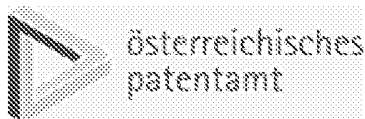


(19)



(10)

AT 516089 B1 2017-06-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 640/2014
 (22) Anmeldetag: 14.08.2014
 (45) Veröffentlicht am: 15.06.2017

(51) Int. Cl.: **C22B 3/08** (2006.01)
C22B 3/10 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
C01F 7/22 (2006.01)
C01F 7/26 (2006.01)
C01F 7/30 (2006.01)
C01F 5/10 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)
C01G 49/06 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
 WO 2013104059 A1
 CN 103964480 A
 DE 2700718 A1

(73) Patentinhaber:
 MME Engineering e.U.
 1090 Wien (AT)

(72) Erfinder:
 Schiesser Roman
 1090 Wien (AT)

(74) Vertreter:
 HÄUPL & ELLMEYER KG,
 PATENTANWALTSKANZLEI
 WIEN (AT)

(54) Hydrometallurgisches Verfahren

(57) Hydrometallurgisches Verfahren zur Aufarbeitung von metallhaltigen Ausgangsmaterialien, das folgende Schritte umfasst:

- a) Lösen von metallhaltigen Ausgangsmaterialien in wässriger Salzsäure;
- b) Abtrennen der unlöslichen Bestandteile;
- c) Einleiten von trockenem gasförmigem HCl;
- d) Abfiltrieren des Feststoffs;
- d1) Abkühlen des Filtrats aus Schritt d) auf etwa Raumtemperatur;
- d2) Einleiten von trockenem gasförmigem HCl;
- d3) Filtrieren der Lösung aus Schritt d2);
- d4) Lösen des Feststoffs aus Schritt d3) in Wasser und Sprührösten bei Temperaturen von 400 bis 900°C;
- d5) Einleiten von SO₃ in das Filtrat aus Schritt d3);
- d6) Filtrieren der Lösung von Schritt d5);
- d7) Erhitzen des Filtrerrückstands aus d6) auf 500-1100 °C;
- d8) Zusetzen von wässriger Salzsäure zum Produkt aus d7);

d9) Abfiltrieren von CaSO₄;

d10) Hydrolyse des im Filtrat aus Schritt d9) enthaltenen FeCl₃;

d11) Abfiltrieren von Fe₂O₃ und Waschen mit Wasser;

e) Erhitzen des Feststoffs aus Schritt d) auf 200-300 °C;

f) Abkühlen des Feststoffgemisches auf etwa Raumtemperatur;

gegebenenfalls g) Abtrennen von LiCl durch Waschen mit Ethanol und Gewinnen von LiCl;

h) Abtrennen von NaCl und KCl und, falls Schritt g) nicht durchgeführt wurde, LiCl durch Waschen mit Wasser und anschließendes Gewinnen von NaCl, KCl und LiCl;

j) Erhitzen des amorphen Al₂O₃ und/oder des Feststoffs aus Schritt i) auf 1200-1400 °C, wobei α-Al₂O₃ entsteht.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein hydrometallurgisches Verfahren zur Aufarbeitung von metallhaltigen Ausgangsmaterialien.

STAND DER TECHNIK

[0002] Die Aufarbeitung von metallhaltigen Ausgangsmaterialien ist ein wichtiger Prozess, da es viele Abfallstoffe gibt, die wertvolle Stoffe enthalten (sogenannte Wertstoffe), die wiederverwendet werden können. Dazu müssen diese Wertstoffe aus den Ausgangsmaterialien gewonnen werden. Dies kann durch saures oder basisches Auslaugen erfolgen.

[0003] Die Gewinnung von Aluminiumoxid erfolgt heute großtechnisch nach dem Bayer-Verfahren. Dies ist ein basisches Verfahren, bei dem das aluminiumhaltige Ausgangsmaterial Bauxit mit Natronlauge umgesetzt wird. Dabei geht Aluminium als $\text{Na} [\text{Al}(\text{OH})_4]$ in Lösung, Eisen fällt als Fe_2O_3 aus. Der unlösliche Rückstand wird als sogenannter Rotschlamm entsorgt. Dabei gehen wichtige Rohstoffe verloren, zudem ist die Entsorgung ein Umweltproblem.

