

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

309 557

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

C01D 15/00 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2020-672
(22) Přihlášeno: 14.12.2020
(40) Zveřejněno: 22.06.2022
(Věstník č. 25/2022)
(47) Uděleno: 01.03.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 12.04.2023
(Věstník č. 15/2023)

(56) Relevantní dokumenty:
CN 103173611 A; CN 110042262 A; CN 110358934 A; CN 108034839 A; GB 770812 A.

(73) Majitel patentu:
Česká geologická služba, Praha 1 - Malá Strana, CZ
(72) Původce:
Ing. František Ptíčen, Praha 8, CZ
Ing. Petr Bohdálék, Křečovice, CZ
doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D., Brno, Židenice, CZ
RNDr. Jan Pašava, CSc., Nové Strašecí, CZ
Mgr. Zdeněk Venera, Ph.D., Praha 7, Bubeneč, CZ
(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Žatecká
2470/13, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
Způsob úpravy lithné suroviny

(57) Anotace:
Způsob úpravy lithné suroviny spočívá v tom, že lithná surovina, kterou je primární aluminosilikátová hornina s obsahem lithia, sekundární lithná surovina z odkaliště po výrobě cínu a wolframu a semikoncentrát nebo koncentrát lithné slídy, se podrobí zahřívání na teplotu 500 až 800 °C po dobu až 60 minut za vzniku aktivovaného nebo defluorizovaného koncentráту lithné slídy s lepší melitelností. Poté se podrobí další dílčí úpravě vybrané ze skupiny zahrnující tavení při teplotě 800 až 1700 °C bez aditiv nebo s aditivou a možností snížení množství aditiv typu CaCO₃, CaSO₄·2 H₂O, CaCl₂, MgCO₃ a loužení nebo přímé loužení slinutého Li-koncentrátu, kde tavidlem je NaHCO₃, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, CaO, Ca(OH)₂, NaHSO₄, Na₂SO₄, CaCl₂, NH₄Cl, NaCl, KAl(SO₄)₂ nebo KAl(SO₄)₂·12(H₂O). Loužení se provádí v rozpouštědle, kterým je horká voda, kyselý nebo alkalický roztok, přičemž hlavním produktem jsou rozpustné nebo těkavé soli Li a vedlejším produktem je nerozpuštěný pucolánově aktivní metaaluminosilikát.

Způsob úpravy lithné suroviny

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob získávání aktivovaného nebo defluorizovaného případně slinutého koncentrátu lithných aluminosilikátů za sucha, výhodněji využitelných pro tavně-těkací i lužné metody získávání síranů, oxidů, hydroxidů, halogenidů a uhličitánů alkalických kovů, zejména Li, Rb a Cs.

Dosavadní stav techniky

V současnosti se získává koncentrát lithné slídy za mokra v suspenzi po sušení, drcení a mletí primární horniny gravitačním tříděním (hydrocyklóny, spirálové třídiče, gravitační splav), při kterém se několiknásobnou přechistkou všech lehkých a těžkých zrnitostních frakcí oddělují těžké minerály typu kasiteritu (Sn), wolframitu (W) či scheelitu (W) od lehkého podílu s obsahem užitého slídového minerálu typu cinvalditu či polyolithionitu a balastních minerálů jako je křemen, živce, topaz, fluorit a podobně. Po mokré magnetické separaci lehkého podílu a všech přechistek se získá jako magnetický podíl koncentrát lithné slídy s požadovaným min. obsahem 1,0 % hmotn. Li v množství zpravidla asi 20 až 40 % hmotn. Balastní nemagnetický podíl tvoří asi 60 až 80 % hmotn. Koncentrát lithné slídy je třeba obvykle jemně semlít pod cca 100 mikronů.

Koncentrát Li-slídy (lithný aluminosilikát) se společně s aditivou podrobí spékání v rozsahu teplot 800 až 1100 °C nebo tavení při teplotě do cca 1700 °C dle zvolené technologie. Rozkladem aluminosilikátu a jeho reakcí s aditivou dochází ke vzniku sloučenin lithia, které je možné loužit vodnými roztoky v případě technologie spékání nebo vytěkat a zkondenzovat v případě tavných technologií. Zachycené sloučeniny Li jsou obvykle konvertovány na obchodovatelný Li_2CO_3 .

