

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2025-144

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.:

C22B 26/12 (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

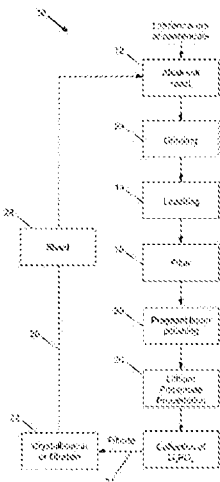
(22) Přihlášeno: 27.09.2023
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 04.10.2022
(32) Číslo prioritní přihlášky: 2022902883
(32) Země priority: AU
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 21.05.2025
(Věstník č. 21/2025)
(86) PCT číslo: PCT/CZ2023/000041
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 2024/074162

(71) Přihlašovatel:
GEOMET s.r.o., Dubí, Mstišov, CZ

(74) Zástupce:
JAKUB FRÖHLICH, Spálená 84/5, 110 00 Praha
1, Nové Město

(54) Název přihlášky vynálezu:
Metoda a systém úpravy lithiové rudy

(57) Anotace:
Způsob zpracování lithiových materiálů, jako je lithiová ruda nebo lithiový koncentrát, zahrnuje pražení (12) lithiového materiálu s jednou nebo více alkalickými solemi za účelem vzniku praženého lithiového materiálu a úpravu praženého lithiového materiálu loužicím roztokem za účelem vzniku výluhu (14) obsahujícího ve vodě rozpustné lithiové sloučeniny, a dále zahrnovat přidání zdroje fosforečnanů do výluhu (14) za účelem vysrážení (20) fosforečnanu lithného a odebrání pevného fosforečnanu lithného.



Metoda a systém úpravy lithiové rudy

Oblast techniky

5

Toto nyní zveřejnění se vztahuje k metodám a systémům pro těžbu lithia z litických materiálů hornin, jako je lithiová ruda.

Dosavadní stav techniky

10

Přechod od neobnovitelných zdrojů energie vedl k nárůstu využívání bateriových technologií pro ukládání elektřiny vyrobené z obnovitelných zdrojů, jako je solární a větrná energie. Baterie se nyní používají k napájení vozidel, domů a průmyslových objektů jako záložní i primární zdroje energie. Ačkoli lze pro tyto baterie využít několik bateriových technologií, největší komerční úspěch zaznamenaly baterie na bázi lithia, a to díky hustotě elektrické energie, kterou baterie na bázi lithia poskytují. Očekává se, že budoucí poptávka po lithiu pro lithium-iontové baterie bude převyšovat nabídku.

15

20

Původně byly hlavním zdrojem lithia solanky (solné pláně a jezera), ale poptávka po lithiu vedla k rychlému rozvoji těžby lithia z lithiových rud.

25

Pegmatitové rudy obsahující spodumen (LiAlSi_3Al) a petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) jsou v současnosti běžně používanými rudami při těžbě lithia. Ačkoli je výroba lithia z pegmatitových rud relativně nákladná ve srovnání s extrakcí ze solanek, umožňuje tento proces rychlejší výrobu chemických lithiových chemických sloučenin s vysokou účinností těžby a čistotou. Přestože je možné využívat pegmatitové rudy, poptávka po lithiu zůstává vysoká, což zvýšilo důraz na využívání „sekundárních“ lithiových rud, jako jsou rudy na bázi slidy, například lepidolitu ($(\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si}))_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$). Proces získávání lithia z těchto sekundárních rud je však složitější než u spodumenu a petalitových pegmatitových rud.

30

Má se za to, že pokud je v tomto dokumentu uveden odkaz na jakoukoli předchozí publikaci, tento odkaz nepředstavuje uznání, že tato publikace tvoří součást všeobecných znalostí v oboru v Austrálii nebo v jakékoli jiné zemi.

35

Podstata vynálezu

Jedno z provedení poskytuje metodu úpravy lithiových materiálů, jako je lithiová ruda nebo lithiový koncentrát, která zahrnuje:

40

- (i) pražení lithiových materiálů s jednou nebo více alkalickými solemi za účelem vzniku pražených lithiových materiálů;
- (ii) zpracování pražených lithiových materiálů loužicím roztokem za vzniku matečného roztoku obsahujícího ve vodě rozpustné druhy lithia;
- (iii) přidání zdroje fosforečnanů do matečného roztoku za účelem vysrážení fosforečnanu lithného; a
- (iv) získávání pevného fosforečnanu lithného.

45

Jedna nebo více alkalických solí může zahrnovat síran sodný, síran draselný, vápenec, vápno, sádro a/nebo dolomit. Metoda může dále zahrnovat rozemletí lithiových materiálů hornin před krokem (ii) za účelem zmenšení velikosti částic lithiových materiálů. Mletí může být provedeno po kroku (i). Pražení se smí provádět při teplotě v rozpětí od 750°C do asi 1,100°C. Krok (ii) může dále zahrnovat oddělení lithiových materiálů hornin od matečného roztoku.

50

Louhovacím roztokem může být voda. Vyluhovací roztok může obsahovat filtráty a promývací roztoky z kroků (iii) a/nebo (iv). Vyluhování může probíhat při teplotě od přibližně 40 °C do

55

přibližně 70 °C. Ve vodě rozpustné druhy lithia mohou zahrnovat síran lithný a/nebo hydroxid lithný.

Metoda může dále zahrnovat před krokem (iii) odstranění nelithiových materiálů z matečného roztoku srážením. Srážení nelithiových materiálů může být provedeno zvýšením pH vyluhovací kapaliny >9, jako je například $\geq 10,5$. Mezi nelithiové druhy mohou být zahrnuty přechodové kovy, hořčík a vápník. Vápník může být vysrážen přidávkou uhličitánů.