[0004] Bei einer sauren Auslaugung von metallhaltigen Ausgangsmaterialien kommt es oft zu einer unvollständigen Abtrennung, da Konzentration der Säure oder Temperatur falsch gewählt werden. Es können nicht alle Wertstoffe aus dem metallhaltigen Ausgangsmaterial gewonnen werden, da sie entweder nicht getrennt von anderen Stoffen ausfallen oder nicht gelöst werden.

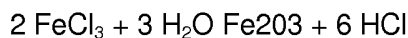
[0005] Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens, bei dem Wertstoffe aus dem Ausgangsmaterial gewonnen werden können.

[0006] Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, indem ein hydrometallurgisches Verfahren zur Aufarbeitung von metallhaltigen Ausgangsmaterialien bereitgestellt wird, das folgende Schritte umfasst:

- [0007]** a) Lösen von metallhaltigen Ausgangsmaterialien in wässriger Salzsäure, wobei die Konzentration der Salzsäure 2- 10 Gew.-% beträgt;
- [0008]** b) Abtrennen der unlöslichen Bestandteile;
- [0009]** c) Einleiten von trockenem gasförmigem HCl, bis eine HCl-Konzentration von 20-28 Gew.-% erreicht ist, in das Reaktionsgemisch bei 40-60 °C, wobei LiCl, NaCl und KCl sowie $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausfallen;
- [0010]** d) Abfiltrieren des Feststoffs;
- [0011]** d1) Abkühlen des Filtrats aus Schritt d) auf etwa Raumtemperatur;
- [0012]** d2) Einleiten von trockenem gasförmigem HCl, bis eine HCl-Konzentration von 28-35 Gew.-% erreicht wird, wobei MgCl_2 ausfällt und Ca^{2+} und Fe^{3+} in Lösung bleiben;
- [0013]** d3) Filtrieren der Lösung aus Schritt d2);
- [0014]** d4) Lösen des Feststoffs aus Schritt d3) in Wasser und Sprührösten bei Temperaturen von 400 bis 900 °C, wobei $\text{MgO} + \text{HCl}$ (gasförmig) + H_2O (gasförmig) gebildet werden;
- [0015]** d5) Einleiten von SO_3 in das Filtrat aus Schritt d3), wobei H_2SO_4 gebildet wird, wobei $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und CaSO_4 ausfallen und HCl ausgetrieben wird;
- [0016]** d6) Filtrieren der Lösung von Schritt d5);
- [0017]** d7) Erhitzen des Filtrerrückstands aus d6) auf 500-1100 °C, wobei sich $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ zersetzt, wobei sich 2 SO_3 wiederum zu $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ zersetzt, und CaSO_4 unverändert bleibt;
- [0018]** d8) Zusetzen von wässriger Salzsäure zum Produkt aus d7), wobei sich Fe_2O_3 selektiv löst und CaSO_4 als unlösliches Sulfat als Feststoff unverändert bleibt;

[0019] d9) Abfiltrieren von CaSO_4 ;

[0020] d10) Hydrolyse des im Filtrat aus Schritt d9) enthaltenen FeCl_3 gemäß der Reaktionsgleichung



bei 160-200 °C, wobei das Gleichgewicht durch Zusatz von H_2O und Abziehen von HCl nach rechts verschoben wird;

[0021] d11) Abfiltrieren von Fe_2O_3 und Waschen mit Wasser, wobei gereinigtes Fe_2O_3 erhalten wird;

[0022] e) Erhitzen des Feststoffs aus Schritt d) auf 200-300°C, wobei amorphes Al_2O_3 entsteht und die Chloride der Elemente Natrium, Kalium und Lithium unverändert bleiben;

[0023] f) Abkühlen des Feststoffgemisches auf etwa Raumtemperatur;

[0024] gegebenenfalls g) Abtrennen von LiCl durch Waschen mit Ethanol und Gewinnen von LiCl;

[0025] h) Abtrennen von NaCl und KCl und, falls Schritt g) nicht durchgeführt wurde, LiCl durch Waschen mit Wasser und anschließendes Gewinnen von NaCl, KCl und LiCl; gegebenenfalls i) Auflösen des amorphen Al_2O_3 mit wässriger Salzsäure mit einer Konzentration von 2-10 Gew.-%, Abtrennen der unlöslichen Bestandteile, Einleiten von trockenem gasförmigem HCl, bis eine HCl-Konzentration von 20-28 Gew.-% erreicht ist, in das Reaktionsgemisch bei 20-30 °C, bevorzugt etwa 25 °C, Abfiltrieren des Feststoffs und Waschen mit Wasser;

[0026] j) Erhitzen des amorphen Al_2O_3 und/oder des Feststoffs aus Schritt i) auf 1200-1400 °C, wobei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht.

