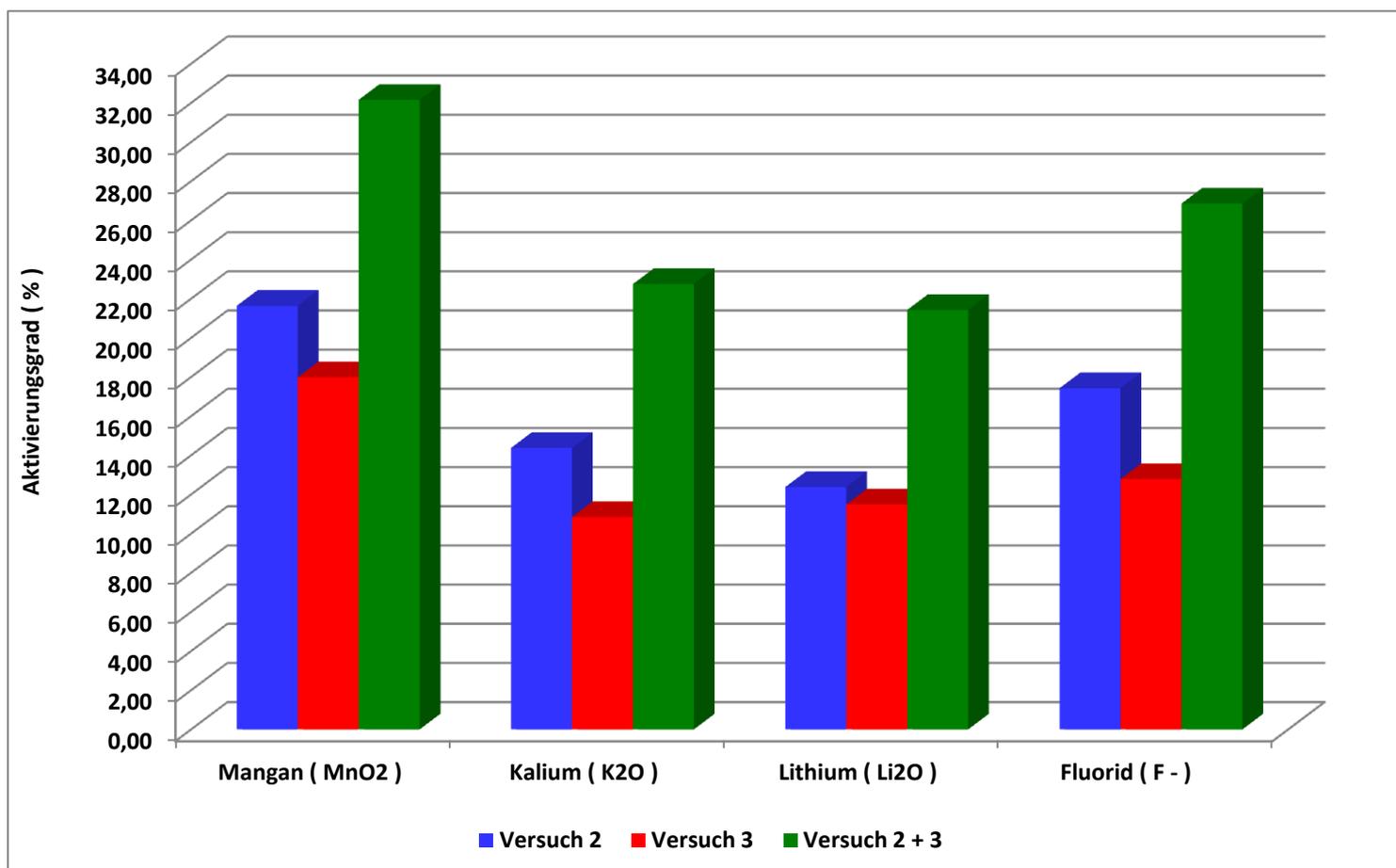


Abbildung 18: Aktivierungsgrad ausgesuchter Elemente nach Aufschluß mit H_2SO_4 , zusammenfassender Vergleich Versuche 2 und 3

Die Ergebnisse dieses Versuches belegen, daß trotz der deutlich verlängerten Reaktionszeit kein höherer Umsatz beim Aufschluß des Lithium – Erzes erzielt werden konnte.

Bei der Betrachtung der Sulfatbilanz des Aufschlusses fällt auf, daß ein nicht unerheblicher Teil der Schwefelsäure bzw. deren Zersetzungs – und Reaktionsprodukte als Gas oder Aerosol in die mit Wasser beaufschlagte Absorptionseinheit gelangen bzw. diese, als Stoffe mit geringer Affinität zum Wasser (SO_2 , H_2S), durchschlagen.

Die so verloren gegangene Schwefelsäure steht dann für den eigentlichen Aufschluß nicht mehr zur Verfügung.

Die oben angeführten sauren Gase, welche in der wässrigen Phase nur sehr unvollständig gebunden werden, sind nur in einer alkalischen Vorlage quantitativ vom Restgasstrom zu trennen.

Dies wurde durch das Nachschalten einer mit Natronlauge gefüllten PE – Flasche an die Standard – Absorptionseinheit realisiert.

Der Inhalt dieser Flasche ist jedoch in der Folge nicht näher analytisch untersucht worden.

Unter den beim letzten Versuch herrschenden Reaktionsbedingungen kommt es durch das Ausgasen der oben beschriebenen Schwefelverbindungen zwangsläufig zu einer sehr starken Verunreinigung der Absorbersäure. Die in dieser Zusammensetzung anfallende Säure ist als Verschnitt mit unserer im Prozeß der Fluorwasserstoffsynthese anfallenden Hexafluorokieselsäure nur sehr schwer oder gar nicht einsetzbar.

Um das Ausgasen von Schwefelverbindungen auf ein erträgliches Maß zu minimieren, muß entweder im diskontinuierlichen Betrieb unter entsprechend hohem Überdruck gearbeitet, oder die austretenden Gase in einer Art Rückflußkolonne oder einer Füllkörperkolonne durch eine definierte Menge im Gegenstrom aufgegebene Schwefelsäure (Gaswäsche) gereinigt werden.

Die Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure sind in allererster Linie unter dem Vorzeichen eines möglichst geringen Materialverschleißes am Reaktor vorgenommen worden.

Ein Materialabtrag, speziell von Eisen konnte, wie die oben angeführten Analyseergebnisse zeigen, bei unseren Versuchen zwar auch nicht verhindert werden, die negativen Folgen davon blieben allerdings im akzeptablen Rahmen.

In allererster Linie waren von einer verstärkten Korrosion Anlagenteile betroffen, welche aus Normal – bzw. Edelstahl gefertigt waren. Speziell betraf das den eingesetzten Rührer (einschließlich Rührwerk) und eine aufgeschweißte Schlaucholive.

Das eigentliche Reaktionsgefäß bestand aus Hastelloy, einer Speziallegierung aus Nickel, Chrom und Molybdän, welche eine recht hohe Konsistenz, auch gegenüber heißer Schwefelsäure, besitzt.

Wie aus den Abbildungen 15, 17 und 18 zu ersehen, ist der bei unseren Versuchen erzielte Grad des Aufschlusses von Lithiumerz (Zinnwaldit) alles andere als zufriedenstellend.

Selbst in der Summe der Versuche 2 und 3, im Versuch 3 wurde der Reaktorrückstand des Versuches 2 noch einmal mit einer, im Vergleich zum Versuch 2, leicht erhöhten Menge an konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, konnte nur ein Umsetzungsgrad von ca. 22 – 32 % erzielt werden.

Dies legt den Schluß nahe, daß konzentrierte Schwefelsäure in der bei unseren Versuchen eingesetzten Menge und den dazu herrschenden Reaktionsbedingungen als Aufschlußmittel nicht geeignet ist.