Krok (iv) může zahrnovat promývání pevného fosforečnanu lithného vodou, čímž vznikne filtrát po promytí vodou. Krok (iv) může zahrnovat promývání pevného fosforečnanu lithného promýváním kyselinou fosforečnou a vzniká tak filtrát po promytí kyselinou fosforečnou. Promývání pevného fosforečnanu lithného kyselinou fosforečnou může zahrnovat vytvoření suspenze pevného fosforečnanu lithného a přidání kyseliny fosforečné do suspenze, dokud pH suspenze není $<5,4$.

V jednom provedení může metoda dále zahrnovat: shromažďování filtrátu po promytí vodou a shromažďování filtrátu po promytí kyselinou fosforečnou za vzniku materiálového toku filtrátu; krystalizaci filtrátu tak, aby vznikla směs pevných solí; a použití směsi pevných solí v kroku (i).

Zdroj fosforečnanů může být přidán nejvýše v 10 % přebytku. Zdrojem fosforečnanů může být fosforečnan trisodný a kyselina fosforečná. Teplota matečného roztoku v kroku (iii) může být ≥ 90 °C. Po kroku (iii) může mít matečný roztok koncentraci lithia přibližně 120 mg/l. Po kroku (iii) může mít matečný roztok koncentraci lithia rovnou nebo vyšší než 120 mg/l.

Mezi druhy lithiových rud může patřit lepidolit, cinvaldit a/nebo jíly obsahující lithium. Mezi druhy lithiových rud může náležet spodumen.

Metoda může dále zahrnovat (v) rozpuštění pevného fosforečnanu lithného v kyselině sírové za účelem vytvoření roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné a následnou krystalizaci pevného síranu lithného z roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné za účelem vytvoření výluhu obsahujícího kyselinu fosforečnou. Kyselinu fosforečnou ve výluhu obsahujícím kyselinu fosforečnou je možné shromažďovat a použít v kroku (iii). Zachycená kyselina fosforečná se může sloučit s hydroxidem sodným a vytvořit fosforečnan trisodný. Pevný síran lithný může být krystalizován jako monohydrát síranu lithného zahřátím roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné na teplotu vyšší než 50 °C.

Metoda může dále zahrnovat rozpuštění pevného síranu lithného za účelem vytvoření roztoku síranu lithného a sloučení roztoku síranu lithného se zdrojem uhličitanu pro vysrážení uhličitanu lithného ze zbytkového roztoku. Metoda může dále zahrnovat kaustifikaci pevného síranu lithného rozpuštěním síranu lithného za vzniku kaustifikačního roztoku a přidáním hydroxidu sodného a následnou krystalizaci hydroxidu lithného, například ve formě monohydrátu hydroxidu lithného. V určitém provedení lze před přidáním zdroje uhličitanu nebo kaustifikací zvýšit pH uhličitánového roztoku nebo kaustifikačního roztoku alkalickým činidlem, aby se vysrážel fosforečnan lithný, a tím odstranil veškerý zbývajících fosforečnan, a poté vysrážený fosforečnan lithný shromáždit. alkalické činidlo se může přidávat do roztoku s rozpuštěným síranem lithným, dokud se nedosáhne hodnoty pH 11.

Jeden ze způsobů zpracování představuje metodu úpravy lithiových materiálů, jako je lithiová ruda nebo lithiový koncentrát, za účelem vytvoření uhličitanu lithného, která zahrnuje tyto činnosti:

- (i) pražení lithiových materiálů hornin s jednou nebo více alkalickými solemi za účelem vytvoření pražených lithiových materiálů;
- (ii) úprava pražených lithných materiálů louhovacím roztokem za vzniku matečného roztoku obsahujícího ve vodě rozpustné lithné sloučeniny
- (iii) přidání zdroje fosforečnanu do matečného roztoku, pro vysrážení fosforečnanu lithného;

- (iv) přeměna fosforečnanu lithného na ve vodě rozpustnou sůl lithia a následná krystalizace nebo srážení ve vodě rozpustné soli lithia za vzniku pevné ve vodě rozpustné soli lithia a filtrátu;
- (v) odstranění nečistot z pevné ve vodě rozpustné lithiové soli; a
- (vi) úprava přečištěné pevné ve vodě rozpustné soli lithia z bodu (v) karbonatací na pevnou formu uhličitanu lithného.

V jednom nebo ve více procesních způsobů je možno filtrát z kroku (iv) použít v kroku (iii) přinejmenším jako část zdroje fosforečnanu.

- 10 V jednom nebo více způsobech provedení může krok (ii) zahrnovat odstranění pevných látek z matečného roztoku tak, aby se vytvořil první filtrát. Tento filtrát může být upraven vápnem pro zvýšení pH matečného roztoku a vysrážení se nečistot ve formě hydroxidů kovů. Hodnota pH může být zvýšena nad 9. Mezi nečistoty ve formě hydroxidů kovů mohou patřit nečistoty na bázi Al, Mn, Fe a Mg. Z prvního filtrátu mohou být také odstraněny fluoridy přidáním kyseliny fosforečné
- 15 k vysrážení fluoridových sloučenin, jako je fluorapatit. Po vysrážení nečistot hydroxidů kovů a minerálů obsahujících fluoridy lze upravený první filtrát opět přefiltrovat, pro odstranění nerozpustného zbytku a tvorbu druhého filtrátu. K druhému filtrátu lze přidat zdroj uhličitanu, jako je uhličitan sodný, k vysrážení vápenných sloučenin, například kalcitu. Druhý filtrát se může opět přefiltrovat, k odstranění vysrážených sloučenin vápníku a tvorbě přečištěného matečného roztoku.
- 20 Přečištěný roztok lze poté použít v kroku (iii).

