



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 257 245 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 01 D 15/04

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D / 299 350 3

(22) 20.01.87

(44) 08.06.88

(71) VEB Erdöl – Erdgas Gommern, Magdeburger Chaussee, Gommern, 3304, DD

(72) Mosler, Heinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Holdorf, Horst, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hoffmann, Hans, Dipl.-Chem.; Pickert, Bernd, Dipl.-Ing.; Schmidt, Birgit, Dipl.-Chem.; Ziegenbalg, Siegfried, Prof. Dr. rer. nat.; Gärtner, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Hünerbein, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Metze, Karin, Dipl.-Chem.; Nitschke, Eberhard, Dipl.-Ing., DD

## (54) Verfahren zur Extraktion von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen

(55) Verfahren, Extraktion, Lithiumchlorid, calciumchloridhaltige Lösung, Abtrennung Flüssig-Flüssig-Extraktion, mineralisierte Wässer, Eindampfung, Lithiumchloridextraktion, Reextraktion, Zwischeneindampfung

(57) Die Erfindung betrifft ein einfaches Verfahren zur Abtrennung von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen, insbesondere aus Lösungen, die durch ein hohes  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis gekennzeichnet sind, durch Flüssig-Flüssig-Extraktion. Mit dem Verfahren wird die Gewinnung von Lithiumverbindungen aus lithiumhaltigen mineralisierten Wässern mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis auf wirtschaftlich effektive Weise möglich.

Erfindungsgemäß erfolgt die Abtrennung von Lithiumchlorid aus den Lösungen mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis über folgende Prozeßstufen: Eindampfung der Lösungen auf hohe Calciumchloridgehalte, Durchführung der Lithiumchloridextraktion mit einem Alkohol, Reextraktion der organischen Phase mit Wasser, Zwischeneindampfung des Reextraktes bis auf hohe Salzgehalte, Lithiumchloridextraktion des eingedampften Reextraktes mit einem Alkohol, bei sehr hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen ein- bis mehrmaliges Wiederholen der Prozeßstufen Zwischeneindampfung des Reextraktes aus der vorgesetzten Extraktionsstufe und Lithiumchloridextraktion aus dem eingedampften Reextrakt, Realisierung der letzten Reextraktion in zwei Stufen, mit der Rückführung eines calciumchloridreichen Reextraktes in die vorgelagerte Extraktionsstufe und der Aufarbeitung eines lithiumchloridreichen Reextraktes zu dem gewünschten Endprodukt. Die Erfindung kann zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus mineralisierten Wässern mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis eingesetzt werden, unabhängig davon, ob die Wässer primär über eine Sonnen- oder Vakuum-eindampfung oder über eine Vorfällung des Lithiuminhaltes aufkonzentriert werden.

### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Extraktion von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen, vorzugsweise aus Lösungen mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis, gekennzeichnet dadurch, daß die Abtrennung von Lithiumchlorid aus den calciumchloridhaltigen Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit einem Alkohol auf folgende Weise realisiert wird:
  - Eindampfung der Lösungen bis zu möglichst hohen Calciumchloridgehalten aus der Sicht der technischen Handhabbarkeit;
  - Durchführung der Lithiumchloridextraktion mit dem Alkohol als Gegenstromextraktion bei technisch günstigen Temperaturen und technologisch günstigen Phasenverhältnissen;
  - Durchführung der Reextraktion der organischen Phase als Gegenstromextraktion bei technisch günstigen Temperaturen und technologisch günstigen Phasenverhältnissen;
  - Zwischeneindampfung des so erhaltenen Reextraktes bis zu möglichst hohen Salzgehalten aus der Sicht der technischen Handhabbarkeit;
  - Wiederholung der Lithiumchloridextraktion aus dem eingedampften Reextrakt mit dem Alkohol als Gegenstromextraktion bei technisch günstigen Temperaturen und technologisch günstigen Phasenverhältnissen;
  - Ein- bis mehrmalige Wiederholung der Prozeßstufen Zwischeneindampfung des Reextraktes aus der vorgeschalteten Extraktionsstufe und Lithiumchloridextraktion aus dem eingedampften Reextrakt bei sehr hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen in den Ausgangslösungen;
  - Durchführung der letzten Reextraktion als zweistufige Gegenstromextraktion in der Weise, daß zunächst mit wenig Wasser ein calciumchloridreiches Reextrakt erhalten wird, das in die vorgeschaltete Extraktionsstufe zurückgeführt wird, um danach mit mehr Wasser ein lithiumchloridhaltiges Reextrakt abzutrennen, das auf die gewünschte Lithiumverbindung nach bekannten Verfahren aufgearbeitet wird.
2. Verfahren zur Extraktion von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen, nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Extraktionsmittel  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkohole, vorzugsweise Gärungsmethylalkohol, eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Extraktion von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen, nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperaturen in den Extraktionsstufen und Reextraktionsstufen zwischen 30 und 55°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 35 und 50°C, liegen.
4. Verfahren zur Extraktion von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen, nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Eindampfung der Ausgangslösungen und die Zwischeneindampfung des Reextraktes bis zu Dichten im Bereich von  $1350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  bis  $1550 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  erfolgen.
5. Verfahren zur Extraktion von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen, nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Phasenverhältnisse  $\text{Masse}_{\text{organische Phase}}/\text{Masse}_{\text{wässrige Phase}}$  in den Extraktionsstufen 1,5 bis 3,0 betragen und daß die Phasenverhältnisse  $\text{Masse}_{\text{organische Phase}}/\text{Masse}_{\text{wässrige Phase}}$  in den Reextraktionsstufen zwischen 8 und 20 liegen, wobei das Gesamtwasser für die letzte zweistufige Reextraktion zwischen Stufe 1 und 2 wie 1:1,5 bis 3 verteilt wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein einfaches Verfahren zur Abtrennung von Lithiumchlorid aus calciumchloridhaltigen Lösungen, insbesondere aus Lösungen, die durch ein hohes  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis gekennzeichnet sind, durch Flüssig-Flüssig-Extraktion. Lithiumchlorid ist in volkswirtschaftlich interessanten Konzentrationen in vielen Oberflächen- und Tiefenwässern enthalten. Einige dieser Wässer sind durch ein hohes  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis gekennzeichnet. Die Erfindung kann zur Lithiumchloridabtrennung aus solchen Wässern nach erfolgter Aufkonzentrierung genutzt werden. Lithiumverbindungen werden zunehmend zu einem unentbehrlichen Rohstoff für viele Zweige der Wirtschaft. Mit der Erfindung wird auch der Lithiuminhalt stark calciumchloridhaltiger Wässer einer volkswirtschaftlich effektiven Gewinnung zugänglich.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die technische Gewinnung von Lithiumverbindungen können zwei Arten von Rohstoffquellen unterschieden werden:

- Lithiumerze (hauptsächlich Silicate, z.B. Spodumen, Petalit, Eukryptit);
- Mineralwässer (Tiefenwässer, Begleitwässer der Erdöl- und Erdgasgewinnung, Wässer von Salzseen bis hin zum Wasser des toten Meeres und zum Meerwasser allgemein).

Die technische Nutzung der lithiumhaltigen Mineralwässer für eine Produktion von Lithiumverbindungen ist bisher auf stark lithiumhaltige, ausgewählte Wässer in den USA und in Chile beschränkt geblieben, wobei sich die genutzten Wässer durch

niedrige Gehalte an Erdalkalimetallsalzen, insbesondere an Calciumchlorid, auszeichnen. Der anteilige Produktionsumfang auf dieser Basis ist allerdings bereits beträchtlich und außerdem stark steigend. Das bevorzugte Verfahren zur Gewinnung von Lithiumverbindungen aus mineralisierten Wässern ist die Aufkonzentrierung der Wässer, insbesondere durch Sonneneindunstung — aber auch über eine Vakuum-eindampfung mit nachfolgender Fällung bzw. Kristallisation eines Lithiumsalzes aus den aufkonzentrierten Lösungen.