Eine weitere deutliche Erhöhung der Schwefelsäuremenge, zur Erhöhung des Umsetzungsgrades des Aufschlusses, würde hingegen mehr Probleme als Nutzen bringen.

Neben dem zu erwartenden höheren Verschleiß an der Aufschlußapparatur, würde dann der Anfall einer noch höheren Restsäuremenge beim Auslaugen des Reaktorrückstandes mit Wasser die nachfolgende Abtrennung von Wertstoffen aus dem Waschwasser zusätzlich erschweren.

Da nach Lage der Dinge keine 100 % - ige Verwertung aller anfallenden Reststoffe gewährleistet werden kann, entsteht zusätzlich noch ein nicht leicht zu lösendes Entsorgungsproblem.

Ob ein Aufschluß mit anderen Mineralsäuren (Salz – oder Salpetersäure) trotz eines zu erwartenden höheren Aufschlußgrades ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist, darf zumindest bezweifelt werden.

Für das Errichten und Betreiben der für dieses Aufschlußverfahren notwendigen Anlagen ist auf jeden Fall ein Genehmigungsverfahren gemäß Bundesimmissionsschutzgesetz erforderlich, welches in aller Regel sehr zeit – und kostenaufwendig ist. Ob unter den in Deutschland bzw. der EU geltenden gesetzlichen Richtlinien eine solche Genehmigung durch die zuständigen Behörden erteilt wird, ist fraglich.

Für uns, als Fluorchemie Dohna, ergäben sich in einem solchen Fall eigentlich kaum noch Möglichkeiten für ein sinnvolles Konzept zur Verwertung von Wertstoffen auf Fluorbasis.

Da von vornherein klar war, daß die Vermarktung von technischen Fluorsalzen unter den zur Zeit herrschenden Rahmenbedingungen nur sehr schwer oder gar nicht realisierbar ist, hatten wir uns konzeptionell auf die Verwertung der beim Aufschluß mit Schwefelsäure, welche auch bei unserem eigentlichen Verfahren zur Gewinnung von Fluorwasserstoff aus Flußspat eingesetzt wird, entstehenden Produkte Flußsäure und Hexafluorokieselsäure festgelegt, da diese dann relativ problemlos in unseren eigentlichen Produktstrom integriert werden können.

Dies macht allerdings nur Sinn, wenn die Aufschlußreaktion mit einem akzeptablen Umsetzungsgrad verläuft und neben den gewünschten Zielprodukten Flußsäure und Hexafluorokieselsäure nur relativ gut beherrschbare Mengen an Verunreinigungen über die Gasphase in die Absorbersäure gelangen. Diese Zielstellung konnte mit den bisher durchgeführten Versuchen allerdings nicht erreicht werden.

II.2.4. Versuch 4 (April 2012 – Mai 2012)

II.2.4.1. Versuchsziele und Versuchsaufbau

Aufgrund der wenig befriedigenden Ergebnisse unserer drei Versuche des Aufschlusses von Li – Erz (Zinnwaldit) mit 98 % - iger Schwefelsäure ist, auch auf Anregung aus unserer Arbeitsgruppe, der Aufschlußversuch im Labormaßstab mit einer 30 % - igen Schwefelsäure durchgeführt worden. Zur Untersuchung des eigentlichen Aufschlußverhaltens wurde zunächst ein einfacher Versuch im Becherglas durchgeführt (siehe nachfolgende Abbildung 19).



Abbildung 19: Reaktionsgefäß mit Magnetrührwerk

Ziel dieses Versuches war es, nachzuweisen, daß das Probenmaterial mit verdünnter Schwefelsäure deutlich besser aufgeschlossen wird als mit konzentrierter Schwefelsäure.

II.2.4.2. Versuchsdurchführung

Zu einer Einwaage von 20 g Erz (Zinnwaldit) wurde eine Menge von ca. 1453,0 g Schwefelsäure (30 %) dosiert. Die Suspension wurde nach einer Aufheizung bis zum Siedepunkt ca. 8 Stunden in Reaktion gehalten. Danach erfolgte die Abtrennung der flüssigen Phase vom Feststoff mittels Vakuumfiltration (Filternutsche). Der Filtrerrückstand wurde nach dem Auswaschen der nicht umgesetzten Schwefelsäure getrocknet, homogenisiert und anschließend einer chemischen Vollanalyse unterzogen. Das abgetrennte Filtrat ist nach einer Aliquotierung auf 1 Liter ebenfalls chemisch analysiert worden. Aufgrund der Versuchsanordnung war eine Separierung und anschließende chemische Untersuchung der bei der Reaktion entstehenden Gasphase (HF, SiF₄) nicht möglich. Nach der Ermittlung der Analysendaten für den Reaktionsrückstand sowie für das Filtrat sind die Parameter für die Gasphase über die Mengenbilanz annähernd errechnet worden. Die Analyseergebnisse sind der nachfolgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

II.2.4.3. Ergebnisse

Parameter	Rückstand gewaschen	Absolutmenge (g)
Gesamtmasse Rückstand [g]	9,3	
Feuchte (110 °C) [%]	1,03	0,10
Glühverlust (350 °C) [%]	0,51	0,05
Glühverlust (600 °C) [%]	1,29	0,12
Glühverlust (1000 °C) [%]	1,43	0,13
Kieselsäure (SiO ₂) [%]	95,27	8,86
Gesamteisen (Fe ₂ O ₃) [%]	0,05	0,005
Aluminium (Al ₂ O ₃) [%]	1,34	0,124
Magnesium (MgO) [%]	0,003	0,0003
Mangan (MnO ₂) [%]	0,004	0,0004
Calcium (CaO) [%]	0,030	0,0028
Natrium (Na ₂ O) [%]	0,020	0,0019
Kalium (K ₂ O) [%]	0,030	0,0028
Lithium (Li ₂ O) [%]	0,0010	0,0001
Titan (TiO ₂) [%]	0,40	0,037
Nickel (Ni) [ppm]	11	0,00010
Blei (Pb) [ppm]	15	0,00014
Kupfer (Cu) [ppm]	0,5	0,000005
Zink (Zn) [ppm]	2,5	0,00002
Sulfat (SO ₃) [%]	0,15	0,0135
Fluorid (F ⁻) [%]	2,98	0,277
Summe [%]	99,62	

Tabelle 15: Analyse Rückstand (ausgelaugt) nach Aufschluß Li – Erz, Versuch 4

Parameter	Waschlösung (1 Liter)	Absolutmenge (g)
Kieselsäure (SiO_2) [%]	0,32	0,064
Gesamteisen (Fe_2O_3) [%]	11,11	2,222
Aluminium (Al_2O_3) [%]	18,49	3,699
Magnesium (MgO) [%]	0,022	0,004
Mangan (MnO_2) [%]	1,24	0,249
Calcium (CaO) [%]	0,01	0,002
Natrium (Na_2O) [%]	0,162	0,032
Kalium (K_2O) [%]	8,085	1,617
Lithium (Li_2O) [%]	2,994	0,599
Titan (TiO_2) [%]		
Sulfat (SO_3) [g/L]	324,690	324,690
Sulfit (SO_3) [g/L]	4,290	4,290
freie Schwefelsäure (H_2SO_4) [g/L]	389,180	389,180
freie Schwefelsäure (SO_3) [g/L]	317,691	317,691
Fluorid (F^-) [%]	0,104	0,021

Von den 1,604 g Fluorid im Erz (entspricht 8,02 % bei einer Einwaage von 20 g) befindet sich ein Anteil von 0,419 g im Reaktionsrückstand sowie im Filtrat (entspricht 2,10 % von 20 g Einwaage). Die restlichen 1,185 g (entspricht 5,92 % von 20 g Einwaage) verlassen als HF bzw. SiF_4 in gasförmiger Form den Reaktor, das sind ca. 73,9 % der im Erz enthaltenen Menge an Fluorid.