- V jednom provedení krok (ii) zahrnuje: filtraci matečného roztoku za vzniku prvního filtrátu; zvýšení pH prvního filtrátu za účelem vysrážení nečistot ve formě hydroxidů kovů; vysrážení sloučenin obsahujících fluoridy; filtraci prvního filtrátu za účelem odstranění vysrážených nečistot
- 25 ve formě hydroxidů kovů a sloučenin obsahujících fluoridy za vzniku druhého filtrátu; přidání zdroje uhličitanů do druhého filtrátu za účelem vysrážení sloučenin obsahujících vápník; a další filtrace druhého filtrátu za účelem odstranění vysrážených sloučenin obsahujících vápník za vzniku přečištěného roztoku.

- 30 Podle provedení může krok (iv) zahrnovat rozpuštění pevného fosforečnanu lithného v kyselině sírové za vzniku roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné a následné vysrážení pevného síranu lithného, například monohydrátu síranu lithného, z roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné za vzniku výluhu obsahujícího kyselinu fosforečnou. Výluh obsahující kyselinu fosforečnou může být upraven alkalickým hydroxidem za účelem přeměny kyseliny fosforečné na fosforečnan trisodný.
- 35

Provedení krok (v) zahrnuje rozpuštění pevné lithné soli za tvorby roztoku obsahujícího lithium a vysrážení kationtových a/nebo aniontových nečistot z roztoku obsahujícího lithium.

- 40 Krok (iii) může zahrnovat vytvoření filtrátu obsahujícího směsné soli, který lze přidat k pražení v kroku (i). Filtrát obsahující směsné soli může být upraven tak, aby se získaly směsné soli v pevné formě, například krystalizací. Filtrát vzniklý separací pevného uhličitanu lithného lze recyklovat zpět do kroku (iii). Filtrát vzniklý ze separace pevného uhličitanu lithného lze použít k vytvoření roztoku použitého během kroku (iii).

- 45 Krok (vi) může zahrnovat sloučení obohaceného roztoku přečištěné lithné soli a zdroje uhličitanu za účelem vysrážení uhličitanu lithného. Metoda může dále zahrnovat zahřívání obohaceného lithného roztoku pro podporu srážení uhličitanu lithného. Obohacený lithný roztok lze zahřát na teplotu > 60 °C. Přečištěnou solí lithia může být síran lithný. V jednom provedení mohou být kroky
- 50 (i)-(iii) provedeny podle výše uvedeného postupu.

Objasnění výkresů

5 Nyní budou příkladmo popsána provedení zveřejněného postupu s odkazem na přiložené neomezuující výkresy, na nichž:

Obrázek 1 je znázornění technologického schématu

10 Na obrázku 1a je znázorněno provedení kroku čištění před srážením fosforečnanu lithného.

Na obrázku 2 je znázorněno technologické schéma

Na obrázku 3 je znázorněno technologické schéma provozního postupu

15

Příklady uskutečnění vynálezu

20 Metoda nebo proces 10 úpravy lithiové rudy nebo koncentrátu je znázorněn na obrázku 1. Lithiová ruda nebo koncentrát může obsahovat spodumen, lepidolit, cinvaldit, jily obsahující lithium a/nebo jiné materiály obsahující lithium. Podle provedení je lithiovou rudou nebo koncentrátem sekundární lithiová ruda. Například variantou může být lithiová ruda, která není spodumenovou rudou.

25 Proces 10 zahrnuje kroky pražení 12, louhování 14, filtrace 16, srážení fosforečnanu lithného 18 a shromažďování fosforečnanu lithného 20. Každý z kroků 12, 14, 16, 18 a 20 bude nyní popsán podrobněji. Je třeba si uvědomit, že zde popsané kroky mohou být prováděny ve vlastním reaktoru, nádobě, nádrži nebo podobném zařízení, nebo mohou zahrnovat více reaktorů, nádob, nádrží nebo podobných zařízení, a že odkaz na kroky zpracování neomezuje poskytnutí informací na konkrétní reaktory, nádoby, nádrže nebo podobná zařízení.

30

Při pražení 12 se lithiová ruda praží s jednou nebo více alkalickými solemi tak, aby vznikla pražená ruda. Alkalické soli mohou obsahovat síran sodný, síran draselný, vápenec, vápno, sádro a/nebo dolomit. Sádrovec (síran vápenatý) a síran sodný mohou být hydráty nebo anhydrity. Konkrétní poměr alkalických solí závisí na podmínkách pražení a na skladbě nebo složení lithiové rudy nebo koncentrátu. Příklad provedení směsi alkalických solí je uveden v tabulce 1. V jednom provedení je celkový obsah vody ve směsi alkalických solí až 25 %. V jednom z příkladů je celkový obsah vody ve směsi alkalických solí 19 %. Zahnutí vody do směsi alkalických solí může pomoci zlepšit kontakt činidel s lithiovou rudou.

35

40 Tabulka 1: Složení směsi alkalických solí ve vztahu k lithiové rudě nebo koncentrátu (za sucha).

Složka	Poměr v rozmezí
Lithiová ruda nebo koncentrát (suchý)	1
Sádrovec CaSO_4 (jako dihydrát)	0 – 0,75
CaCO_3	0 – 0,2
Na_2SO_4 (anhydrit)	0 – 0,5
Celkový obsah vody	0 – 25 %

45 Alkalické soli lze kombinovat nebo mísit ve vhodném míchacím zařízení, aby byla zajištěna stejnorodost směsi. Lithiová ruda může být před mísením zkombinována s alkalickými solemi, aby se zajistila stejnorodost směsi lithiové rudy a alkalických solí. Směs lithiové rudy a alkalických

solí může být před pražením peletována nebo aglomerována, aby se snížil vliv jemných částic v peci a snížily se ztráty způsobené prašností.