[0027] Mit diesem Verfahren können die Wertstoffe CaSO_4 , Fe_2O_3 , LiCl, NaCl, KCl und Al_2O_3 aus dem metallhaltigen Ausgangsmaterial gewonnen werden. Zusätzlich dazu entsteht bei dieser Umsetzung HCl, SO_3 und H_2SO_4 , die ebenfalls wiederverwendet werden können. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der kompakten, integrierten Prozessführung und der Gewinnung von hochreinen Metallen in ihrer Salz- oder Oxidform. Das Aluminiumoxid hat eine Reinheit von > 99,999 %.

[0028] In einer Ausführungsform der Erfindung kann das Verfahren nach Schritt h) einen Schritt h1) umfassen, bei dem SO_3 in die in Schritt h) erhaltene wässrige Lösung eingeleitet wird, wobei Na_2SO_4 und K_2SO_4 und gegebenenfalls Li_2SO_4 erhalten wird sowie HCl entsteht.

[0029] Das Na_2SO_4 und K_2SO_4 sowie der Chlorwasserstoff HCl stellen ebenfalls wertvolle Stoffe dar, die wiederverwendet werden können.

[0030] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann das in Schritt d7) entstehende SO_3 in Schritt d5) und/oder h1) wiederverwendet werden. Durch diese Wiederverwendung wird die erforderliche Menge an extern produziertem SO_3 reduziert.

[0031] In wiederum einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann der in Schritt d4), Schritt d5), Schritt d10) und/oder Schritt h1) erhaltene HCl in wässriger Lösung in Schritt a) und/oder i) verwendet werden und/oder nach Trocknung in Schritt c) und/oder d2) verwendet werden. Dadurch wird ein geschlossener Kreislauf von HCl erreicht; ein zusätzliches Zuführen von HCl ist nur in dem Maße notwendig, wie prozessbedingte Verluste von HCl-Gas auftreten.

[0032] In einer Ausbildung der vorliegenden Erfindung kann Na_2SO_4 zum Trocknen von HCl verwendet werden. Trockenes Na_2SO_4 kann 10 mol H_2O aufnehmen. Vor der Verwendung von Na_2SO_4 zur Trocknung von HCl muss dieses bei knapp über 100 °C von Kristallwasser befreit werden. Das Kristallwasser wird bei Na_2SO_4 ab 32 °C vom Kristallverband abgegeben. Danach kann Na_2SO_4 zum Trocknen von HCl eingesetzt werden.

[0033] In einer anderen Ausbildung der Erfindung kann das Filtrat aus Schritt d6), das H_2SO_4 umfasst, zur Trocknung von HCl, gegebenenfalls nach vorherigem Aufkonzentrieren der H_2SO_4 , verwendet werden. Schwefelsäure ist bekanntlich hygroskopisch und kann daher zum Trocknen von Chemikalien eingesetzt werden. HCl kann einfach mit H_2SO_4 getrocknet werden, indem es durch H_2SO_4 durchgeleitet wird. Ist die entstandene H_2SO_4 zu wenig konzentriert, um als Trocknungsmittel zu wirken, muss sie vorher aufkonzentriert werden, z.B. auf 80 bis 100 %, wofür die H_2SO_4 auf ca. 250 bis 350 °C erhitzt werden muss.

[0034] In einer Ausführungsform der Erfindung kann das Einleiten von HCl in die wässrige Phase in Schritt c) und/oder d2) durch Hinuntertropfen der wässrigen Lösung durch eine mit trockenem, gasförmigem HCl angereicherte Atmosphäre erfolgen. Dadurch wird in einem Gegenstrom-Verfahren die wässrige Phase mit HCl angereichert. Dies ermöglicht eine große Übergangsfläche zwischen gasförmigem HCl und der wässrigen Phase, wodurch diese auf die gewünschte Konzentration angereichert wird.