Koncentrát Li-slídy je zpravidla špatně melitelný, díky pružnému chování slídových podílů a většinou obsahuje ještě poměrně velké množství balastních minerálů v krystalické formě, které nevýhodně zvyšují teplotu slinování nebo tavení. Tvorba sloučenin Li, které je možné rozpustit ve vodných roztocích nebo vytěkat je tak značně ztížena a požadovaného výsledku je dosaženo s vysokou energetickou náročností. Zároveň se s vyšším obsahem balastních látek výrazně snižuje koncentrace lithia a reaktivita lithného koncentrátu, což ve výsledku komplikuje rovněž rozpouštění spečenců eventuálně záchyt vytěkaných sloučenin. Zároveň je celý technologický proces získávání koncentrátu lithné slídy velmi zdoluhavý, ekonomicky náročný a drahý. Navíc je modul poměru míchání Li-slídy a směsi aditiv nevýhodný, např. 25 % hmotn. slídy + 75 % hmotn. směsi aditiv, resp. 50 : 50 (např. směs aditiv 25 % vápence + 25 % sádrovce atd.) a slídu i aditiva je nutné nevýhodně jemně semlít pod cca 100 μm . Aktivovaný nebo defluorizovaný anebo slinutý koncentrát lithné slídy se v současnosti pro výrobu lithia nepoužívá. Lithium z lepidolitu se získává flotací s následným rozkladem a z rudy spodumenu zahříváním na teplotu 1100 °C a loužením v H_2SO_4 .

Cílem předloženého vynálezu je způsob získávání a využití aktivovaného koncentrátu, defluorizovaného anebo slinutého koncentrátu aluminosilikátových hornin obsahujících lithium při teplotách zahřívání 500 až 800 °C po dobu až 60 minut bez anebo za působení tavidel, využitelných pro tavné a těkací metody i přímé loužení Li, Rb a Cs po jemném namletí.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob úpravy lithné aluminosilikátové horniny pro získávání aktivovaného koncentrátu nebo defluorizovaného koncentrátu anebo slinutého koncentrátu lithného aluminosilikátu za sucha, zejména typu cinvalditu, polyolithionitu, lepidolitu, muskovitu, biotitu a spodumenu, spočívající v samostatných technologických postupech nebo jejich kombinaci. Podstata vynálezu spočívá v tom, že primární hornina s obsahem Li, Rb a Cs, nebo sekundární lithná surovina z odkaliště

po výrobě cínu a wolframu nebo jen z předem získaného semikoncentrátu nebo koncentrátu lithné slídy, případně spodumenu se po provedené separaci těžkých minerálů fluóru, zahrnujících topaz a CaF_2 , podrobí zahřívání v intervalu 500 °C až 800 °C po dobu až 60 minut bez nebo za působení tavidel, vybraných ze skupiny NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaHSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , NH_4Cl , NaCl , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, resp. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ s možností otevření povrchu, to je aktivace lithné suroviny či produktu úpravy, odstranění fluóru a jiných plynných zplodin ze slídy, částečně i z doprovodných minerálů fluóru, a převedení lithných aluminosilikátů do formy rozpustných nebo těkavých solí.

Výhodou tohoto postupu úpravy lithné slídy je i usnadnění jemného mletí, aktivní slída je bez fluóru, dále možnost zvýšení míchacího modulu slída/směs aditiv ve prospěch Li-slídy, možnost snížení teploty při uplatnění louženco-spečencové metody a snížení emisí CO_2 při tavně-těkácích metodách získávání solí lithia.

Lithná slída nebo spodumen se zahřívá s vytvářením taveniny bez aditiv typu vápence nebo sádrovce, ve které měkne a Li po reakci se solemi aditiv přechází do rozpustného stavu, načež se slinutý koncentrát lithia jemně mele a lithium se vyluhuje do roztoku, rafinuje a vysráží se jako LiC, LiF a LiOH.