Směs alkalických solí lze přidávat jako čerstvá a/nebo suchá činidla nebo recyklovat z technologických procesů při výrobě obsahujících směs alkalických solí. V jednom provedení je směs alkalických solí vytvořena z čerstvých a/nebo suchých činidel a/nebo směsných alkalických solí recyklovaných z jednoho nebo více kroků technologického procesu 10. Například po separaci fosforečnanu lithného 20 lze filtrát vzniklý při separaci fosforečnanu lithného během krystalizace nebo filtrace 22 vykrystalizovat nebo přefiltrovat (tj. přečistit) na alkalické soli přítomné ve filtrátu a tento filtrát lze přidat během kroku pražení 12. Všimněte si, že krystalizace nebo filtrace 22 není vyžadována ve všech provedených variantách.

V jednom provedení mají suchá činidla použitá ve směsi alkalických solí velikost částic menší než velikost částic lithiové rudy. Taková relativní velikost částic může pomoci umožnit vhodný kontakt a následnou reakci během pražení 12. Před pražením 12 je v jednom provedení lithiová ruda rozemleta na P100 <250 µm. V jednom provedení je lithiová ruda před pražením 12 rozemleta na P100 <90 µm. Je třeba si uvědomit, že hodnota P100 se bude lišit v závislosti na vlastnostech lithiové rudy, na chování částic zdrojové rudy při rozduřování a na metodě zpracování pro toto rozduřování a zušlechťování a na povaze chemické reakce vyvolané působením tepla v peci za přítomnosti pražicích činidel.

Pražení 12 může probíhat při teplotě od přibližně 750 °C do přibližně 1100 °C. U jednoho provedení se pražení provádí při teplotě mezi 875 a 975 °C. Pražení se může provádět po dobu od přibližně 30 minut do přibližně 180 minut. Pražení může trvat od přibližně 30 minut do přibližně 150 minut. Pražení může trvat přibližně 30 až 120 minut. Jedna z variant pražení směsi lithia a slidy při teplotě přibližně 875 °C po dobu 1 hodiny umožnila extrahovat více než 92 % lithia během loužení 14.

V jednom z možných provedení zahrnuje výrobní postup 10 krok mletí 24 po pražení 12, aby se zmenšila velikost částic pražené rudy. Praženou rudu lze rozemlít, aby se zvýšil kontakt částic během loužení 14 a zvýšila se tak extrakce lithia. V jednom provedení je pražená ruda rozemleta na P100 200 µm. Rozpadavá povaha pražené rudy však může umožnit přímé loužení bez mletí. V souladu s tím není mletí 24 po pražení 12 ve všech provedeních nutné.

Po pražení 12 a případně mletí 24, je-li to nutné, se pražená ruda louží 14 loužicím roztokem za vzniku výluhu, například matečného roztoku (PLS) obsahujícího ve vodě rozpustné lithium. V jednom provedení je loužicím roztokem zbytkový filtrační a promývací roztok. V jednom provedení je lithium vyloučeno do výluhu jako hydroxid lithný a/nebo síran lithný. Jinak řečeno, výluh může být obohacen síranem lithným a/nebo hydroxidem lithným. V určitém provedení má výluh po vyluhování 14 koncentraci lithiových iontů v rozmezí přibližně 1000 ppm až 12000 ppm. V jednom provedení má výluh po vyluhování 14 koncentraci lithiových iontů v rozmezí přibližně 1000 ppm až 10000 ppm. V jednom provedení má výluh po vyluhování 14 koncentraci lithiových iontů, která se pohybuje v rozmezí přibližně 1000 ppm až 7000 ppm. V jednom provedení má výluh po vyluhování 14 koncentraci lithiových iontů v rozmezí přibližně 1000 ppm až 5000 ppm. V jednom provedení má výluh po vyluhování 14 koncentraci lithiových iontů v rozmezí přibližně 2000 ppm až 4000 ppm. V jednom provedení má výluh po vyluhování 14 koncentraci lithiových iontů v rozmezí přibližně 3000 ppm až 4000 ppm. V jednom provedení má výluh po vyluhování 14 koncentraci lithiových iontů přibližně 4000 ppm.

Vyluhování 14 může zahrnovat jeden nebo více stupňů promývání. V jednom z možných provedení je vyluhování 14 prováděno při teplotě od přibližně 40 °C do přibližně 70 °C. Podle provedení se loužení 14 provádí při obsahu pevných látek v rozmezí od 30 % hmotnosti do 50 % hmotnosti. V jednom provedení se loužení 14 provádí při obsahu pevných látek v rozmezí od 40 % hmotnosti do 50 % hmotnosti. V jednom provedení se loužení 14 provádí při obsahu pevných látek přibližně

45 % hmotnosti. Výhodou použití vyššího obsahu pevných látek při loužení 14 a následném promývání je, že může zvýšit obsah lithia.

- Matečný roztok vzniklý loužením 14 se odfiltruje 16, např. za účelem odstranění pevného zbytku.
- 5 Filtrace 16 může zahrnovat odstranění nelithiových materiálů z matečného roztoku, například srážením, během filtrace 16. V jednom provedení se srážení provádí zvýšením pH matečného roztoku $\geq 10,5$ před filtrací 16. Mezi nelithiové druhy mohou patřit přechodové kovy, hořčík a vápník. Fluor lze odstranit přidáním kyseliny fosforečné.
- 10 Vápník se může vysrážet přidávkou uhličitánů. Tímto způsobem filtrace 16 funguje tak, že odstraňuje nečistoty z matečného roztoku a může zahrnovat několik filtračních kroků.