[0035] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann das SO_3 durch Verbrennen von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Brennstoffen zu SO_2 und Leiten über einen Oxidationskatalysator erzeugt werden und die dabei entstehende Wärme in dem Verfahren verwendet werden. Durch das Verbrennen von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Brennstoffen wird zum einen das nötige SO_2 erzeugt, das über einen Oxidationskatalysator zu SO_3 umgewandelt wird und im Verfahren verwendet werden kann, und zum anderen Wärme erzeugt, die im Verfahren verwendet werden kann, z.B. direkt zur Einstellung der erforderlichen Temperaturen in den einzelnen Schritten, oder zur Gewinnung von elektrischer Energie durch Verstromung z.B. in einer Dampfturbine.

[0036] In wiederum einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann die Schwefelmenge stöchiometrisch zur in den metallhaltigen Ausgangsmaterialien enthaltenen Menge an Na, K, Li Fe und Ca angepasst werden. Dadurch werden diese Metalle vollständig zu den Sulfaten umgesetzt und aus dem Verfahren entfernt. Ein Überschuss an SO_3 im Verfahren fällt nicht an. Mit „Schwefelmenge“ ist sowohl die Menge an elementarem Schwefel gemeint, die verbrannt wird, als auch die Menge an Schwefel im schwefelhaltigen Brennstoff.

[0037] In einer Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt c) das Erhitzen auf etwa 50 °C erfolgen. Dadurch wird eine schärfere Trennung von LiCl, NaCl und KCl sowie $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von den restlichen Wertstoffen erreicht. Die Löslichkeiten der Chloride von Li, Na, K und Al sind beinahe temperaturunabhängig, während die Löslichkeiten der übrigen Elemente durch eine Temperaturanhebung in der Lauge erhöht wird.

[0038] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt e) das Erhitzen auf etwa 300 °C erfolgen. Dadurch wird eine bessere Umwandlung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu amorphem Al_2O_3 erreicht.

[0039] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt j) das Erhitzen auf etwa 1200 °C erfolgen. Diese Temperatur ist ausreichend, um $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erzeugen.

[0040] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt d4) das Erhitzen auf 500-800 °C, bevorzugt 600-700 °C, erfolgen. Bei diesen Temperaturbereichen ist eine effizientere Bildung von $\text{MgO} + \text{HCl}$ (gasförmig) + H_2O (gasförmig) zu beobachten.

[0041] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt d7) das Erhitzen auf 700-1000 °C, insbesondere 900-1000 °C, erfolgen. Bei diesem Temperaturbereich erfolgt eine effizientere Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$, wobei sich 2 SO_3 wiederum zu $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ zersetzt. Das SO_2 muss durch Durchleiten durch einen Oxidationskatalysator wieder in SO_3 überführt werden.

[0042] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt d10) das Erhitzen auf etwa 180 °C erfolgen. Die Hydrolyse findet vollständiger statt.

[0043] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt a) die Konzentration der Salzsäure 4-8 Gew.-% betragen. Diese Konzentration führt zu einem effizienten Lösen der

metallhaltigen Inhaltsstoffe der Ausgangsmaterialien.

[0044] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt c) die Konzentration der Salzsäure 22-26 Gew.-% betragen. Bei diesem Konzentrationsbereich erfolgt eine selektive Ausfällung von LiCl, NaCl und KCl sowie $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

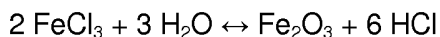
[0045] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt i) die Konzentration der Salzsäure 4-8 Gew.-% betragen. Dieser Konzentrationsbereich ermöglicht ein vollständiges Auflösen von amorphem Al_2O_3 .

[0046] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann in Schritt d2) die Konzentration der Salzsäure 30-33 Gew.-% betragen. Bei diesem Konzentrationsbereich ist eine vollständige Ausfällung von MgCl_2 zu beobachten.