Tabelle 16: Analyse Waschlösung nach Auslaugung des Reaktorrückstandes, Versuch 4

Die in den Tabellen 15 und 16 aufgelisteten Werte zeigen, daß mit 30 % - iger Schwefelsäure ein nahezu vollständiger Aufschluß erzielt werden kann.

Der ungelöste Rückstand enthält zum überwiegenden Anteil nur noch Kieselsäure (SiO_2) sowie eine Restmenge nicht aufgeschlossener Fluoride.

Das Lithium und das Gros der übrigen Kationen befindet sich in gelöster Form (als Sulfat) im Filtrat (Waschlösung).

Die Mengenbilanzen der einzelnen Elemente bzw. Verbindungen sind den nachfolgenden Tabellen bzw. Graphiken zu entnehmen.

Parameter	m (in 20,00 g Erz) [g]	m (im Rückst.) [g]	m (im Filtrat) [g]	m (im Abgas) [g]
Kieselsäure (SiO_2)	10,02	8,86	0,06	1,03
Gesamteisen (Fe_2O_3)	2,256	0,005	2,222	
Aluminium (Al_2O_3)	4,14	0,12	3,70	
Magnesium (MgO)	0,0040	0,0003	0,0040	
Mangan (MnO_2)	0,2420	0,0004	0,2490	
Calcium (CaO)	0,016	0,003	0,002	
Natrium (Na_2O)	0,0332	0,0019	0,0320	
Kalium (K_2O)	1,6340	0,0028	1,6170	
Lithium (Li_2O)	0,6080	0,0001	0,5990	
Sulfat (SO_3) ¹⁾	355,83	0,0135	328,98	
Fluorid (F^-) ²⁾	1,60	0,28	0,021	1,30

¹⁾ Menge der eingesetzten Schwefelsäure : 1453,0 g H_2SO_4 (30 %), entspricht 355,83 g SO_3 .

²⁾ Menge Fluorid im Abgas errechnet aus Fluoridanteil im Erz abzüglich Gehalt im Rückstand und im Filtrat. Unter der Annahme, daß als flüchtige Komponente ausschließlich SiF_4 in Frage kommt, entsprechen 1,302 g Fluorid ca. 1,783 g SiF_4 .

Zur Bildung dieser Menge SiF_4 werden etwa 1,029 g Kieselsäure (SiO_2) benötigt (siehe auch Zeile "Kieselsäure").