Liegt in den Ausgangslösungen primär ein hohes  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis vor, ist dies Grundverfahren nicht in einfacher Weise anwendbar. Aus den nach einer Aufkonzentrierung erhaltenen stark calciumchloridhaltigen Lösungen kann kein Lithiumsalz durch Fällung oder Kristallisation abgetrennt werden. Dies dürfte auch die Ursache dafür sein, daß bisher keine Produktion von Lithiumverbindungen auf der Basis von Lösungen mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis erfolgt.

Intensive Forschungsarbeiten zur Problematik der Gewinnung von Lithiumverbindungen aus mineralisierten Wässern führten zu einer Vielzahl von Verfahrensvorschlägen, wobei ein Teil dieser Vorschläge auch die Nutzung von Lösungen mit hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen berücksichtigt. Nur die letztgenannten Vorschläge sind an dieser Stelle von Interesse. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- Fällung des Lithiuminhaltes der primären oder wenig aufkonzentrierten Lösungen mit Aluminiumchlorid in neutraler bis schwach alkalischer Lösung als komplexes Lithium-Aluminium-Hydroxid mit nachfolgender Aufarbeitung des Fällproduktes;
- Lithiumchloridabtrennung aus den stark aufkonzentrierten Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Für die Schlämme aus der Lithium-Aluminium-Hydroxid-Fällung wird allgemein eine Auflösung in Salzsäure vorgesehen, um danach in erster Näherung eine  $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ -Lösung zu erhalten. Primäre Zielstellung des „Fällverfahrens“ ist es, den Fällschritt als Alternative zur Sonneneindämpfung bzw. Vakuum-eindampfung zu nutzen, also eine Aufkonzentrierung hinsichtlich des LiCl-Inhaltes zu erreichen. Erfolgt die Fällung aber aus Lösungen mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis, so wird gleichzeitig eine Abtrennung der Hauptmenge des  $\text{CaCl}_2$ -Inhaltes erreicht.

Schultze und Bauer (Report Bureau of Mines 8883) sehen das Fällverfahren darum als Vorzugsvariante zur Aufarbeitung von geothermalen Wässern mit hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen hinsichtlich des LiCl-Inhaltes an. Sie schlagen das Fällverfahren für ein Wasser mit 25 g  $\text{Ca}^{2+}/\text{l}$ , 58 g  $\text{Na}^+/\text{l}$  und 170 mg  $\text{Li}^+/\text{l}$  vor. Tatsächlich enthält der Lithium-Aluminium-Hydroxid-Schlamm nach der Fest-Flüssig-Trennung noch beträchtliche Mengen  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaCl}$  über die anhaftenden Lösungen. Im Resultat der Auflösung des Schlammes in Salzsäure wird darum in erster Näherung keine  $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ -Lösung, sondern eine  $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}_3$ -Lösung entstehen. Aus der so erhaltenen Lösung wird das Aluminiumchlorid mit überschüssiger Salzsäure als  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden. Die Restlösung wird einer Sprüh-drocknung unterworfen. Aus dem festen Produkt erfolgt die Abtrennung des Lithiumchlorids über eine Fest-Flüssig-Extraktion mit Tetrahydrofuran. Dieser Schritt ist wieder zur  $\text{CaCl}_2-\text{LiCl}$ -Trennung erforderlich. Es ist zu erkennen, daß das hohe  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis zu einem außerordentlich komplizierten Verfahrensschema führt.