BEISPIEL

[0047] In einem Beispiel für diese Erfindung werden metallhaltige Ausgangsmaterialien in wässriger Salzsäure, wobei die Konzentration der Salzsäure 2-10 Gew.-% beträgt, aufgelöst. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der Salzsäure 4-8 Gew.-%. Danach werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt, z.B. abfiltriert. Trockener gasförmiger Chlorwasserstoff HCl wird eingeleitet, bis eine HCl-Konzentration von 20-28 Gew.-% erreicht ist, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 40-60 °C liegt, wobei LiCl, NaCl und KCl sowie $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausfallen. Der später im Reaktionsverlauf erhaltene HCl kann bei diesem Schritt wiederverwendet werden. Das Einleiten von HCl in die wässrige Phase kann durch Hinuntertropfen (Versprühen) der wässrigen Lösung (Lauge) durch eine mit trockenem, gasförmigem HCl angereicherte Atmosphäre erfolgen. Auf diese Weise wird im Gegenstrom die wässrige Phase (Lauge) mit HCl angereichert. Vorzugsweise beträgt die Temperatur bei der Einleitung von HCl etwa 50 °C und die Konzentration der freien Salzsäure in der Lauge 22-26 Gew.-%. Aufgrund der extrem guten Löslichkeit von HCl-Gas in der wässrigen Phase (Lauge) werden die Löslichkeitsgrenzen der einzelnen Chloridsalze gedrückt, wodurch die Chloride zur Ausfällung gebracht werden. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat auf etwa Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird weiter trockener gasförmiger HCl eingeleitet, bis eine HCl-Konzentration von 28-35 Gew.-% erreicht wird, wobei MgCl_2 ausfällt und Ca^{2+} und Fe^{3+} in Lösung bleiben. Der später im Reaktionsverlauf erhaltene Chlorwasserstoff kann in diesem Schritt wiederverwendet werden. Das Einleiten von HCl in die wässrige Phase kann durch Hinuntertropfen der wässrigen Lösung durch eine mit trockenem, gasförmigem HCl angereicherte Atmosphäre erfolgen. Auf diese Weise wird im Gegenstrom die wässrige Phase mit HCl angereichert. Vorzugsweise beträgt die Konzentration der freien Salzsäure in der Lauge in diesem Schritt 30-33 Gew.-%. Diese Lösung wird filtriert, und der Feststoff wird in Wasser gelöst und bei Temperaturen von 400 bis 900 °C sprüheröstet, wobei $\text{MgO} + \text{HCl}$ (gasförmig) + H_2O (gasförmig) gebildet werden. Der hier entstehende HCl kann weiter oben und weiter unten in den Reaktionsprozess eingeleitet werden, wie beschrieben. Das Erhitzen erfolgt bevorzugt auf 500-800 °C, insbesondere 600-700 °C. Danach wird SO_3 in das obige Filtrat eingeleitet, wobei H_2SO_4 gebildet wird, wobei $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und CaSO_4 ausfallen und HCl ausgetrieben wird. Dieser Schritt wird als Auskreuzen von HCl bezeichnet. Das SO_3 wird durch Verbrennen von Schwefel oder schwefelhaltigen Brennstoffen erzeugt. Schwefel reagiert zu SO_2 , welches anschließend über einen Oxidationskatalysator geleitet wird, wobei SO_3 entsteht, das in dem Prozess verwendet werden kann. Der hier entstehende HCl kann weiter oben und weiter unten in den Reaktionsprozess eingeleitet werden, wie beschrieben. Das später im Verfahren entstehende SO_3 kann hier wiederverwendet werden. Die Lösung kann nun filtriert werden. Das Filtrat umfasst H_2SO_4 und kann zur Trocknung von HCl, gegebenenfalls nach vorherigem Aufkonzentrieren der H_2SO_4 , verwendet werden. Dadurch wird das zur Trocknung von HCl benötigte Trocknungsmittel selbst im Verfahren hergestellt. Der Filtrerrückstand wird auf 500-1100 °C erhitzt, wobei sich $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ zersetzt, wobei sich 2 SO_3 wiederum zu $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ zersetzt, und CaSO_4 unverändert bleibt. Vorzugsweise wird auf 700-1000 °C, insbesondere 900-1000 °C, erhitzt. Das Phasendiagramm zeigt insbesondere bei 900-1000 °C einen Maximalwert für Fe_2O_3 und einen Minimalwert an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und FeSO_4 an; somit erfolgt hier eine optimale Umwandlung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zu Fe_2O_3 .

mit minimalen Nebenprodukten. Das hier entstehende SO₂-haltige Rauchgas wird über einen Oxidationskatalysator zur Aufoxidation von SO₂ zu SO₃ geleitet. SO₃ kann an den Punkten, an denen SO₃ zugeleitet wird, verwendet werden, wie beschrieben. Wässrige Salzsäure wird zum Produkt zugesetzt, wobei sich Fe₂O₃ selektiv löst und CaSO₄ als unlösliches Sulfat als Feststoff unverändert bleibt. CaSO₄ wird abfiltriert. Die Reinheit von CaSO₄ beträgt etwa 95 Gew.-%. Die Hydrolyse des im Filtrat enthaltenen FeCl₃ gemäß der Reaktionsgleichung