Tabelle 17: Stoffbilanz der Hauptelemente Versuch 4

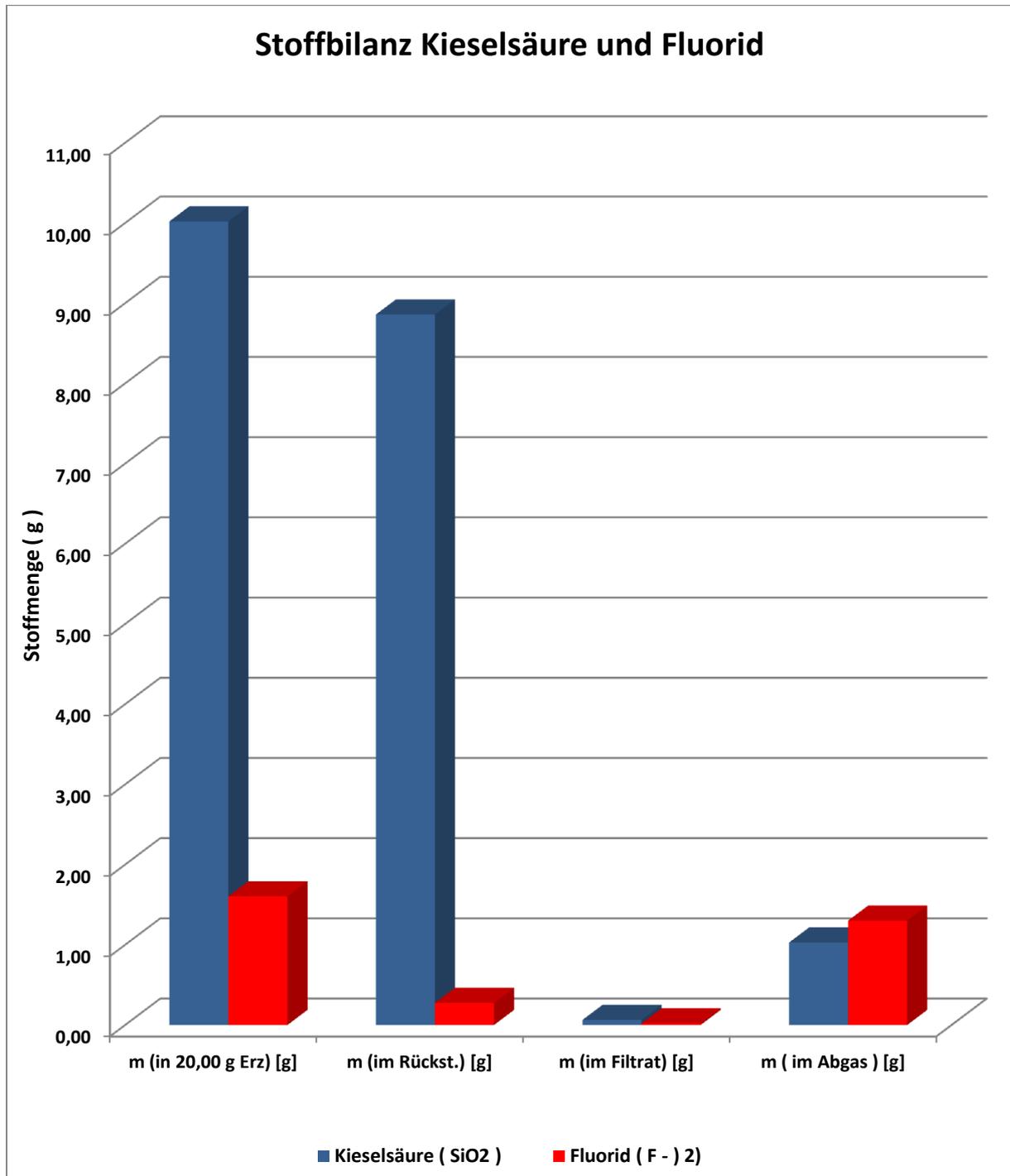


Abbildung 20: Stoffbilanz Fluorid und Kieselsäure, Versuch 4

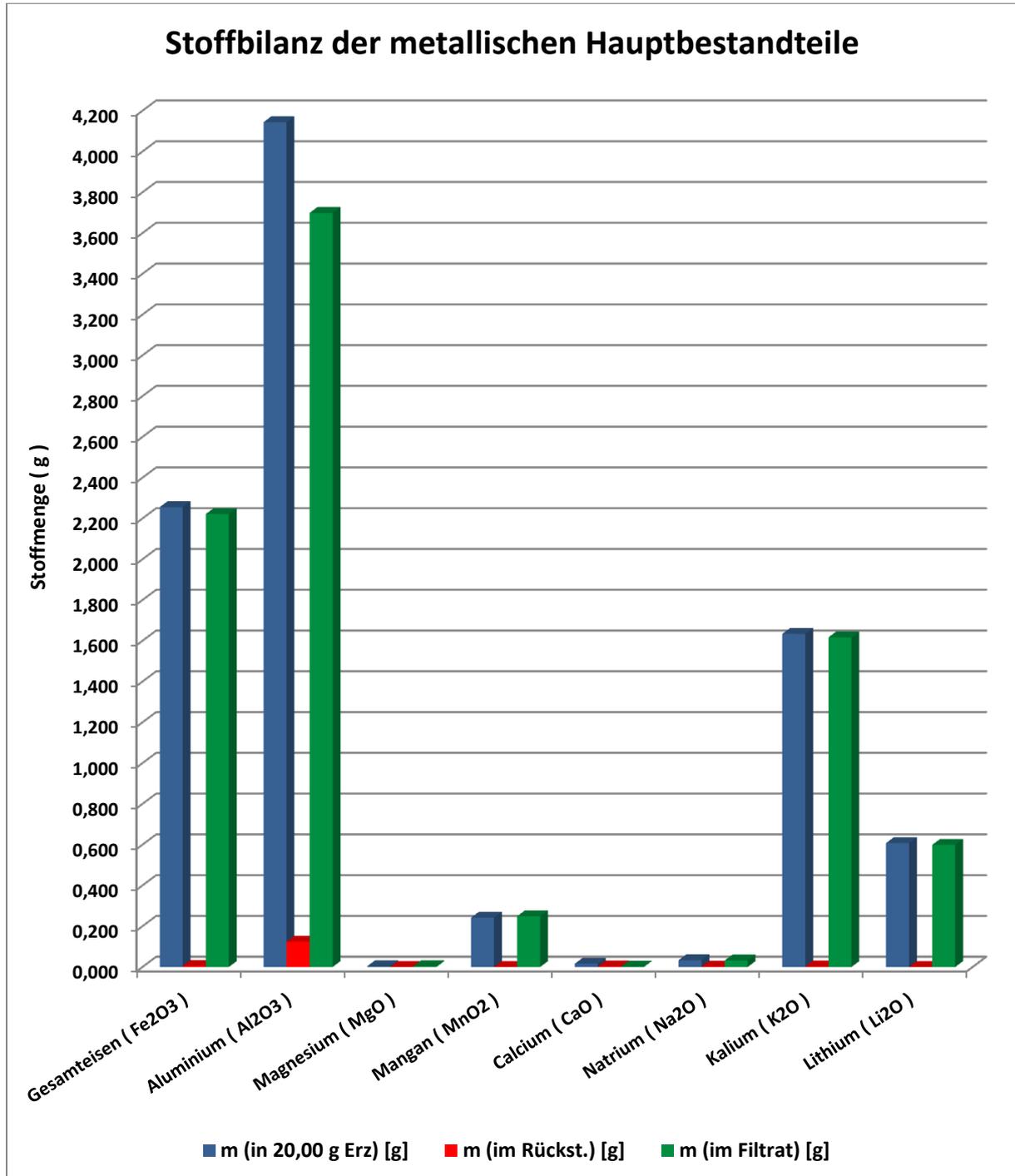


Abbildung 21: Stoffbilanz der metallischen Hauptelemente , Versuch 4

Schwefelsäurebilanz

Einsatzmenge H_2SO_4 (30 %) gerechnet als SO_3 (g)	Sulfat (SO_3) im Rückstand (g) ¹⁾	Sulfat (SO_3) im Filtrat (g) ¹⁾
355,83	0,0135	328,98