- Filtrace 16 může zahrnovat přečištění matečného roztoku). Na obrázku 1 je obecně znázorněn proces přečištění matečného roztoku 30, který je podrobněji popsán s odkazem na obrázek 1a. Po filtraci v kroku 16 lze odstranit další pevné látky tak, aby vznikl první filtrát, který může obsahovat
- 15 nečistoty, jako jsou nelithiové druhy včetně ve vodě rozpustných forem Al, Mn, Fe a Mg. Nečistoty v prvním filtrovaném filtrátu se vysráží v kroku 32 zvýšením pH prvního filtrátu na hodnotu $>9,0$, jako například $\geq 10,5$ za vzniku nerozpustných hydroxidů kovů (tj. sráženin). V jednom provedení se pH prvního filtrátu zvýší přidáním vápna. V kroku 32 lze také přidat kyselinu fosforečnou, aby se z roztoku odstranil fluor nebo látky obsahující fluoridy, např. vysrážením fluorapatitu. Množství
- 20 kyseliny fosforečné přidané k odstranění fluoru je takové, aby se zabránilo vysrážení fosforečnanu lithného a/nebo rozpouštění nerozpustných hydroxidů kovů. První filtrátu se pak v kroku 34 dále filtruje, aby se odstranil zbytek a sráženiny a vytvořil se druhý filtrát. Pokud se ke zvýšení pH prvního filtrátu použije vápno, obsahuje druhý filtrát vápník nebo vápník obsahující látky. V takových případech lze v kroku 36 přidat do druhého filtrátu zdroj uhličitanu, jako je uhličitán
- 25 sodný, aby se odstranil vápník, např. tvorbou kalcitu. Vysrážený vápník se pak v kroku 38 přefiltruje a vytvoří se přečištěný matečný roztok. přečištěný matečný roztok se pak použije při srážení fosforečnanu lithného v kroku 18, jak je podrobněji popsáno níže.

- V určitém provedení se výluh z filtrace 16 vrací zpět a používá se při loužení 14 a jako promývací
- 30 voda při separaci pevné látky a kapaliny k odstranění vzniklé uvolněné louhovací kapaliny a ke shromažďování matečného roztoku obohaceného síranem lithným. Když se výluh z filtrace 16 recykluje zpět a použije při loužení 14, může se smístit s vodou nebo se může použít přímo. Například výluh z filtrace 16 lze použít přímo v promývacím kroku.

- 35 Po filtraci 16, a pokud se provádí přečišťovací krok 30, se přidá zdroj fosforečnanu do matečného roztoku nebo do přečištěného výluhového roztoku, pokud se provádí přečišťovací proces 30, aby se vysrážel fosforečnan lithný 18, tj. pevný fosforečnan lithný. Přídavek zdroje fosforečnanů způsobuje přeměnu ve vodě rozpustných forem lithia, jako je síran lithný a hydroxid lithný, na fosforečnan lithný. V jednom provedení zdroj fosforečnanů zahrnuje jeden nebo více fosforečnanů
- 40 trisodných, alkalických fosforečných solí a kyseliny fosforečné. V jednom provedení se zdroj fosforečnanů přidává ve stejném stechiometrickém množství vzhledem k obsahu lithia v matečném roztoku. V jiném provedení se zdroj fosforečnanů přidává v přebytku vzhledem k obsahu lithia matečném roztoku. Přídavek fosforečnanů v přebytku může přispět k maximálnímu vysrážení iontů lithia z matečného roztoku. V jednom provedení se zdroj fosforečnanů přidává v stechiometrickém
- 45 přebytku nejméně 1,02 % obsahu lithia v obohaceném výluhovém roztoku. V jednom provedení se zdroj fosforečnanů přidává v množství od 1 % stechiometrického přebytku do 10 % stechiometrického přebytku obsahu lithia v matečném roztoku. V jednom provedení se zdroj fosforečnanů přidává v množství od 1 % stechiometrického přebytku do 5 % stechiometrického přebytku obsahu lithia v matečném roztoku. V jednom provedení se zdroj fosforečnanů přidává v
- 50 množství od 2 % stechiometrického přebytku do 5 % stechiometrického přebytku obsahu lithia v matečném roztoku. V jednom provedení se zdroj fosfátu přidává v množství od 2 % stechiometrického přebytku do 3 % stechiometrického přebytku obsahu lithia v matečném roztoku. V jednom provedení se zdroj fosforečnanů přidává v množství 2,5 % stechiometrického přebytku obsahu lithia v matečném roztoku.

55

Ke srážení fosforečnanu lithného 18 může docházet při teplotě okolí, např. $\sim 25^{\circ}\text{C}$. V určitém provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při zvýšené teplotě, např. $>35^{\circ}\text{C}$. V určitém provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 40°C . V určitém provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 45°C . V určitém provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 50°C . V jednom provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 55°C . V jednom provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 60°C . V jednom provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 65°C . V určitém provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 70°C .

V jednom provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 75°C . V jednom provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 80°C . V jednom provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 85°C . V určitém provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě nad 90°C . V jednom provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě pohybující se v rozmezí od 60°C do $\geq 90^{\circ}\text{C}$. V jednom z možných provedení dochází ke srážení fosforečnanu lithného 18 při teplotě varu nebo nižší než je teplota varu matečného roztoku.

Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt matečného roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 10 minut. Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt matečného roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 15 minut. Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt matečného roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 20 minut. Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt matečného roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 25 minut. Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt obohaceného výluhového roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 30 minut. Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt matečného roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 40 minut. Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt matečného roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 50 minut. Srážení fosforečnanu lithného 18 může zahrnovat kontakt matečného roztoku se zdrojem fosforečnanu po dobu 60 minut. V závislosti na vlastnostech lithiové rudy a složení a koncentraci matečného roztoku může dojít ke kolísání v rozsahu doby kontaktu.

Po vysrážení fosforečnanu lithného může mít matečný roztok koncentraci lithia až 120 mg/l (120 ppm). Tímto způsobem může srážení fosforečnanu lithného 18 vést k výtěžnosti $> 90\%$ lithia v matečném roztoku. V určitém provedení je výtěžnost lithia $> 95\%$. V určitém provedení se výtěžnost lithia pohybuje od 95% do 98% .