Semikoncentrát nebo koncentrát Li-slídy, lepidolitu a rudy spodumenu se podrobí teplotní expozici zahříváním v sušárně, např. fluidní nebo kontinuální, případně peci, např. rolnové, pasové, rotační, šachtové nebo fluidní, s pohyblivou nebo nepohyblivou vypalovací vrstvou, upravenou k zamezení lepení Li slídy ochrannou grafitovou vrstvou nebo nátěrem, čímž se otevírá povrch lithné slídy nebo spodumenu a přechází do amorfni formy se současnou možností defluorizace s odchodem nežádoucího fluóru, kdy se přidavkem tavidla usnadňuje a urychluje odchod plynných sloučenin fluóru z vytvořené taveniny při nižší teplotě a současně reagují sloučeniny Li se solí tavidla, např. CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , pro jejich snadnější vyluhování nebo vytékání při nižších teplotách zahřívání, načež se takto upravená, křehčí a lépe melitelná lithná aktivovaná nebo defluorizovaná slída nebo hornina buď ultrajemně umele pod velikost 20 až 100 μm a louží se v horkém vodném, kyselém nebo alkalickém roztoku, nebo se aktivovaná Li-slída zpracovává po přidavku tavidel do slinutého stavu s následným vyloužením sloučenin lithia, rubidia a cesia do horkého roztoku.

Je důležité a podstatné, že kromě použití koncentrátů slídy pro loužící a tavně-těkáci metody, lze použít slinutý koncentrát po jemném namletí přímo pro loužení a představuje tak nízkou teplotní modifikaci (pod 800 °C) louženco-spečencové metody (800 až 1100 °C).

V současné době jsou všechny metody získávání lithia ve formě Li_2CO_3 (LiC) nebo LiF, LiOH apod. založeny na rozkladu aluminosilikátů při teplotě 800 až 1700 °C s aditivou (vápence, sádrovec, CaCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ apod.), kdy jejich reakcí aditiva dochází ke vzniku sloučenin lithia, které je možné loužit vodnými roztoky v případě technologie spékání nebo vytěkat a zkondenzovat v případě tavných technologií. Jemně namletá aditiva se vzájemně mísí s ultra jemně namletým koncentrátem Li-slídy, nejčastěji v poměru 50 : 50, resp. až 70 % hmotn. slídy : 30 % hmotn. aditiv, tj. s minerály a sloučeninami, které po tepelném rozkladu silně zatěžují životní prostředí emisemi CO_2 , SO_2 , Cl_2 apod. Princip navrhovaného řešení spočívá v teplotní aktivaci lithné slídy a spodumenu a tvorbě a využití taveniny bez aditiv typu vápence, ve které lithná slída měkne a Li po reakci se solemi aditiv přechází do rozpustného stavu, kdy je po následném jemném mletí slinutého koncentrátu lithium dobře vylouženo do roztoku, rafinováno a vysráženo jako LiC, LiF, LiOH. K dosažení stavu „natavení“ bez přidavku aditiv typu vápence, sádrovce apod. a vzniku nežádoucího CO_2 , je semikoncentrát nebo koncentrát lithné slídy nebo spodumen aktivován a defluorizován, popř. slinut, tj. je více reaktivnější a zbaven v nízkoteplotní oblasti (do asi 800 °C), po otevření povrchu částic slídy, fluóru. Aktivovaná, defluorizovaná, popř. slinutá slída je křehčí, lépe se ultra jemně mele, což má velmi příznivý vliv na výluh solí lithia do vodného, kyselého či alkalického horkého roztoku. Způsob získávání lithia, ale i rubidia a cesia je tím ekologický bez emisí CO_2 , ale i ekonomický, to je mnohem levnější a jednodušší než současně představené projekty získávání lithia, například z lithných slíd Cínovec. Loužení slinutého koncentrátu lithné slídy nebo horniny může probíhat přímo a metoda technologické úpravy znamená výrazné zjednodušení a zlevnění získávání lithia z nerozpustných minerálů.