[0048] erfolgt bei 160-200 °C, wobei das Gleichgewicht durch Zusatz von H₂O und Abziehen von HCl nach rechts verschoben wird. Der hier entstehende HCl kann weiter oben und weiter unten in den Reaktionsprozess eingeleitet werden, wie beschrieben. Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse bei etwa 180 °C. Fe₂O₃ wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, wobei gereinigtes Fe₂O₃ erhalten wird. Die Reinheit von Fe₂O₃ beträgt etwa 99 Gew.-%. Der Feststoff aus der ersten Kristallisationsstufe mittels Einleiten von HCl-Gas wird auf 200-300 °C erhitzt, wobei amorphes Al₂O₃ entsteht und die Chloride der Elemente Natrium, Kalium und Lithium unverändert bleiben. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen auf etwa 300 °C. Danach wird das Feststoffgemisch auf etwa Raumtemperatur abgekühlt. Gegebenenfalls wird LiCl durch Waschen mit Ethanol abgetrennt und gewonnen. Die Reinheit von LiCl beträgt etwa 99,5 Gew.-%. Durch den hohen kovalenten Anteil an der Bindung in LiCl löst sich LiCl in Ethanol. NaCl und KCl und, falls der Schritt des Abtrennens von LiCl mit Ethanol nicht durchgeführt wurde, LiCl werden durch Waschen mit Wasser abgetrennt und anschließend gewonnen. NaCl, KCl und LiCl liegen in diesem Fall als Gemisch vor. Es kann SO₃ in die erhaltene wässrige Lösung eingeleitet werden, wobei Na₂SO₄ und K₂SO₄ und gegebenenfalls Li₂SO₄ erhalten wird sowie HCl entsteht. Das vorher im Verfahren entstandene SO₃, wie beschrieben, kann in diesem Schritt wiederverwendet werden. Na₂SO₄ kann zum Trocknen von HCl verwendet werden. Trockenes Na₂SO₄ kann 10 mol H₂O aufnehmen. Vor der Verwendung von Na₂SO₄ zur Trocknung von HCl muss dieses bei knapp über 100 °C von Kristallwasser befreit werden. Das Kristallwasser wird bei Na₂SO₄ ab 32 °C vom Kristallverband abgegeben. Danach kann Na₂SO₄ zum Trocknen von HCl eingesetzt werden. Der hier entstehende HCl kann weiter oben und weiter unten in den Reaktionsprozess eingeleitet werden, wie beschrieben. Gegebenenfalls wird das amorphe Al₂O₃ mit wässriger Salzsäure mit einer Konzentration von 2-10 Gew.-%, vorzugsweise 4-8 Gew.-%, aufgelöst und erneut von den unlöslichen Bestandteilen getrennt, dann wird trockener gasförmiger HCl eingeleitet, bis eine HCl-Konzentration von 20-28 Gew.-%, vorzugsweise 22-26 Gew.-%, erreicht ist, und zwar bei 20 - 30 °C, vorzugsweise etwa 25 °C, und der Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das amorphe Al₂O₃ und/oder der abfiltrierte Feststoff aus dem vorigen Schritt wird auf 1200-1400 °C, vorzugsweise etwa 1200 °C, erhitzt, wobei α Al₂O₃ entsteht. Das α Al₂O₃ hat eine Reinheit von 99,999 %.