Jakmile se fosforečnan lithný vysráží, separuje se v kroku 20. Fosforečnan lithný lze separovat filtrací. Odfiltrovaný fosforečnan lithný lze promýt. Fosforečnan lithný se může promývat vodou. Promývání lze dosáhnout tak, že se vytvoří suspenze fosforečnanu lithného.

V jednom provedení se filtrovaný (tj. pevný) fosforečnan lithný dvakrát promyje vodou v poměru [voda]: $[\text{Li}_3\text{PO}_4]$ 1:1. Promývání lze provádět při zvýšených teplotách, např. 40°C . V jednom provedení se promývání provádí při 60°C . Do vody použité k promývání fosforečnanu lithného lze přidat přísady (aditiva). Do suspenze vody a kyseliny fosforečné lze například přidávat kyselinu fosforečnou, dokud pH suspenze není $<5,4$. Fosforečnan lithný shromážděný v kroku 20 lze přechistit na fosforečnan lithný v bateriové čistotě. Případně může krok separace fosforečnanu lithného 20 zahrnovat krok čištění, kterým se surový fosforečnan lithný upraví na fosforečnan lithný v bateriové čistotě.

V jednom provedení se filtrát 21 z filtrovaného fosforečnanu lithného separuje a recykluje. Například, jak je znázorněno na obrázku 1, může být filtrát 21 podroben krystalizaci a/nebo filtraci v kroku 22. Produkty krystalizace a/nebo filtrace 22 lze považovat za sekundární materiálový tok alkalických solí. Sekundární tok alkalických solí může obsahovat síran sodný, síran draselný a síran rubidný. V provedení znázorněném na obrázku 1 se produkty krystalizace a/nebo filtrace 22 recyklují zpět do pražení 12 prostřednictvím recyklačního toku 26, aby nahradily síran sodný

použitý při pražení. V určitém provedení se část recyklačního toku 26 v kroku 28 vypustí jako odluh, aby se odstranilo nebo snížilo množství recyklačního toku 26 dodávaného zpět do pražení alkalických solí 12. Odluh 28 může být prováděn v předem stanoveném cyklu. Jakmile je například filtrát 21 recyklován v předem stanoveném počtu vícekrát, je část nebo celý recyklovaný tok 26 vypuštěn ze systému 10. Jiným příkladem je, že poté, co předem stanovený objem filtrátu projde krystalizačním nebo filtračním krokem 22, je část nebo celý recyklační tok 26 vypuštěn ze systému 10. Množství vypouštěného odluhu je obvykle doplněno přidáním nových činidel během alkalického pražení 12, loužení 14 a/nebo srážení fosforečnanu lithného 18. Množství odluhu může záviset na obsahu rubidia v recyklačním toku. Rubidium se může získávat pro další komerční využití.

Výhodou srážení fosforečnanu lithného je, že srážení lze provádět bez nutnosti zakoncentrování, jako je třeba odpařováním.

Odstranění nutnosti zakoncentrování může přispět ke omezení složitosti a potřebných energetických vstupů při získávání lithia z lithiové rudy. Jak je podrobněji popsáno níže, fosforečnan lithný je také užitečnou formou lithia, kterou lze použít k vytvoření běžněji obchodovaných forem lithia, jako je uhličitán lithný a hydroxid lithný.

Použití zdroje fosfátu pro tvorbu sraženiny lithia může zjednodušit získávání lithia ze sekundárních lithiových rud.

Nyní popíšeme metodu nebo postup 100 úpravy lithiové rudy nebo koncentráту za účelem vytvoření uhličitanu lithného s odkazem na obrázek 2. Postup 100 vytváří uhličitán lithný za použití meziprojektu fosforečnanu lithného.

Postup 100 využívá postup 10 k získání fosforečnanu lithného. Proces 100 začíná lithiovou rudou, která se podrobí pražení alkalickými solemi 12, loužení 14, filtraci 16, srážení fosforečnanu lithného 18, separaci fosforečnanu lithného 20 a případně krystalizaci nebo filtraci filtrátu 22 z postupu 10, jak je popsáno výše, k tvorbě fosforečnanu lithného.

Fosforečnan lithný se následně rozpustí a krystalizuje 110. Rozpouštění se obvykle dosahuje pomocí kyseliny. V jednom provedení se k rozpouštění fosforečnanu lithného použije kyselina sírová a vytvoří se roztok síranu lithného a kyseliny fosforečné.

Fosforečnan lithný může být před rozpouštěním převeden do suspenze rozmícháním. V jednom provedení je fosforečnan lithný rozmíchán ve vodě až do 30 hmotnostních% sušiny. V jednom provedení je fosforečnan lithný rozmíchán ve vodě až do 20 % hm. sušiny. V jednom provedení je fosforečnan lithný rozmíchán ve vodě v množství 5 nebo více hmotnostních% sušiny. V jednom provedení je fosforečnan lithný rozmíchán ve vodě s obsahem 10 nebo více hm.% sušiny. V jednom z provedení je fosforečnan lithný rozmíchán ve vodě při 15 nebo více hm. % sušiny. V jednom provedení je fosforečnan lithný rozmíchán ve vodě v množství 10 až 20 % hmotnosti sušiny.

V jednom provedení se do suspenze fosforečnanu lithného přidává kyselina sírová, dokud se veškerý fosforečnan lithný nerozpustí. Koncentrace kyseliny sírové může být 98 %. V jednom provedení se kyselina sírová přidává tak dlouho, dokud není poměr síranu alespoň stechiometrický k obsahu lithia. V jednom provedení se kyselina sírová přidává, dokud obsah síranů není vyšší než obsah lithia. Přídavek kyseliny sírové v přebytku může pomoci zajistit úplnou přeměnu fosforečnanu lithného na síran lithný. Kyselinu sírovou lze přidávat, dokud obsah síranů nepřevyšuje obsah lithia o 1 %. Kyselina sírová se může přidávat, dokud obsah síranů nepřevyšuje obsah lithia o 2 %. Kyselina sírová se může přidávat, dokud obsah síranů nepřevyšuje obsah lithia o 3 %. Kyselina sírová se může přidávat, dokud obsah síranů nepřevyšuje obsah lithia o 4 %. Kyselina sírová se může přidávat, dokud obsah síranů nepřevyšuje obsah lithia o 5 %.