Semikoncentrát lithné, cinvalditové slídy (cca 0,7 až 1,0 % hmotn. Li) nebo koncentrát Li-slídy (cca 1,0 až 1,5 % hmotn. Li) nebo koncentrát lepidolitu, resp. i jiné slídy a rudy spodumenu se podrobí ve fluidní nebo jiné kontinuální sušárně nebo peci (například rolnová, pasová, rotační, šachtová, fluidní apod.) s pohyblivou či nepohyblivou vypalovací vrstvou upravenou k zamezení lepení Li-slídy ochrannou grafitovou vrstvou či nátěrem, teplotní expozici (aktivaci zahříváním), kdy se otevře povrch lithné slídy nebo spodumenu, stává se reaktivnější tím, že přechází do amorfnní formy se současnou možností defluorizace, tj. odchodu nežádoucího fluóru. Po přidavku vhodného tavidla se usnadní a urychlí odchod plyných sloučenin fluóru z vytvořené taveniny při nižší teplotě, ale také dojde ke snadnějšímu zreagování sloučenin Li se solí tavidla (např. CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- apod.), které usnadní jejich vyluhování nebo vytékání při nižších teplotách zahřívání. Poté se takto upravená, křehčí a lépe melitelná, lithná aktivovaná nebo defluorizovaná slída nebo hornina buď ultra jemně umele pod 20 až 100 μm a louží se v horkém vodném, kyselém či alkalickém roztoku (do roztoku přejdou sloučeniny lithia a další prvky a v nerozpustném zbytku je pucolánově aktivní, průmyslově využitelný metaaluminosilikát) nebo se aktivovaná Li-slída zpracuje po přidavku vhodných tavidel do slinutého stavu s následným ultra jemným mletím a již naznačeným vyloužením sloučenin lithia, rubidia a cesia do horkého roztoku. Tím, že se celý technologický postup výroby LiC, resp. LiF atd. provádí bez aditiv typu vápence jako zdroje nežádoucích emisí CO_2 je čistě ekologický a nerozpuštěný vedlejší produkt úpravy je aktivní, využitelný pucolán. Navržený technologický postup je navíc univerzální, umožňující zpracování nejen Li-slídy typu cinvalditu a polyolithionitu, ale všech typů lithných slíd a hornin obsahujícím Li, včetně lepidolitu, spodumenu, petalitu, tefilinu, amblygonitu apod. Aditiva typu vápence jako zdroje nežádoucích emisí CO_2 lze omezeně při uvedeném návrhu použít, ale nesmí při jejich zahřívání docházet k tvorbě emisí CO_2 . Pro lepší proreagování lithné slídy nebo spodumenu při zahřívání, větší pevnost kompakátů a zamezení jejich lepení v kontinuální peci s pohyblivou nebo nepohyblivou vypalovací vrstvou se může před jejich kompaktací přidávat jako pojivo kaolin, jíl, bentonit, slín, slínovec, magnezit, mastek nebo břidlice apod. K zamezení lepení natavené slinuté lithné slídy nebo spodumenu a k výrobě kvalitního metakaolinu nebo jiného metasilikátu se zvýšenou porozitou v dané teplotní oblasti (500 až 800 $^{\circ}\text{C}$) lze s výhodou zahřívát směs kaolinu a lithné horniny v podobě granulek (nudlíček), granulátu, kompakátů, prášků apod., které se po kalcinaci jemně rozemelou a vylouží ve vodném nebo slabě kyselém či alkalickém prostředí. Získaný pucolán se tím výhodně nabělí. Po loužení, zvláště v kyselém prostředí, se Li-slída odbarvuje, čímž se zvyšuje bělost a barevnost pucolánu.