¹⁾ einschließlich des Anteils an Sulfid (SO_3^{2-}), gerechnet als SO_3

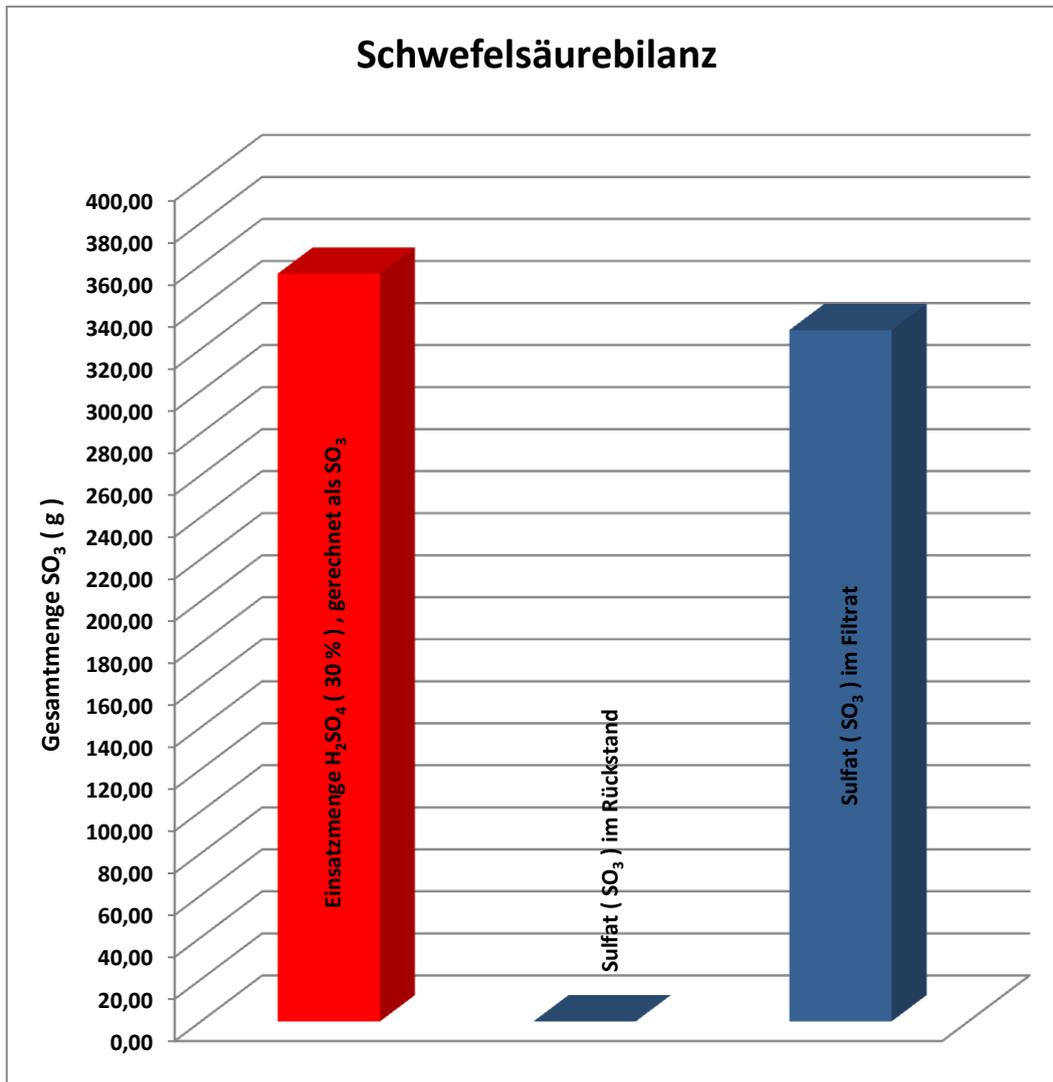


Abbildung 22: Sulfatbilanz Versuch 4

Wie die obenstehenden Analysenergebnisse zeigen, erfolgt bei der Reaktion des Zinnwaldits mit 30 % - iger Schwefelsäure ein nahezu vollständiger Aufschluß des Erzes. Der nach dem Aufschluß verbleibende ungelöste Rückstand besteht zum überwiegenden Teil aus Kieselsäure, im nennenswerten Umfang sind noch Aluminium, Titan und Fluorid enthalten. Da die Reaktion im offenen System (siehe Abbildung 19) stattfand, konnten die bei der Reaktion entstehenden gasförmigen Produkte nicht separiert und untersucht werden. Aufgrund des hohen Silikat - Anteils im Zinnwaldit – Konzentrat ist davon auszugehen, daß der weitaus größte Anteil des Fluorids im Zinnwaldit als SiF_4 über die Gasphase entweicht. Aufgrund der fehlenden Absorption und eines damit im Zusammenhang stehenden HF – Überschusses ist nicht mit der Bildung von Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) zu rechnen. Die meisten metallischen Inhaltsstoffe des Zinnwaldits befinden sich in gelöster Form, größtenteils als Sulfat im Filtrat des gewaschenen Reaktionsrückstandes. Aufgrund der bei diesem Versuch erzielten hohen Aufschlußraten haben wir es als sinnvoll angesehen, diesen Versuch mit der Option einer quantitativen Erfassung der beim Aufschlußprozeß entstehenden Gasphase zu wiederholen.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie aus dem Bericht ersichtlich, lag der Schwerpunkt unserer Arbeit neben dem Aufschluß des Erzes im Labor – bzw. halbertechnischen Maßstab vor allem auf dem Gebiet der qualitativen und quantitativen anorganischen Analytik. Aufgrund der großen Schwankungsbreite der Elementgehalte kamen sowohl naßchemische (Maßanalyse, Gravimetrie) als auch physikalisch – chemische Meßmethoden (optische Photometrie, Atomabsorptionsspektralphotometrie (AAS) sowie die Potentiometrie in Form von ionenselektiven Elektroden (ISE)) zum Einsatz. Aufgrund der komplizierten Probenmatrix sowohl beim Rohstoff (Zinnwaldit) als auch beim nach dem Aufschluß verbliebenen Rückstand waren zur vollständigen Erfassung aller interessierenden Inhaltsstoffe pro Probe mehrere Aufschlüsse (sowohl Säure – als auch Schmelzaufschlüsse) nötig. Da pro Probe, wie in der Analytik allgemein üblich, eine Doppelbestimmung durchgeführt wurde, erhöhte sich der analytische Aufwand natürlich proportional. Dieser zugegeben doch recht hohe Arbeitsaufwand war aber zwingend notwendig , um zuverlässige und vergleichbare Analysedaten zu ermitteln. Speziell bei den im Mittelpunkt unserer Betrachtung stehenden gasförmig ausgetriebenen Fluorverbindungen HF und SiF_4 war es von großer Wichtigkeit für uns, die mitgerissenen Verunreinigungen quantitativ zu erfassen, um Rückschlüsse auf die zu erwartende Qualität des Endproduktes (in aller Regel eine 34 – 35 % - ige H_2SiF_6) ziehen zu können.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Wie schon unter Punkt II.2.9.3. angesprochen, können die nach dem sauren Aufschluß mit Schwefelsäure anfallenden drei Fraktionen (ungelöster Feststoffrückstand des Aufschlusses, Waschlösung und Destillat) einer weiteren Verwertung zugeführt werden. Unser Part beschränkte sich in erster Linie, wie schon mehrfach angesprochen, auf die Verwertung des Fluorids. Eine gänzliche Verwertung aller im Lithium - Erz enthaltenen nutzbaren Elemente bzw. Verbindungen ist mit den uns zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nicht realisierbar. Welche Möglichkeiten sich dann für uns als eventueller Partner bei der praktischen Umsetzung der beim Verbundprojekt „Hybride Lithium - Gewinnung“ gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen ergeben, hängt in erster Linie davon ab, welche Firma bzw. Institution sich dieser Aufgabe zuwendet und welche Verwertungsstrategie von dieser verfolgt wird. Unseres Wissens nach gibt es dahingehend noch keine konkreten Projekte, vor allem nicht in Bezug auf eine kurz – bzw. mittelfristige Umsetzung. Falls ein solches Projekt, fertig zur Umsetzung, auf dem Tisch liegt und die Verwertung des Fluorids sich mit unseren Vorstellungen deckt, sind wir zu Gesprächen für die Aufnahme einer Kooperation gern bereit.

II.5. Während der Durchführung des Vorhabens uns bekannt gewordene Fortschritte desselben bei anderen Stellen

Innerhalb der Arbeitsgruppe 4 „Alternative chemische Verfahren und Anlagenkonzepte“ fanden quartalsweise Arbeitsberatungen statt, bei welchen jedes Team über den aktuellen Stand der Arbeiten Bericht erstattete. In den im Anschluß an die Vorträge geführten Diskussionen wurden fachliche und organisatorische Probleme eingehend erörtert und die weitere Vorgehensweise bei der Bearbeitung des Arbeitsgruppenthemas gemeinsam abgestimmt.

Auch außerhalb dieser Beratungen fand, je nach Bedarf, ein reger Informationsaustausch statt. Für uns, als Vertreter der Industrie, bestand jederzeit auch die Möglichkeit, Geräte und Anlagen der Wissenschaftsbereiche Anorganische Chemie und Technische Chemie in der Sektion Chemie der TU Bergakademie Freiberg zu nutzen.

Pro Halbjahr veranstaltete die Bergakademie Freiberg eine Vollversammlung aller am Projekt „Hybride Lithium – Gewinnung“ beteiligten Arbeitsgruppen.

Hier wurde, im Beisein von Vertretern des ZG, Rechenschaft über die bisher geleistete Arbeit aller am Projekt beteiligten Arbeitsgruppen gegeben. Desweiteren erfolgte, je nach Bearbeitungsstand, ein Ausblick auf eine mögliche praktische Verwertung der Ergebnisse der zumeist im Labor – oder im halbertechnischen Maßstab durchgeführten Versuche.

Innerhalb der Arbeitsgruppe 4 (Alternative chemische Verfahren und Anlagenkonzepte) wurden verschiedene Wege des chemischen Aufschlusses des Lithium – Erzes Zinnwaldit betrachtet.

Das Team von Prof. Bertau und Dr. Pätzold befaßte sich mit sauren und basischen Aufschlüssen des Erzes.

Aufgrund der erzielten Ergebnisse richtete sich der Fokus gegen Ende der Projektzeit auf den Einsatz konzentrierter Salz – bzw. Salpetersäure für den Aufschluß des Erzes. Das im Zinnwaldit enthaltene Fluorid liegt dann in der Aufschlußlösung als Fluorsalz vor.

Als eigentliches alternatives Verfahren stand der „schonende“ Aufschluß des Zinnwaldit mit überkritischem CO₂ im Mittelpunkt der Bemühungen. Mit diesem Verfahren sollte eine Emission von Fluorwasserstoff bzw. Siliziumtetrafluorid vermieden werden. Die Arbeiten zu diesem Aufschlußverfahren standen unter der Federführung von Prof. Voigt und Frau Hertam. Bis zum Ende der Projektlaufzeit konnten auf diesem Gebiet aber leider keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden, wodurch dann auch nachträglich Präzisierungen in der Aufgabenstellung der anderen Teams in der Arbeitsgruppe 4 einhergingen, welche zumindest mit Teilen ihrer Aufgabenstellung in diesem Projektteil involviert waren.

Im Rahmen des Arbeitspaketes 3 „Mechanische und klassische metallurgische Prozesse“ befaßte sich die Arbeitsgruppe um Prof. Stelter vom Institut für NE - Metallurgie der Bergakademie Freiberg mit dem pyrometallurgischen Aufschluß (Schmelzaufschluß) des Lithium – Erzes Zinnwaldit.

Dieses in der metallurgischen Praxis bewährte Verfahren führt zu guten bis sehr guten Aufschlußergebnissen, durch die zusätzlich eingetragenen Aufschlußmittel wird der Prozeß der Wertstoff-Eliminierung aber nachhaltig erschwert. Der uns interessierende Wertstoff Fluor liegt in diesem Falle, je nach Art der eingesetzten Aufschlußmittel entweder als gelöstes (z.B. NaF) oder als sehr schwer lösliches Salz (z.B. CaF₂) vor. Eine Weiterverarbeitung der bei diesem Prozeß anfallenden, wasserunlöslichen Schlacke durch einen anschließenden sauren Aufschluß mit Schwefelsäure wäre aus unserer Sicht zwar denkbar, macht aber, nur um das noch ungelöste Fluorid zu aktivieren, aus wirtschaftlicher Sicht keinen Sinn.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichung des Ergebnisses

Die Fluorchemie Dohna GmbH hat weder den Gesamtbericht, noch Teile davon veröffentlicht.