[0049] Als integrierter Bestandteil dieses hydrometallurgischen Verfahrens ist auch die Energiebereitstellung für den Gesamtprozess ein wesentlicher Bestandteil. Eine klassische Methode, elektrische Energie zu gewinnen, ist die Betreibung von Dampfturbinenanlagen. Für die Erzeugung der notwendigen thermischen Energie können Schwefel und Erdgas als Brennstoffe zum Einsatz kommen. Der Hauptenergielieferant ist meist Erdgas. Die Erdgasmenge, die verbrannt werden soll, richtet sich nach der erforderlichen thermischen und elektrischen Energie, die zum Betreiben des vorgeschlagenen Verfahrens notwendig ist, und kann daher variabel eingesetzt werden. Als Brennstoffzusatz ist flüssiger Schwefel zu betrachten, der zum einen als zusätzlicher Energielieferant gemeinsam mit Erdgas verfeuert wird. Schwefel ist aber nicht nur als zusätzlicher Energielieferant zu verstehen, sondern wird auch als Precursor für die SO₂/SO₃-Gewinnung gebraucht. Die Schwefeloxide sind, wie beschrieben, essentiell wichtig für den Gesamtprozess für das Auskreuzen der HCl-Linie zur Fällung von Fe₂(SO₄)₃ und CaSO₄ und für die Gewinnung von Na₂SO₄, das wiederum als Trocknungsmittel für feuchtes HCl-Gas gebraucht wird. Die Menge an Schwefel, das mitverbrannt wird, richtet sich nach den Massenströmen von Natrium, Kalium, Lithium, Eisen und Calcium. Diese Stoffe müssen quantitativ zum Sulfat umgesetzt werden. Unter Rücksichtnahme, dass das selektive Rösten von Eisensulfat als zweite SO₂/SO₃-Quelle dient, muss die Massenbilanz der Schwefelmenge, die mitverbrannt

werden soll, für den jeweiligen Fall abgestimmt werden.

[0050] Die thermische Energie soll zum Großteil zur Verstromung über eine Dampfturbine genutzt werden, womit sämtliche elektrische Verbraucher mit Energie versorgt werden können. Ein Teil der thermischen Energie kann für die Regeneration der Trocknungsmittel Na_2SO_4 , H_2SO_4 , FeCl_3 -Hydrolyse und Verdampfungsschritte verwendet werden.

[0051] Alternativ zur Energiegewinnung aus der Verbrennung von Erdgas und Schwefel kann auch die Kondensationsenthalpie der Schwefelsäure aus den SO_3 -haltigen Gasströmen nach der Oxidationskatalysator-Stufe rückgewonnen werden. Die Kondensationsenthalpie kann mittels Gas/Gas-Wärmetauscher ausgekoppelt werden. Diese rückgewonnene Energie kann für Niedrigenergieverbraucher, wie zum Beispiel die Dehydratisierung von Na_2SO_4 ($\sim 100^\circ\text{C}$), wiederverwendet werden.