Slinutý, natavený, více amorfnní a reaktivnější koncentrát lithné nebo jiné slídy nebo upraveného spodumenu získaný při úpravě lithných hornin v teplotní oblasti 500 až 800 $^{\circ}\text{C}$ s dávkou vhodného tavidla přímo využitelný pro výluh sloučenin Li, Rb a Cs a na rozdíl od známé spečenco-loužencové metody probíhající při vyšších teplotách 800 až 1000 $^{\circ}\text{C}$, nevyžaduje velký přídavek aditiv (např. vápence, sádrovce, CaCl_2 apod.), které zvyšují po svém rozkladu ekologicky nepříznivé emise CO_2 , popř. i Cl_2 . Slinutý lithný koncentrát je tak možné získávat energeticky výhodně při nižších teplotách zahřívání (kalcinace) než je tomu u spečenco-loužencové metody. Upravený koncentrát lithné slídy nebo spodumenu v aktivované nebo defluorizované anebo slinuté formě se může přímo loužit bez anebo po jemném namletí v horké vodě nebo v kyselém roztoku HCl , popř. H_2SO_4 nebo v alkalickém roztoku louhu. Nerozpustný zbytek se výhodně odbarvuje a pucolán má na rozdíl od hnědé až černé Li-slídy v původní zrnitostní frakci světlé odstíny (bílá, bílošedá, světle šedá apod.), což je výhoda metasilikátového pucolánu při jeho aplikaci v průmyslu. Zvláštní význam nabělování metakaolinu v horké HCl nebo jiné kyseliny či louhu spočívá v tom, že se přitom kromě sloučenin lithia rozpouštějí i chromatogenní prvky (sloučeniny Fe, Ti, Mn atd.) a metakaolin popsany například v příkladu ad 8) se výhodně naběluje, tj. zvyšuje se jeho bělost R 457 nm a mění se jeho barevnost, což může být výhodné pro využití pucolánu v průmyslu.

Nerozpustný zbytek po loužení aluminosilikátů tvoří aktivní metaaluminosilikát s pucolánovou aktivitou, který je tím reaktivnější s $\text{Ca}(\text{OH})_2$, čím obsahuje Li-slída před zahříváním louženco-spečencovou nebo tavnou-těkáci metodou méně aditiv typu vápence, sádrovce, magnezitu, CaCl_2 , Na_2SO_4 .

Jako pojiva nebo aditiva se použijí produkty typu kaolinu, jílu, bentonitu, slínu, slínovce, magnezitu,

mastku nebo zjílovatělé břidlice, kde zvyšováním množství kaolinu, jílu, bentonitu se zvyšuje pucolánová aktivita metaaluminosilikátu resp. pucolánu.

5 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Koncentrát lithné slídy Cínovec v zrnitostní frakci 0,1 až 2 mm, resp. 0,1 až 1 mm, s vysokým obsahem minerálu cinvalditu (zinwalditu) $\text{KLiFeAl}[(\text{F},\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ v množství asi 85 % hmotn. s obsahem asi 1,5 % hmotn. Li byl podroben zahřívání ve fluidní sušárně či peci ve vibrující vlnoskové vrstvě v teplotní oblasti 500 až 600 °C po dobu 30 minut. Částečná nebo úplná dehydroxilace slídy, popř. jílových minerálů způsobila „otevření“ povrchu jejích částic, tzv. aktivaci, kdy jsou částičky aktivované slídy reaktivnější, slída je křehčí a lépe se mele. Aktivovaný koncentrát je výhodně využitelný při spečenco-loužencové tavné metodě, těkací „cementářské“ metodě anebo při teplotě těkání LiCl při teplotě 1500 až 1580 °C s vedlejším produktem skla.

Příklad 2

Koncentrát cinvalditové slídy Cínovec popsany v příkladu ad 1 byl tlakem a přidavkem malé dávky pojiva (lepidla na bázi CMC nebo kaolinu) kompaktován do menších tělísek tvaru pecky od meruňky. Stlačená tělíska lithné slídy byla pak prudce zahřívána v kontinuální rotační peci na teplotu 600 až 800 °C pod dobu asi 20 minut. Cílem bylo získat reaktivnější (aktivovanou) lithnou slídu, ale především uvolnění fluóru ze slídy a z těžkých minerálů fluóru jako je topaz a CaF_2 . Byla tak získána reaktivnější a defluorizovaná lithná slída, kterou lze s výhodou použít pro konverzi Li pomocí spečenco-loužencové metody kalcinací s vhodnými aditivami typu vápence, sádrovce, popř. CaCl_2 , ale rovněž těkacími postupy v teplotním pásmu cca 1000 až 1700 °C. Pucolán vzniklý jako vedlejší průmyslově využitelný produkt obsahující metakaolin se v horkém kyselém nebo alkalickém roztoku výhodně naběluje.