- Jakmile je fosforečnan lithný rozpuštěn tak, že se vytvoří ve vodě rozpustná lithná sůl, dochází potom k tomu, že tato ve vodě rozpustná lithná sůl krystalizuje nebo se vysráží. V případech, kdy se k rozpouštění fosforečnanu lithného použije kyselina sírová, může dojít ke krystalizaci síranu lithného. V jednom provedení se síran lithný krystalizuje z roztoku odpařením. Například voda se může z roztoku odpařovat, dokud se neodpaří přibližně 90 % vody, čímž zůstane vykrystalizovaný síran lithný. Množství odpařené vody v % může záviset na koncentraci složek v roztoku. V jednom provedení se roztok odpařuje, dokud se neodpaří 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % nebo > 90 % vody. Odpařování lze provádět při atmosférických tlacích.
- Odpařování lze provádět při atmosférických tlacích. Odpařování však může probíhat i za sníženého tlaku, například za účelem urychlení odpařování nebo snížení teploty potřebné k odpařování. Síran lithný vzniklý krystalizací může být ve formě monohydrátu síranu lithného ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). K zahájení krystalizace síranu lithného může být použito očkování.
- Odpaření roztoku za účelem krystalizace síranu lithného lze dosáhnout zahřátím roztoku. V jednom provedení se kapalina zahřívá na teplotu vyšší než 40 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom případě se kapalina zahřeje na teplotu vyšší než 50 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom případě se kapalina zahřeje na teplotu vyšší než 60 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom případě se kapalina zahřívá na teplotu vyšší než 70 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom případě se kapalina zahřívá na teplotu vyšší než 80 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom případě se kapalina zahřívá na teplotu vyšší než 90 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom případě se kapalina zahřívá na teplotu přibližně 100 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom provedení se kapalina zahřívá při teplotě od 50 °C do 100 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom provedení se kapalina zahřívá při teplotě od 60 °C do 100 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom provedení se kapalina zahřívá při teplotě od 70 °C do 100 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom případě se kapalina zahřívá při teplotě 80 °C až 100 °C, aby vykrystalizoval síran lithný. V jednom provedení se kapalina zahřívá při teplotě od 90 °C do 100 °C, aby vykrystalizoval síran lithný.
- Jakmile se fosforečnan lithný rozpustí, vznikne ve vodě rozpustná lithná sůl a následně vykrystalizuje, je pevná lithná sůl odfiltrována z výluhu na filtraci 112, kde vznikne tok filtrátu 122. Pokud se k rozpouštění fosforečnanu lithného při krystalizaci 110 používá kyselina, obsahuje filtrační tok 122 kyselinu fosforečnou. Veškerá kyselina fosforečná přítomná v toku filtrátu 122 může být recyklována zpět do srážení fosforečnanu lithného v kroku 18. V provedení znázorněném na obrázku 2 prochází tok filtrátu 122 regenerací fosfátů 118. V jednom provedení zahrnuje regenerace fosfátů 118 přidání hydroxidu sodného ke kyselině fosforečné za účelem vytvoření fosforečnanu trisodného. Regenerační tok, který obsahuje fosforečnan trisodný, je znázorněn jako regenerační tok 124, který se přivádí přímo do srážení fosforečnanu lithného 18. Regenerace fosfátů 118 není nutná ve všech provedeních. Například kyselina fosforečná z toku filtrátu 122 může být přidána přímo do srážení fosforečnanu lithného 18, přičemž hydroxid sodný se přidá do srážení fosforečnanu lithného 18, aby se v případě potřeby vytvořil fosforečnan trisodný a usnadnilo se srážení fosforečnanu lithného.
- V jednom provedení se produkt síranu lithného odebraný při filtraci 112 promyje v nasyceném roztoku síranu lithného, aby se odstranil vnesený fosfát a další nečistoty. Například promývání a filtrace se provádí dvakrát při poměru [pevné látky]: [kapalina] 1:1 a teplotě okolí.
- Recyklace jakékoli kyseliny fosforečné přítomné ve filtrátu z filtrace 112 může pomoci snížit potřebné vstupní množství fosforečnanů požadovaných k vytvoření fosforečnanu lithného.
- Po filtraci 112 lze v případě potřeby odstranit nečistoty v uzlu odstraňování nečistot 114, aby vznikla přečištěná lithiová sůl. Odstranění nečistot 114 pomáhá dočistit a odstranit veškeré zbytky fosforečnanů a jiných nečistot v síranu lithném po filtraci 112. V jednom provedení se krystalizovaný síran lithný rozpustí ve vodě a pH se upraví na 12, aby se vysrážel a odstranily se veškeré nečistoty. Například jakékoli

fosforečnany přítomné v krystalizovaném síranu lithném se mohou vysrážet jako fosforečnan lithný po úpravě pH do zásadité oblasti. Podobně může odstranění nečistot 114 zahrnovat vysrážení kationtových a/nebo aniontových nečistot. Veškeré sraženiny nebo pevné látky vzniklé při
 5 odstraňování nečistot 114 lze odfiltrovat. V určitém provedení je jakýkoli zdroj fosfátu oddělený během odstraňování nečistot 114 recyklován zpět do srážení fosforečnanu lithného 18 (není zobrazeno).