Ein ähnlicher Verfahrensgang wird von Epstein, Feist, Zmora und Marens (Hydrometallurgy 6 [1983] 269) für die Gewinnung von Lithiumverbindungen aus den Wässern des Toten Meeres vorgeschlagen, die ebenfalls durch hohe  $\text{CaCl}_2$ -Gehalte gekennzeichnet sind.

Allerdings gehen diese Autoren davon aus, daß über eine 3stufige Wäsche des Lithium-Aluminium-Hydroxid-Schlammes ein weitestgehend calciumchloridfreies Fällprodukt erhalten werden kann. Sie sehen eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit n-Hexanol, 2-Ethylhexanol oder mit Methylisobutylketon zur Rückgewinnung des Aluminiumchlorids aus den Lösungen vor, die im Resultat der Rücklösung des gewaschenen Fällproduktes in konzentrierter Salzsäure erhalten werden. Nach dem Vorschlag von Epstein u.a. kann das Problem der  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Trennung allein über den Fällungsschritt mit anschließender Wäsche des Fällproduktes gelöst werden, während nach den neueren Untersuchungen von Schultze und Bauer von dieser Voraussetzung nicht ausgegangen werden kann.

Die Möglichkeit der Lithiumabtrennung aus stark aufkonzentrierten Lösungen mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis durch Flüssig-Flüssig-Extraktion ist in der Patentliteratur mit zwei Vorschlägen von Goodenough und Gaska (U.S.-Pat. 3,306,712 und 3,307,922) belegt.

In dem U.S.-Patent 3,306,712 wird eine Gegenstromextraktion für eine wäßrige Ausgangslösung mit 41,9%  $\text{CaCl}$  und 0,024%  $\text{LiCl}$  mit  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkoholen als Extraktionsmittel beschrieben. Die Extraktionstemperatur beträgt 20 bis 30°C. Das Phasenverhältnis organische Phase/wäßrige Phase wird mit 2:1 angegeben. Zur Erhöhung der  $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ -Selektivität wird dem Extraktionssystem Harnstoff zugefügt. Angaben zur Lithiumausbeute fehlen. Unklar bleibt die Frage des Harnstoffverbleibes. In dem U.S.-Patent 3,307,922 wird die Extraktionstemperatur auf die Temperaturspanne 5 bis 75°C ausgedehnt. Bei gleichem Phasenverhältnis wird zur Verringerung der Ca-Extraktion Ammoniak (5% bis 40%) in das Extraktionssystem eingeleitet. Auch hier fehlen weitere Angaben zur Lithiumausbeute und zur technologischen Gestaltung des Gesamtsystems.

Aus der Charakteristik der bekannten technischen Lösungen wird deutlich, daß ein dringendes Bedürfnis nach einem effektiven Verfahren zur  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Trennung besteht, das die Gewinnung von Lithiumchlorid aus Lösungen mit hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen erlaubt.

Nach den bisherigen Vorschlägen wird das Problem bei Einsatz der verdünnten oder schwach aufkonzentrierten Lösungen über eine Variante des Fällverfahrens (Fällung des Lithiuminhaltes als komplexes Lithium-Aluminium-Hydroxid) gelöst, wobei die Weiterverarbeitung des Fällproduktes zu einem komplizierten Prozeß führt, da eine Rückgewinnung des Aluminiumchlorids erfolgen muß und die Abtrennung des Calciumchlorids über den Fällungsschritt in den meisten Fällen nicht vollständig sein wird. Eine unmittelbare  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Trennung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion wird mit einfachen Extraktionsmitteln nur nach einer Aufkonzentrierung der Lösungen möglich sein. Eine solche Extraktion wird nach dem vorhandenen Stand des Wissens immer mit einer erheblichen Mitextraktion von  $\text{CaCl}_2$  verbunden sein. Die Mitextraktion von  $\text{CaCl}_2$  ist bei Verwendung von Alkoholen als Extraktionsmittel so groß, daß bei ausschließl. Einsatz von Alkoholen eine  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Trennung ausgeschlossen erscheint. Die bisherigen Vorschläge sehen darum den Einsatz komplexer Extraktionssysteme Alkohol-Harnstoff bzw. Alkohol-Ammoniak vor, um die Mitextraktion des Calciumchlorids zu unterdrücken. Dies führt aber zu komplizierten Prozessen bei der Regenerierung des Extraktionsmittels. Für eine technische Anwendung scheinen die komplexen Extraktionssysteme darum ungeeignet.