30 Příklad 3

Koncentrát cinvalditové slídy Cínovec popsany v příkladu ad 1 byl ve fluidní vrstvě zahříván spolu s přidavkem tavidla Na_2CO_3 v dávce 0,1 až 10 % hmotn. na teplotu 700 až 800 °C po dobu asi 15 až 30 minut. Vniklá tavenina sody v teplotní oblasti nad 500 °C umožnila snadnější a rychlejší odchod sloučenin fluóru a vytvoření více amorfni, téměř sklovité struktury lithné slídy. Získaný slinutý koncentrát Li-slídy se horký přímo dává do vodného roztoku k vyloužení sloučenin Li, popř. se po ochlazení jemně mele pod cca 63 μm a poté se louží v horké vodě. Loužení je možné provést rovněž v kyselém či alkalickém roztoku. Pevná část po vyloužení sloučenin Li je průmyslově využitelný pucolán, který reaguje s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v jemné formě na pevné, nerozpustné sloučeniny či látky zlepšující vlastnosti betonu, malt a jiných stavebních směsí a hmot.

Příklad 4

Koncentrát lepidolitové slídy $\text{KLi}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_6(\text{OH},\text{F})_4](\text{OH},\text{F})_2$, získaný z primární horniny flotací anebo za sucha elektroodvodivostní, nábojovou metodou byl podroben zahřátí v teplotním pásmu 500 až 800 °C po dobu několika minut (např. 10 až 40 minut) podle použitého tepelného agregátu (fluidní prášková pec, šachtová pec na kompakáty, rotační pec, pasová pec apod.) a stavu materiálu, ve kterém se kalcinace (zahřívání) provádí (kousky, granule, kompakát, granulát, prášek atd.). K urychlení reakce Li se směsí aditiv a snadnějšímu odchodu sloučenin fluóru se mohou přidávat k jemné lepidolitové slídě o zrnitosti cca až 1 mm přísady typu NaCl, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4 samostatně nebo v kombinaci apod. Vzniklý slinutý a povrchově natavený koncentrát lithné slídy typu lepidolitu se může rozpouštět v horké vodě s výluhem sloučenin Li nebo slabé kyseliny či louhu anebo se k němu přidávají aditiva typu vápence, sádrovce, CaCl_2 nebo magnezitu při teplotě 800 až 1000 °C (spečenco-loužencová metoda) nebo výrazně nad 1000 °C, např. 1400 °C nebo 1580 °C, kdy lithium vytéká v podobě chloridů alkalických kovů.

Příklad 5

Ruda spodumen $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ byla po nadrcení, jemném pomletí v zrnitostní frakci pod 0,1 mm prudce zahřívána po přidavku vhodného tavidla (směs $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$) v kontinuální fluidní peci se vzdušným ložem při teplotě 750 až 800 °C pod dobu asi 30 minut. Podobně je možné využít k zahřívání i průběžnou rotační nebo šachtovou pec zpracovávající však větší kousky nebo pevné, stlačené kompakty spoduménové horniny s tavidlem (např. Na_2SO_4 , odpadní kamenec apod.), která se v tepelném zařízení pohybuje malou rychlostí po dobu 30 až 60 minut. Tím se získá ve více amorfni, reaktivnější formě slinutý lithný produkt, ze kterého se získává loužením Li_2SO_4 . Na rozdíl od spečenco-loužencové metody není třeba spečenec rozpouštět v roztoku H_2SO_4 . Jiný postup úpravy spodumenu spočívá v tom, že se aluminosilikát zahřeje na teplotu nad 573 °C, kdy dochází k modifikační přeměně křemene, a ruda se stává křehčí a lépe upravitelná a použitelná v tomto aktivovaném stavu pro jemné mletí s aditivou typu vápence, sádrovce, magnezitu anebo v jejich kombinaci apod. s koncovou konverzí tavnou louženco-spečencovou metodou nebo těkacími postupy při vysoké teplotě kalcinace (cca 1250 až 1550 °C).