Dohna, den 26.07.2013

*Dipl.-Chem. Olaf Unger
Projektleiter Fluorchemie Dohna GmbH*



III.1.2 Zeitplan	Projektmonate																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
AP 4: Alternative Chemische Verfahren und Anlagenkonzepte																									
4.1. Alternative Aufschlussverfahren mit CO ₂																									
4.1.1. Aufschluss von Primärrohstoffen																									
4.1.1.1 Chemische und thermochemische Charakterisierung des Einsatzstoffes																									
4.1.1.2 Untersuchungen mit Kohlensäure als Aufschlußmittel																									
4.1.1.3 Untersuchungen mit überkritischem CO ₂ als Aufschlußmittel																									
4.1.1.4 Aufschluß mit CO ₂ /H ₂ O in Gegenwart saurer Additive																									
4.1.1.5 Aufschluß mit CO ₂ /H ₂ O in Gegenwart basischer Additive																									
4.1.1.6 Aufschluß mit CO ₂ /H ₂ O in Gegenwart neutraler Additive																									
4.1.1.7 Anlagentechnische Vorkonzeption Zinnwalditaufschluss																									
4.1.2. Aufschluss von Schlacke																									
4.1.2.1 Aufschluss von Zinnwaldit-Schlacken																									
4.1.2.2 Aufschluss von Sekundärrohstoff-Schlacken																									
4.1.2.3 Aufschluss von Schlacken aus dem vereinigten Rohstoffstrom																									
4.1.2.4 Anlagentechnische Vorkonzeption Schlackeaufschluss																									
4.2. Gewinnung von Lithiumcarbonat																									
4.2.1. Vorbehandlung und chemische Prozessierung der Rohstoffströme																									
4.2.1.1 Lithiummobilisierung durch Säurebehandlung																									
4.2.1.2 Basische Nachbehandlung																									
4.2.1.3 Anlagentechnische Vorkonzeption																									
4.2.2. Reinigungsverfahren zur Herstellung handelsfähigen Lithiumcarbonats																									
4.2.2.1 Re-Solubilisierung in wässriger Lösung unter hohem CO ₂ -Druck																									
4.2.2.2 Reinigung des Rohlithiumcarbonats über Ionenaustausch																									
4.2.2.3 Reinigung über flüssig-flüssig-Entmischung von CO ₂ /H ₂ O																									
4.3. Wertstoffe auf Fluorid-Basis																									
4.3.1. Verwertung von HF und Hexafluorkieselsäure																									
4.3.1.1. Konzept zur Abtrennung der Fluorkomponenten																									
4.3.1.2. Abtrennung und Separation von HF und Hexafluorkieselsäure																									
4.3.1.3. Aufarbeitung der Hexafluorkieselsäure																									
4.3.2. Verfahren für Trennung und Reinigung der Fluorsalze																									
4.3.2.1. Abtrennung der Salze nach CO ₂ -Aufschluss																									
4.3.2.2. Reinigung der Salze																									

Anhang 1 - Tabelle 1: Zeitplan Arbeitsgruppe 4

III.1.2 Zeitplan	Projektmonate																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
4.4. Charakterisierung der Restlaugen zur Verwertung der Anfallprodukte																									
4.4.1. Potential der metallischen Nebenkomponenten Co, Ni, Rb und Cs																									
4.4.5. Produktanalytik und -charakterisierung																									
4.4.5.1 Analytik der Lithiumprodukte (Zwischen- und Endprodukte)																									
4.4.5.2 Analytik der Fluorprodukte (Zwischen- und Endprodukte)																									
4.5. Anlagenkonzept für die Hybride Lithiumgewinnung																									
4.5.1 Konzeptstudie „Technische Umsetzung aus anlagentechnischer Sicht“																									
4.5.1.1. Anlagenstudie Mechanische Aufbereitung																									
4.5.1.2. Anlagenstudie Metallurgie																									
4.5.1.3. Anlagenstudie Fluorchemie																									
4.5.2. Energiebilanzierung und Integration																									
4.5.2.1. Energiebilanzierung und -Integration der mechanischen Aufbereitung																									
4.5.2.2. Energiebilanzierung und -Integration der metallurgischen Prozesse																									
4.5.3 Abschätzung von Anlagenkosten																									
4.5.3.2. Kosten der metallurgischen Aufbereitung																									

Anhang 1 - Tabelle 1: Zeitplan Arbeitsgruppe 4

Aufgaben in AP4	Meilensteine	Zuordnung
4.1. Alternative Aufschlussverfahren mit CO₂		Bertau
4.1.1. Aufschluss von Primärrohstoffen	Projektmonat 6: Thermoanalytensystem einsatzfähig Projektmonat 14: 80% Lithium-Ausbeute bei Laugung von Zinnwaldit im Labormaßstab	Voigt, Bertau
<i>4.1.1.1 Chemische und thermochemische Charakterisierung des Einsatzstoffes</i>		
<i>4.1.1.2 Untersuchungen mit Kohlensäure als Aufschlußmittel</i>		
<i>4.1.1.3 Untersuchungen mit überkritischem CO₂ als Aufschlußmittel</i>		
<i>4.1.1.4 Aufschluß mit CO₂/H₂O in Gegenwart saurer Additive</i>		
<i>4.1.1.5 Aufschluß mit CO₂/H₂O in Gegenwart basischer Additive</i>		
<i>4.1.1.6 Aufschluß mit CO₂/H₂O in Gegenwart neutraler Additive</i>		
<i>4.1.1.7 Anlagentechnische Vorkonzeption Zinnwalditaufschluss</i>		UTF
4.1.2. Aufschluss von Schlacke	Projektmonat 18: 80% Lithium-Ausbeute bei Laugung von Schlackeaufflüssen im Labormaßstab	Voigt, Bertau
<i>4.1.2.1 Aufschluss von Zinnwaldit-Schlacken</i>		
<i>4.1.2.2 Aufschluss von Sekundärrohstoff-Schlacken</i>		
<i>4.1.2.3 Aufschluss von Schlacken aus dem vereinigten Rohstoffstrom</i>		
<i>4.1.2.4 Anlagentechnische Vorkonzeption Schlackeaufschluss</i>		UTF
4.2. Gewinnung von Lithiumcarbonat		Voigt
4.2.1. Vorbehandlung und chemische Prozessierung der Rohstoffströme	Projektmonat 14: Verfahrensschema entwickelt	Voigt, Bertau, UTF
<i>4.2.1.1 Lithiummobilisierung durch Säurebehandlung</i>		
<i>4.2.1.2 Basische Nachbehandlung</i>		
<i>4.2.1.3 Anlagentechnische Vorkonzeption</i>		UTF
4.2.2. Reinigungsverfahren zur Herstellung handelsfähigen Lithiumcarbonats	Projektmonat 21: Erzeugung von 99.5% Li ₂ CO ₃ im Labormaßstab	Voigt, Bertau, UTF
<i>4.2.2.1 Re-Solubilisierung in wässriger Lösung unter hohem CO₂-Druck</i>		
<i>4.2.2.2 Reinigung des Rohlithiumcarbonats über Ionenaustausch</i>		
<i>4.2.2.3 Reinigung über flüssig-flüssig-Entmischung von CO₂/H₂O</i>		