Patentansprüche

1. Hydrometallurgisches Verfahren zur Aufarbeitung von metallhaltigen Ausgangsmaterialien, die Li, Na, K, Al, Ca, Fe und/oder Mg umfassen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es folgende Schritte umfasst:
 - a) Lösen von metallhaltigen Ausgangsmaterialien in wässriger Salzsäure, wobei die Konzentration der Salzsäure 2-10 Gew.-% beträgt;
 - b) Abtrennen der unlöslichen Bestandteile;
 - c) Einleiten von trockenem gasförmigem HCl, bis eine HCl-Konzentration von 20-28 Gew.-% erreicht ist, in das Reaktionsgemisch bei 40-60 °C, wobei LiCl, NaCl und KCl sowie $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausfallen;
 - d) Abfiltrieren des Feststoffs;
 - d1) Abkühlen des Filtrats aus Schritt d) auf etwa Raumtemperatur;
 - d2) Einleiten von trockenem gasförmigem HCl, bis eine HCl-Konzentration von 28-35 Gew.-% erreicht wird, wobei MgCl_2 ausfällt und Ca^{2+} und Fe^{3+} in Lösung bleiben;
 - d3) Filtrieren der Lösung aus Schritt d2);
 - d4) Lösen des Feststoffs aus Schritt d3) in Wasser und Sprühhösten bei Temperaturen von 400 bis 900 °C, wobei $\text{MgO} + \text{HCl}$ (gasförmig) + H_2O (gasförmig) gebildet werden;
 - d5) Einleiten von SO_3 in das Filtrat aus Schritt d3), wobei H_2SO_4 gebildet wird, wobei $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und CaSO_4 ausfallen und HCl ausgetrieben wird;
 - d6) Filtrieren der Lösung von Schritt d5);
 - d7) Erhitzen des Filtrerrückstands aus d6) auf 500-1100 °C, wobei sich $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$ zersetzt, wobei sich 2 SO_3 wiederum zu $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ zersetzt, und CaSO_4 unverändert bleibt;
 - d8) Zusetzen von wässriger Salzsäure zum Produkt aus d7), wobei sich Fe_2O_3 selektiv löst und CaSO_4 als unlösliches Sulfat als Feststoff unverändert bleibt;
 - d9) Abfiltrieren von CaSO_4 ;
 - d10) Hydrolyse des im Filtrat aus Schritt d9) enthaltenen FeCl_3 gemäß der Reaktionsgleichung $2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl}$ bei 160-200 °C, wobei das Gleichgewicht durch Zusatz von H_2O und Abziehen von HCl nach rechts verschoben wird;
 - d11) Abfiltrieren von Fe_2O_3 und Waschen mit Wasser, wobei gereinigtes Fe_2O_3 erhalten wird;
 - e) Erhitzen des Feststoffs aus Schritt d) auf 200-300 °C, wobei amorphes Al_2O_3 entsteht und die Chloride der Elemente Natrium, Kalium und Lithium unverändert bleiben;
 - f) Abkühlen des Feststoffgemisches auf etwa Raumtemperatur;
 - gegebenenfalls g) Abtrennen von LiCl durch Waschen mit Ethanol und Gewinnen von LiCl;
 - h) Abtrennen von NaCl und KCl und, falls Schritt g) nicht durchgeführt wurde, LiCl durch Waschen mit Wasser und anschließendes Gewinnen von NaCl, KCl und LiCl;
 - gegebenenfalls i) Auflösen des amorphen Al_2O_3 mit wässriger Salzsäure mit einer Konzentration von 2-10 Gew.-%, Abtrennen der unlöslichen Bestandteile, Einleiten von trockenem gasförmigem HCl, bis eine HCl-Konzentration von 20-28 Gew.-% erreicht ist, in das Reaktionsgemisch bei 20-30 °C, bevorzugt etwa 25 °C, Abfiltrieren des Feststoffs und Waschen mit Wasser;
 - j) Erhitzen des amorphen Al_2O_3 und/oder des Feststoffs aus Schritt i) auf 1200-1400 °C, wobei $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es nach Schritt h) einen Schritt h1) umfasst, bei dem SO_3 in die in Schritt h) erhaltene wässrige Lösung eingeleitet wird, wobei Na_2SO_4 und K_2SO_4 und gegebenenfalls Li_2SO_4 erhalten wird sowie HCl entsteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das in Schritt d7) entstehende SO_3 in Schritt d5) und/oder h1) wiederverwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in Schritt d4), Schritt d5), Schritt d10) und/oder Schritt h1) erhaltene HCl in wässriger Lösung in Schritt a) und/oder i) verwendet wird und/oder nach Trocknung in Schritt c) und/oder d2) verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass Na_2SO_4 zum Trocknen von HCl verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Filtrat aus Schritt d6), das H_2SO_4 umfasst, zur Trocknung von HCl, gegebenenfalls nach vorherigem Aufkonzentrieren der H_2SO_4 , verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Einleiten von HCl in die wässrige Phase in Schritt c) und/oder d2) durch Hinuntertropfen der wässrigen Lösung durch eine mit trockenem, gasförmigem HCl angereicherte Atmosphäre erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das SO_3 durch Verbrennen von Schwefel und/oder schwefelhaltigen Brennstoffen zu SO_2 und Leiten über einen Oxidationskatalysator erzeugt wird und die dabei entstehende Wärme in dem Verfahren verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schwefelmenge stöchiometrisch zur in den metallhaltigen Ausgangsmaterialien enthaltenen Menge an Na, K, Li Fe und Ca angepasst wird.
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt c) das Erhitzen auf etwa 50 °C erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt e) das Erhitzen auf etwa 300 °C erfolgt.
12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt j) das Erhitzen auf etwa 1200 °C erfolgt.
13. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt d4) das Erhitzen auf 500-800 °C, bevorzugt 600-700 °C, erfolgt.
14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt d7) das Erhitzen auf 700-1000 °C, insbesondere 900-1000 °C, erfolgt.
15. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt d10) das Erhitzen auf etwa 180 °C erfolgt.
16. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt a) die Konzentration der Salzsäure 4-8 Gew.-% beträgt.
17. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt c) die Konzentration der Salzsäure 22-26 Gew.-% beträgt.
18. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt i) die Konzentration der Salzsäure 4-8 Gew.-% beträgt.
19. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt d2) die Konzentration der Salzsäure 30-33 Gew.-% beträgt.

Hierzu kein Blatt Zeichnungen