Příklad 6

Lithná hornina Krupka s lithnou slídou typu polyolithionitu $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ získaná za sucha v podobě koncentráту lithné slídy s obsahem lithia 1,3 % hmotn. se zvýšeným obsahem Rb a Cs zbavená těžkých minerálů fluóru (topaz, CaF_2) vzduchovým tříděním byla aktivována v zrnitostní frakci 0,1 až 2 mm navrženým technologickým postupem zahříváním při teplotě 500 až 800 °C po dobu asi 25 minut. Po vychladnutí slouží tato dehydratovaná forma Li-slídy, zbavená fluóru jako aktivní a lépe melitelný a defluorizovaný zdroj ve směsi s přídatnými aditivou (vápenec, sádrovec, CaCl_2 apod.) pro konverzi Li, Rb a Cs do rozpustné formy tavnými i těkacími postupy.

Příklad 7

Semikoncentrát lithné slídy cinvalditu získaný po 1. suché magnetické separaci ve frakci až 2 mm obsahující asi 0,7 až 1,0 % hmotn. Li nebo jemně nadrcený lepidolit ve frakci až 1 mm byl v kontinuální šachtové nebo rotační peci po provedené kompaktaci směsi Li-slídy a směsi magnezitu MgCO_3 a NaCl zahříván ve vzhledu na teplotu 500 až 800 °C po dobu asi 20 až 30 minut. Částečnou nebo úplnou dehydratací slíd došlo k převedení semikoncentráту Li-slídy do aktivní, slinuté formy, která se lépe mele a výhodněji zpracovává po jemném rozemletí pod cca 63 až 100 μm loužením nebo těkáním. Nerozpustný zbytek aluminosilikátů po loužení či vytěkání představuje pucolánově aktivní průmyslově využitelný metaaluminosilikát dobře reagující v jemném stavu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Příklad 8

Koncentráty nebo aktivované koncentráty lithných slíd (cinvaldit, polyolithionit, lepidolit, ale i muskovit a biotit s Li, atd.) byly smíchány v původní zrnitosti až 2 mm s jemným, plaveným kaolinem typu Sedlec Ia nebo lépe s kaolinem Velký Luh VLF se zvýšeným množstvím draselné muskovitické slídy s obsahem rubidia, lithia a cesia, ale také s příměsí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jako flokulantu a se zbytky Na_2CO_3 jako ztekucova, v dávce (70 % hmotn. kaolinu + 20 % hmotn. koncentráту Li-slídy + 10 % hmotn. MgCO_3) a kompaktovány tlakem na pevné částičky tvaru meruňkové pecky. Poté byly řízenou kalcinací zahřívány v kontinuální šachtové peci, resp. v rotační peci v teplotním pásmu 700 až 1000 °C po dobu 30 až 60 minut od přehřívání po výpal a chlazení. Byl získán nelepivý, kalcinovaný kompakát, který se dále ultra jemně namlel a vytřídil na zrnitostní frakci až 25 μm . Po loužení jemného prášku ve slabě kyselém nebo alkalickém nebo horkém vodním prostředí byl ve filtrátu získán koncentrát rozpuštěných sloučenin Li, Rb a Cs a nerozpustný zbytek po odvodnění v kalolise představuje výborný pucolán metakaolinového typu, který je však možné využít i v husté, nekalolisované suspenzi pucolánu. Navíc se takto získaný pucolán výhodně odbarvuje (naběluje), kdy chromatogenní prvky typu minerálů železa, titanu, manganu apod. přecházejí do výluhu a tím se metasilikát naběluje. To je výhodné pro jeho aplikace v průmyslu, například jako přísada do barev, spárovacích hmot, tmelů, omítek, štuků apod.