Zusammenfassend ist darum die Schlußfolgerungen erlaubt, daß das Problem einer effektiven  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Trennung aus Lösungen bisher als nicht gelöst angesehen werden muß.

## Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein einfaches Verfahren zur Abtrennung von Lithiumchlorid aus Calciumchloridlösungen bei hohen Calciumchloridüberschüssen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion zu realisieren. Mit dem Verfahren soll die Gewinnung von Lithiumverbindungen aus lithiumhaltigen mineralisierten Wässern mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis auf wirtschaftlich effektive Weise möglich werden. Als Extraktionsmittel sollen Alkohole ohne weitere Zusätze zum Einsatz kommen, um das Extraktionssystem so einfach wie möglich zu halten.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Lithiumchlorid durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Alkoholen aus Calciumchloridlösungen mit hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen zu entwickeln. Das erfindungsgemäße Verfahren verzichtet gegenüber dem bekannten Stand der Technik auf jegliche Zusätze zu dem Extraktionsmittel und ermöglicht trotzdem in einfacher Weise LiCl-Ausbeuten von über 90%. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die LiCl-Abtrennung aus den Calciumchloridlösungen mit hohen Calciumchloridüberschüssen auf folgende Weise realisiert:

- Eindampfen der Lösungen bis zu möglichst hohen Calciumchloridgehalten aus der Sicht der technischen Handhabbarkeit;
- Durchführung der Lithiumchloridextraktion mit dem Alkohol als Gegenstromextraktion bei technisch günstigen Temperaturen und technologisch günstigen Phasenverhältnissen;
- Durchführung der Reextraktion der organischen Phase als Gegenstromextraktion bei technisch günstigen Temperaturen und einer minimalen Wassermenge;
- Zwischeneindampfung des so erhaltenen Reextraktes bis zu möglichst hohen Salzgehalten aus der Sicht der technischen Handhabbarkeit;
- Wiederholung der Lithiumchloridextraktion aus dem eingedampften Reextrakt mit dem Alkohol als Gegenstromextraktion bei technisch günstigen Temperaturen und technologisch günstigen Phasenverhältnissen;
- bei sehr hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen in den Ausgangslösungen ist eine ein- bis mehrmalige Wiederholung der Prozeßstufen Zwischeneindampfung des Reextraktes aus der vorgeschalteten Extraktionsstufe und Lithiumchloridextraktion aus dem eingedampften Reextrakt mit dem Alkohol als Gegenstromextraktion bei technisch günstigen Temperaturen und technologisch günstigen Phasenverhältnissen erforderlich;
- Durchführung der letzten Reextraktionen in zwei Stufen. Zunächst wird mit einer minimalen Wassermenge aus der organischen Phase über eine Gegenstromextraktion eine calciumreiche Lösung abgetrennt, die in die vorgeschaltete Extraktionsstufe zurückgeführt wird. Danach erfolgt mit einer größeren Wassermenge die vollständige Gegenstromextraktion der organischen Phase unter Abtrennung einer lithiumreichen Lösung;
- die lithiumchloridreiche Lösung aus der zweiten Stufe der letzten Reextraktion kann nach bekannten Methoden zu den gewünschten Lithiumverbindungen aufgearbeitet werden.