Anhang 1 - Tabelle 2: Meilensteine Arbeitsgruppe 4

Aufgaben in AP4	Meilensteine	Zuordnung
4.3. Wertstoffe auf Fluorid-Basis		Fluorchemie
4.3.1. Verwertung von HF und Hexafluorkieselsäure	Projektmonat 9: Verfahrensansatz für die Abtrennung des Fluoridanteils nach saurem Aufschluss, 80% Fluorid-Ausbeute bei Laugung von Zinnwaldit im Labormaßstab	Fluorchemie, Bertau
<i>4.3.1.1. Konzept zur Abtrennung der Fluorkomponenten</i>		Bertau
<i>4.3.1.2. Abtrennung und Separation von HF und Hexafluorkieselsäure</i>		Fluorchemie
<i>4.3.1.3. Aufarbeitung der Hexafluorkieselsäure</i>		Fluorchemie
4.3.2. Verfahren für Trennung und Reinigung der Fluorsalze	Projektmonat 18: Verfahrensansatz für die Abtrennung der Fluorsalze nach CO ₂ -Aufschluss	Fluorchemie, Voigt
<i>4.3.2.1. Abtrennung der Salze nach CO₂-Aufschluss</i>		Fluorchemie
<i>4.3.2.2. Reinigung der Salze</i>		Fluorchemie
4.4. Charakterisierung der Restlaugen zur Verwertung der Anfallprodukte		Bertau
4.4.1. Potential der metallischen Nebenkomponenten Co, Ni, Rb und Cs		Voigt, Bertau
4.4.5. Produktanalytik und -charakterisierung		
4.4.5.1 Analytik der Lithiumprodukte (Zwischen- und Endprodukte)	Projektmonat 8: Ionenchromatographie einsatzbereit Projektmonat 14: Ionenselektive Trenntechnik und Membranen einsatzbereit	Bertau
<i>4.4.5.2 Analytik der Fluorprodukte (Zwischen- und Endprodukte)</i>		Fluorchemie
4.5. Anlagenkonzept für die Hybride Lithiumgewinnung		UTF, Fluorchemie
4.5.1 Konzeptstudie „Technische Umsetzung aus anlagentechnischer Sicht“	Projektmonat 16: Abschluss Recherche zu Komponenten, Anlagenteilen und Materialien	UTF, Fluorchemie, Peuker, Bertau
<i>4.5.1.1. Anlagenstudie Mechanische Aufbereitung</i>		Peuker
<i>4.5.1.2. Anlagenstudie Metallurgie</i>		UTF
<i>4.5.1.3. Anlagenstudie Fluorchemie</i>		Fluorchemie
4.5.2. Energiebilanzierung und Integration	Projektmonat 17: Energiebilanz von Einzelverfahren liegt vor	UTF, Peuker
<i>4.5.2.1. Energiebilanzierung und -Integration der mechanischen Aufbereitung</i>		
<i>4.5.2.2. Energiebilanzierung und -Integration der metallurgischen Prozesse</i>		UTF
4.5.3 Abschätzung von Anlagenkosten		
<i>4.5.3.2. Kosten der metallurgischen Aufbereitung</i>		UTF

Anhang 1 - Tabelle 2: Meilensteine Arbeitsgruppe 4

Zuwendungsempfänger: Fluorchemie Dohna GmbH
FKZ: 03WKP18C

Position	bewilligt	2011 abgerechnet e und anerkannte Kosten	2012 entstandene Kosten bis einschließl. Oktober 2012	Summe bisher abgerechn. Kosten	Abr. Nov. 2012	Planung für Rest 4. Quart. 2012 bis LZ-Ende	GESAMT	Differenz zur Bewilligung	Restanteil
0813 Material	11.020,00	1.790,61	1.483,65	3.274,26	0,00	0,00	3.274,26	7.745,74	70%
0823 FE-Fremdleistungen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0%
0837 Personalkosten	220.339,00	60.473,05	90.760,94	151.233,99	0,00	0,00	151.233,99	69.105,01	31%
0838 Reisekosten	320,00	45,90	54,90	100,80	0,00	0,00	100,80	219,20	69%
0847 AfA für vorhabenspezifische Anlagen	23.121,00	5.817,32	7.899,00	13.716,32	0,00	0,00	13.716,32	9.404,68	41%
0848 AfA für sonstige Anlagen des FuE-Bereichs	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0%
0850 sonstige unmittelbare Vorhabenskosten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0%
0855 gesamte unmittelbare Vorhabenskosten	254.800,00	68.126,88	100.198,49	168.325,37	0,00	0,00	168.325,37	86.474,63	34%
0856 Kosten innerbetrieblicher Leistungen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0%
0860 Verwaltungskosten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0%
0881 Selbstkosten des Vorhabens	254.800,00	68.126,88	100.198,49	168.325,37	0,00	0,00	168.325,37	86.474,63	34%
0882 Eigenmittel	101.920,00	27.250,75	40.079,40	67.330,15	0,00	0,00	67.330,15	34.589,85	34%
0883 Mittel Dritter/Einnahmen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0%
0884 Zuwendung	152.880,00	40.876,13	60.119,09	100.995,22	0,00	0,00	100.995,22	51.884,78	34%

Summen in EUR

Anhang 1 - Tabelle 4: Kosten – und Zeitplan für die Fluorchemie Dohna GmbH

Arbeitspakete (AP) und Aufgaben	PM Fluorchemie	
	Ing.	Tech.
AP 4: Alternative Chemische Verfahren und Anlagenkonzepte	24	24
4.1. Alternative Aufschlussverfahren mit CO ₂	0	0
4.1.1. Aufschluss von Primärrohstoffen		
4.1.1.1 <i>Chemische und thermochemische Charakterisierung des Einsatzstoffes</i>		
4.1.1.2 <i>Untersuchungen mit Kohlensäure als Aufschlußmittel</i>		
4.1.1.3 <i>Untersuchungen mit überkritischem CO₂ als Aufschlußmittel</i>		
4.1.1.4 <i>Aufschluß mit CO₂/H₂O in Gegenwart saurer Additive</i>		
4.1.1.5 <i>Aufschluß mit CO₂/H₂O in Gegenwart basischer Additive</i>		
4.1.1.6 <i>Aufschluß mit CO₂/H₂O in Gegenwart neutraler Additive</i>		
4.1.1.7 <i>Anlagentechnische Vorkonzeption Zinnwalditaufschluss</i>		
4.1.2. Aufschluss von Schlacke		
4.1.2.1 <i>Aufschluss von Zinnwaldit-Schlacken</i>		
4.1.2.2 <i>Aufschluss von Sekundärrohstoff-Schlacken</i>		
4.1.2.3 <i>Aufschluss von Schlacken aus dem vereinigten Rohstoffstrom</i>		
4.1.2.4 <i>Anlagentechnische Vorkonzeption Schlackeaufschluss</i>		
4.2. Gewinnung von Lithiumcarbonat	0	0
4.2.1. Vorbehandlung und chemische Prozessierung der Rohstoffströme		
4.2.1.1 <i>Lithiummobilisierung durch Säurebehandlung</i>		
4.2.1.2 <i>Basische Nachbehandlung</i>		
4.2.1.3 <i>Anlagentechnische Vorkonzeption</i>		
4.2.2. Reinigungsverfahren zur Herstellung handelsfähigen Lithiumcarbonats		
4.2.2.1 <i>Re-Solubilisierung in wässriger Lösung unter hohem CO₂-Druck</i>		
4.2.2.2 <i>Reinigung des Rohlithiumcarbonats über Ionenaustausch</i>		
4.2.2.3 <i>Reinigung über flüssig-flüssig-Entmischung von CO₂/H₂O</i>		
4.3. Wertstoffe auf Fluorid-Basis	18	18
4.3.1. Verwertung von HF und Hexafluorkieselsäure		
4.3.1.1. <i>Konzept zur Abtrennung der Fluorkomponenten</i>		
4.3.1.2. <i>Abtrennung und Separation von HF und Hexafluorkieselsäure</i>	5	5
4.3.1.3. <i>Aufarbeitung der Hexafluorkieselsäure</i>	5	5
4.3.2. Verfahren für Trennung und Reinigung der Fluorsalze		
4.3.2.1. <i>Abtrennung der Salze nach CO₂-Aufschluss</i>	3	3
4.3.2.2. <i>Reinigung der Salze</i>	2	2
4.3.2.3. <i>Verwertung von Salzen nach alkalischem Aufschluss</i>	3	3
4.4. Charakterisierung der Restlaugen zur Verwertung der Anfallprodukte	3	3
4.4.1. Potential der metallischen Nebenkomponenten Co, Ni, Rb und Cs		
4.4.5. Produktanalytik und -charakterisierung		
4.4.5.1 <i>Analytik der Lithiumprodukte (Zwischen- und Endprodukte)</i>		
4.4.5.2 <i>Analytik der Fluorprodukte (Zwischen- und Endprodukte)</i>	3	3
4.5. Anlagenkonzept für die Hybride Lithiumgewinnung	3	3
4.5.1 Konzeptstudie „Technische Umsetzung aus anlagentechnischer Sicht“		
4.5.1.1. <i>Anlagenstudie Mechanische Aufbereitung</i>		
4.5.1.2. <i>Anlagenstudie Metallurgie</i>		
4.5.1.3. <i>Anlagenstudie Fluorchemie</i>	3	3
4.5.2. Energiebilanzierung und Integration		
4.5.2.1. <i>Energiebilanzierung und -Integration der mechanischen Aufbereitung</i>		
4.5.2.2. <i>Energiebilanzierung und -Integration der metallurgischen Prozesse</i>		
4.5.3 Abschätzung von Anlagenkosten		
4.5.3.2. <i>Kosten der metallurgischen Aufbereitung</i>		
Summe:	24	24