Příklad 9

5 Semikoncentrát nebo koncentrát v původní neaktivované anebo aktivované nebo defluorizované formě lithné slídy, včetně lepidolitu a lithné horniny spodumenu lze s výhodou využít jako tavicí složku umožňující snížení teploty kalcinace nebo nízkoenergetického zahřívání při získávání pucolánově
 10 aktivních metaaluminosilikátů, konkrétně metakaolinů (metakaolinitů), metajílů, metalupků, metabentonitů, metabřidlic apod. Například jemně nebo hrubě plavený kaolin nebo surový kaolin obsahující po předúpravě sloučeniny Li nebo odpadní kaolinitický, illitický nebo bentonitický jíl s
 15 přídatkem lithné slídy nebo spodumenu apod. v množství 1 až 70 % hmotn. po provedené kompaktaci zahřátý na teplotu asi 500 až 800 °C po dobu 10 až 40 minut poskytl výborný metasilikát (metakaolin) s pucolánovou aktivitou 1000 až 1200 mg Ca(OH)_2 /gram pucolánu srovnatelný s metakaolinem získaným kalcinací v šachtové peci při vyšší teplotě (cca 900 až 1050 °C). Přídavek lithných sloučenin působí při výrobě aluminometasilikátů jako účinné tavidlo příznivě snižující teplotu výpalu kaolinu, jílu,
 20 bentonitu, břidlice atd. Po výluhu kalcinovaných porézních granulí, granulátu či prášku metasilikátu se získají ve filtrátu sloučeniny Li, Rb, Cs a další důležité složky a nerozpustný zbytek je účinný pucolán. Výluh pórovitého produktu ve slabě kyselém roztoku, např. HCl může poskytnout pucolán s vyšší bělostí anebo bílé, měkké plnidlo.

20 Příklad 10

Směs koncentrátů lithných slíd cinvalditu a polyolithionitu byla v poměru 80 % hmotn. smíchána se směsí
 25 20 % hmotn. aditiv (10 % hmotn. NaCl + 10 % hmotn. Ca(OH)_2) a po vytvoření pevných tělísek podrobena zahřívání v rotační peci anebo bez kompaktace v původní zrnitosti až 2 mm v pasové, kontinuální peci na teplotu 600 až 800 °C po dobu asi 20 minut v žárovém pásmu. Pás v pasové peci byl
 30 před zahříváním opatřen ochranným grafitovým nátěrem proti lepení slinuté koncentráty Li-slídy. Po prudkém zchlazení horkého slinutého koncentráty ve studené vodě došlo k jeho rozpadnutí (s tvorbou mikrotrhlinek) a po následném jemném rozemletí pod cca 40 až 100 μm byly vylouženy sloučeniny Li, Rb, Cs s konečnou konverzí na obchodovatelný Li_2CO_3 . Podobně je možné vyloužit sloučeniny Li po ochlazení vzduchem a jemném rozemletí. Vedlejším produktem je aktivní metaluminosilikát s pucolánovou aktivitou.

Příklad 11

35 Koncentrát lithné slídy Cínovec (cinvaldit) s obsahem Li asi 1,2 % hmotn. a cinvalditu cca 65 až 70 % hmotn. byl smíchán v poměru 60 % hmotn. Li-slídy a 40 % hmotn. sádrovce a zahříván na teplotu 800 °C po dobu 30 až 40 minut. Po jemném rozemletí slinutého koncentráty byly sloučeniny Li vylouženy v horké vodě.

PATENTOVÉ NÁROKY

5 1. Způsob úpravy lithné suroviny, **vyznačující se tím**, že lithnou surovinou je primární aluminosilikátová hornina s obsahem lithia, sekundární lithná surovina z odkaliště po výrobě cínu a wolframu a semikoncentrát nebo koncentrát lithné slídy, která se podrobí zahřívání na teplotu 500 až 800 °C po dobu až 60 minut pro odstranění fluoru a dobrou melitelnost lithné suroviny, přičemž následně se podrobí další úpravě vybrané ze skupiny zahrnující tavení při teplotě 800 až 1700 °C bez aditiv nebo s aditivou typu CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s míchacím modulem Li-slída/směs aditiv až 70 % hmotn. Li-slídy : 30 % hmotn. směsi aditiv pro snížení emisí CO_2 a
10 loužení, přičemž hlavním produktem jsou rozpustné nebo těkatelné sole Li a vedlejším produktem je nerozpuštěný pucolánově aktivní metaaluminosilikát.

2. Způsob úpravy podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zahřívání lithné suroviny na teplotu 500 až 800 °C je za působení tavidel vybraných ze skupiny zahrnující NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaHSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , NH_4Cl , NaCl , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ a $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$, za
15 vzniku slinutého lithného produktu, který je dále podroben přímému loužení.

3. Způsob úpravy podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že loužení se provádí v rozpouštědle vybraném ze skupiny zahrnující horkou vodu, kyselý nebo slabě kyselý roztok a alkalický roztok.