Als Extraktionsmittel können vorzugsweise  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkohole eingesetzt werden. Bei Untersuchungen im Laboratorium zeigen iso-Butanol (Methylpropanol-1) und Gärungsamylalkohol (Gemisch aus 2-Methyl-butanol-1 und 3-Methylbutanol-1) eine ähnliche Selektivität bezüglich der Li/Ca-Trennung. Aufgrund des ähnlichen Verfahrens der Verteilungsisothermen sind darum bei Verwendung von iso-Butanol und Gärungsamylalkohol als Extraktionsmittel keine grundsätzliche verschiedenen Extraktionsergebnisse zu erwarten. Beide Lösungsmittel unterscheiden sich jedoch in ihrer Mischbarkeit mit Wasser. Iso-Butanol nimmt bei der Reextraktion bedeutend mehr Wasser auf, was bei der Rückführung des Extraktionsmittels zu einer Verdünnung des Extraktionssystems führt. Gärungsamylalkohol oder höhere Alkohole allgemein sind darum besser als Extraktionsmittel geeignet.

Die Untersuchung der Verteilungsgleichgewichte in Systemen des Typs  $\text{CaCl}_2\text{-LiCl-Wasser-Alkohol}$  zeigte, daß die LiCl-Verteilung bei allen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnissen sehr stark von der absoluten  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen in der wäßrigen Phase abhängig ist. Hohe  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen wirken sich günstig auf die LiCl-Verteilung im Sinne einer extractiven Abtrennung aus. Überraschend ist die starke Abnahme des für die LiCl-Extraktion notwendigen Phasenverhältnisses bei zunehmenden  $\text{CaCl}_2$ -Gehalten in der wäßrigen Phase. Da Calciumchlorid in bedeutendem Umfang bei der Extraktion mit Alkoholen mitextrahiert wird, ist eine mehrstufige Extraktion unumgänglich. Die Untersuchungen führten dabei zu der völlig neuen technischen Lösung, daß eine solche mehrstufige Extraktion nur über eine Zwischeneindampfung der Reextrakte effektiv gestaltet werden kann, um den Calciumchloridgehalt wieder auf das notwendige hohe Niveau zu heben.

Wegen der Verringerung der LiCl-Konzentration in der organischen Phase mit steigender Temperatur bei gleichen Calciumchloridgehalten in der wäßrigen Phase und wegen der gleichzeitigen Erhöhung des Dampfdruckes der organischen Lösungsmittel mit steigender Temperatur ist die Extraktion und die Reextraktion bei Temperaturen oberhalb von  $50^\circ\text{C}$  nicht sinnvoll. Bei zu niedrigen Extraktions- und Reextraktionstemperaturen ( $< 30^\circ\text{C}$ ) verschlechtert sich die Phasentrennung wesentlich, so daß dann sehr lange Verweilzeiten für die Phasentrennung erforderlich sind. Die Temperaturen für die LiCl-Extraktion mit Alkoholen und die LiCl-Reextraktion mit Wasser sollten deshalb zwischen  $35^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  liegen.

Es wurde weiterhin relativ überraschend gefunden, daß eine partielle Reextraktion der organischen Phasen dahingehend möglich ist, daß zunächst mit wenig Wasser ein calciumreiches Reextrakt und danach mit mehr Wasser ein lithiumreiches Reextrakt erhalten werden können. Diese Möglichkeit kann zu einer weiteren Absenkung des  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnisses genutzt werden.

In mineralisierten Wässern sind außer den bisher betrachteten Salzen allgemein noch  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  enthalten. Von diesen Salzen zeigt nur Magnesiumchlorid eine deutliche Mitextraktion. Aus den lithiumchloridreichen Lösungen aus der zweiten Stufe der letzten Reextraktion kann jedoch recht einfach Magnesiumhydroxid ausgefällt werden.