Anhang 2 - Tabelle 1: Arbeitspakete und Aufgaben Arbeitsgruppe 4

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN nicht geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlußbericht
3. Titel Wachstumskern Potential – Verbundprojekt: Hybride Lithiumgewinnung „Verwertung von Fluorverbindungen, welche bei chemischen Aufbereitungsprozessen des Lithium-Erzes Zinnwaldit anfallen, Mitarbeit bei der Erstellung einer anlagentechnischen Konzeption“	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Unger, Olaf	5. Abschlussdatum des Vorhabens Februar 2013
	6. Veröffentlichungsdatum nicht geplant
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fluorchemie Dohna GmbH Weesensteiner Straße 2 01809 Dohna	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen O3WKP18C
	11. Seitenzahl 130
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben keine
	14. Tabellen 51
	15. Abbildungen 50
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Lithium ist bisher weitestgehend aus Solen gewonnen worden, eine Gewinnung aus Erzen, wie z.B. Zinnwaldit ist bisher nicht im großen Rahmen betrieben worden. Ziel der Arbeitsgruppe 4 im Verbund des Lithium – Projektes war es, ein geeignetes chemisches Aufschlußverfahren für das im Vorfeld mechanisch aufbereitete und angereicherte Lithium – Erz zu finden. Neben der Gewinnung von Lithium, welches in der Hauptsache zur Herstellung von Lithium – Ionenbatterien benötigt wird, sollten, um das Gesamtverfahren kostengünstiger zu gestalten, noch andere im Erz enthaltene Wertstoffe in verkaufsfähiger Form gewonnen werden. Der Fluorchemie Dohna kam dabei der Part der kommerziellen Verwertung der im Zuge des chemischen Aufschlusses entstehenden Fluorverbindungen zu. Bei der Fluorchemie Dohna wurde mit Beginn der Arbeiten der Schwerpunkt auf die Gewinnung der gasförmigen Fluorverbindungen Fluorwasserstoffsäure (HF) und Siliziumtetrafluorid (SiF ₄) durch einen sauren Aufschluß mit Schwefelsäure gelegt. In einer nachgeschalteten wäßrigen Absorption kann aus diesen beiden Komponenten dann Hexafluorkieselsäure (H ₂ SiF ₆) entstehen, welche in aller Regel gut vermarktungsfähig ist. Bei der sortenreinen Gewinnung von Fluorsalzen stehen Aufwand und Nutzen in keinem Verhältnis, zumal die Vermarktungssituation für Fluorsalze auf absehbare Zeit eher schwierig ist. Nachdem bei Aufschlußversuchen mit konzentrierter H ₂ SO ₄ nur sehr mäßige Ergebnisse erzielt wurden, waren dieselben beim Einsatz einer verdünnten, in aller Regel 30 % - igen Schwefelsäure sehr erfolgreich. Bei den verwertbaren Metallen, wie z.B. Lithium oder Kalium lagen die Aufschlußquoten bei 90 – 95 % , beim Fluorid lag die Quote bei etwa 80 – 90 % . Ob es zu einer Verwertung von Fluorverbindungen kommt, hängt natürlich in entscheidendem Maße von der Strategie ab, welche vom künftigen Betreiber der Lagerstätte in Zinnwald verfolgt wird. Wir würden für eine Zusammenarbeit, falls Interesse an der Verwertung des Fluorids besteht, zur Verfügung stehen.	
19. Schlagwörter saurer Aufschluß mit verdünnter H ₂ SO ₄ , nahezu vollständiger Aufschluß, Umwandlung des Fluorids in HF und H ₂ SiF ₆	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN not planned	2. type of document (e.g. report, publication) final report
3. title Growth core potential – group project: Hybrid lithium production "Utilisation of fluorine products, which are developed during the chemical digestion process of lithium ore Zinnwaldit, cooperation in the development of an investment – technical concept"	
4. author(s) (family name, first name(s)) Unger, Olaf	5. end of project February 2013
	6. publication date not planned
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Fluorchemie Dohna GmbH Weesensteiner Straße 2 01809 Dohna	9. originator's report no.
	10. reference no. O3WKP18C
	11. no. of pages 130
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references none
	14. no. of tables 51
	15. no. of figures 50
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Lithium has been, to the greatest possible extent, extracted from brines, an extraction of ores, as for instance Zinnwaldite, which hitherto has not been practiced on a grand scale. The aim of the working group 4 of the Lithium association-project was to find an adequate, chemical digestion method for the previously mechanically conditioned and enriched Lithium- ore. Besides the extraction of Lithium, which is mostly needed to produce Lithium-ionic batteries; further resources, which are contained in other ore, should be extracted marketable in order to keep the overall process economic. The function of the company <i>Fluorchemie Dohna GmbH</i> here was to utilize the fluorides which occur from the chemical digestion. From the beginning the focus of <i>Fluorchemie Dohna</i> has been the extraction of the gaseous fluorides hydrofluoric acid (HF) and silicon tetrafluoride (SiF ₄) by an acid digestion with sulphuric acid. In a downstream hydrous absorption fluorosilicic acid can be developed from these two components, which usually is easy to market. Effort and benefit are incommensurate in the extraction of fluorine salts with the quality of pure products, as the sales quantity for fluorine salt can be seen as difficult in the foreseeable future. After achieving only modest results by the digestion with concentrated H ₂ SO ₄ on the one hand, they were very successful in use with thinned, usually sulphuric acid (30 %) on the other hand. With other utilizable metals, as for instance Lithium and potassium the rates of disintegration are located by 90-95% with fluoride the rate was about 80-90%. Whether it will come to a utilization of fluoride certainly depends to an extremely high degree on the strategy, which is followed by the future operator of the reservoir in Zinnwald. If there exists interest, we will be available for cooperation.	
19. keywords acid digestion with thinned H ₂ SO ₄ , nearly entire digestion, conversion of fluorine in the ore to HF and H ₂ SiF ₆	
20. publisher	21. price