Bei Laborversuchen wurden die Ausgangslösungen und die Reextrakte allgemein auf Dichten um  $1500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  eingedampft. Für die Extraktionsstufen wurden Phasenverhältnisse  $\text{Masse}_{\text{organische Phase}}/\text{Masse}_{\text{wäßrige Phase}}$  von 2,0 bis 2,5 als günstig ermittelt. Für die Reextraktionsstufen wurden Phasenverhältnisse  $\text{Masse}_{\text{organische Phase}}/\text{Masse}_{\text{wäßrige Phase}}$  zwischen 8 und 20 als günstig erkannt. Bei der zweistufigen letzten Reextraktion ist das Gesamtwater zwischen Stufe 1 und 2 etwa wie 1:2 zu verteilen.

#### Ausführungsbeispiel

1000 kg einer Salzlösung mit 456,9 kg  $\text{CaCl}_2$ , 7,94 kg  $\text{LiCl}$  und 5,09 kg  $\text{MgCl}_2$  werden bei 50°C mit 2100 kg Gärungsmethylalkohol im Gegenstrom extrahiert. Im Resultat dieser Extraktion I werden 904 kg einer wässrigen Phase und 2196 kg einer organischen Phase erhalten. In der organischen Phase sind 85,5 kg  $\text{CaCl}_2$ , 7,55 kg  $\text{LiCl}$  und 2,55 kg  $\text{MgCl}_2$  enthalten. Diese organische Phase wird mit 200 kg Wasser bei 50°C im Gegenstrom reextrahiert. Im Resultat dieser Reextraktion I werden 295,6 kg einer wässrigen Phase mit 85,5 kg  $\text{CaCl}_2$ , 7,55 kg  $\text{LiCl}$  und 2,55 kg  $\text{MgCl}_2$  erhalten. Während der wassergesättigte Gärungsmethylalkohol in die Extraktion I zurückgeführt wird, werden aus der wässrigen Phase 100 kg Wasser ausgedampft. Die Restmenge der wässrigen Phase von 195,6 kg mit 85,5 kg  $\text{CaCl}_2$ , 7,55 kg  $\text{LiCl}$  und 2,55 kg  $\text{MgCl}_2$  wird einer Gegenstromextraktion II bei 50°C mit 430 kg Gärungsmethylalkohol unterworfen. Im Resultat dieser Extraktion II werden 455 kg einer organischen Phase mit 16,59 kg  $\text{CaCl}_2$ , 7,32 kg  $\text{LiCl}$  und 1,27 kg  $\text{MgCl}_2$  erhalten. Diese organische Phase wird zunächst mit 15 bis 20 kg Wasser im Gegenstrom bei 50°C partiell reextrahiert (Reextraktion IIa). Dabei werden 33 bis 38 kg einer wässrigen Phase mit 14,85 kg  $\text{CaCl}_2$ , 2,20 kg  $\text{LiCl}$  und 0,83 kg  $\text{MgCl}_2$  erhalten. Diese wässrige Phase mit einem hohen  $\text{CaCl}_2/\text{LiCl}$ -Verhältnis wird in die Extraktion II zurückgeführt. Anschließend wird die organische Phase aus der Extraktion II mit 30 bis 40 kg Wasser im Gegenstrom bei 50°C restlos reextrahiert. Diese Reextraktion IIb führt zu einem salzfreien Gärungsmethylalkohol, der in die Extraktion II zurückgeführt wird. Außerdem werden im Resultat der Reextraktion IIb 37 bis 47 kg einer wässrigen Phase mit 1,74 kg  $\text{CaCl}_2$ , 5,12 kg  $\text{LiCl}$  und 0,45 kg  $\text{MgCl}_2$  erhalten. Diese Lösung kann zum Beispiel über eine Behandlung mit Soda problemlos zu einer reinen Lithiumchloridlösung und weiter zu festen Lithiumverbindungen aufgearbeitet werden. Der Prozeß führt zu einer  $\text{LiCl}$ -Ausbeute von über 90%, da die in die Extraktion II zurückgeführten Mengen an Lithiumchlorid aus der Reextraktion IIa schließlich doch wieder im Endprodukt erscheinen.