Odfiltrovaný zbytek z odstraňování nečistot 114 může obsahovat vysoký obsah lithia, např. 18 % hmotnosti lithia (Li). Všimněte si, že odstranění nečistot 114 není nutné ve všech provedeních, například pokud je lithiová ruda vysoce kvalitní a/nebo pevné látky zachycené při filtraci 112 mají
 10 dostatečnou čistotu.

Po provedení filtrace 112 nebo, je-li to nutné, po odstranění nečistot 114 se zdroj lithného výluhu
 15 podrobí karbonataci 116. Karbonataci 116 lze dosáhnout pomocí lithné soli ve formě roztoku obsahujícího lithium, například roztoku bohatého na lithium, a následným přidáním zdroje uhličitanu nebo uhličitanové soli. Uhličitanovou solí může být uhličitan sodný. Zdroj uhličitanu může být dávkován v koncentraci nejméně 100 g/l. Zdroj uhličitanu může být dávkován v množství nejméně 150 g/l. Zdroj uhličitanu může být dávkován v množství nejméně 200 g/l. Zdroj uhličitanů
 20 může být dávkován v množství nejméně alespoň 250 g/l. Zdroj uhličitanů může být dávkován v množství nejméně 300 g/l. Zdroj uhličitanu může být dávkován v množství přibližně 100 g/l až 400 g/l. Zdroj uhličitanů může být dávkován v množství přibližně 200 g/l až 400 g/l. Zdroj uhličitanů může být dávkován v množství přibližně 250 g/l až 350 g/l. Zdroj uhličitanu může být dávkován v množství přibližně 275 g/l až 325 g/l. Zdroj uhličitanů může být dávkován v množství
 25 přibližně 300 g/l.

Karbonatace 116 může zahrnovat zahřívání roztoku lithiové soli a zdroje uhličitanu k podpoře srážení uhličitanu lithného. Karbonatace může probíhat při teplotě vyšší než přibližně 50 °C. Karbonataci lze provádět při teplotě nad přibližně 60 °C. Karbonatace může probíhat při teplotě
 30 nad přibližně 70 °C. Karbonataci lze provádět při teplotě vyšší než přibližně 80 °C. Karbonatace může probíhat při teplotě přibližně 90 °C. Karbonizace může probíhat při teplotě od přibližně 50 °C do přibližně 100 °C. Karbonataci lze provádět při teplotě od přibližně 60 °C do přibližně 100 °C. Karbonataci může probíhat při teplotě v rozmezí přibližně 70 °C až 100 °C. Karbonataci lze provádět při teplotě v rozmezí přibližně 80 °C až 100 °C. Karbonatace 116 probíhá při alkalickém
 35 pH. V určitém provedení je pH během Karbonatacece >9. V jednom provedení je pH během karbonatace >10. V jednom provedení je pH během karbonizace >11. V jednom provedení se pH během karbonatace pohybuje v rozmezí 10 - 12. V jednom provedení je pH během karbonatace přibližně 11.

Po karbonataci 116 se v kroku 120 separuje uhličitan lithný. Separace uhličitanu lithného v kroku
 40 120 může zahrnovat promývání uhličitanu lithného. Uhličitan lithný může být promyt karbonatačním roztokem. Uhličitan lithný může být promyt vodou. Uhličitan lithný může být promýván v poměru [pevná látka]: [kapalina] 1:2 - 1:1. Uhličitan lithný může být promýván v poměru [pevná látka]: [kapalina] 1:1,75 - 1:1. Uhličitan lithný může být promýván v poměru
 45 [pevná látka]: [kapalina] 1:5 - 1:1. Uhličitan lithný může být promýván v poměru [pevná látka]: [kapalina] 1:1,25 - 1:1. Uhličitan lithný vytvořený při postupu 100 může být surový. Surový uhličitan lithný může být čištěn tak, aby vznikl uhličitan lithný v bateriové čistotě.

Tok karbonatačního filtrátu 126 z promývání uhličitanu lithného během sběru uhličitanu lithného
 50 v kroku 120 lze částečně nebo zcela recyklovat zpět do srážení fosforečnanu lithného 18, aby se zachytilo veškeré přítomné lithium rozpustné ve vodě. Vracení toku karbonatačního filtrátu 126 zpět do srážení fosforečnanu lithného 18 pomáhá zlepšit výtěžnost lithia z procesu 100. V určitém provedení může být tok karbonatačního filtrátu 126 recyklován do srážení fosforečnanu lithného 18, aby došlo k odstranění uhličitanů. V určitém provedení se úpravy toku karbonatačního filtrátu
 55 provádějí snížením pH toku karbonatačního filtrátu 126 na 3 kyselinou, jako je kyselina sírová,

aby se uhličitán odvedl jako plyn CO_2 , a poté se pH toku karbonatačního filtrátu 126 zvýší zdrojem alkálií, jako je NaOH, na vysoké pH (např. > 9), než se vrátí do srážení fosforečnanů 18.

- 5 V jednom provedení se uhličitán lithný získaný v kroku 120 podrobí vápnění za účelem vytvoření hydroxidu lithného.

10 Namísto karbonatace 116 za účelem tvorby uhličitánu lithného lze síran lithný z filtrace 112 nebo případně z odstraňování nečistot 114 kaustifikovat, například hydroxidem sodným, za účelem získání hydroxidu lithného.

Kaustifikace by nahradila karbonataci 116 a může být provedena známými metodami.

Příklady

- 15 Vzorové provedení metody zpracování lithiové rudy za účelem vytvoření uhličitánu lithného bude nyní popsáno s odkazem na vyobrazení 3 a postup 200. Postup 200 zahrnuje kroky z postupu 100, kde jsou pro popis stejných nebo podobných kroků použita stejná referenční čísla.

- 20 Lithiová ruda, jako je cinvaldit, se smíchá se sádrovcem, vápencem (kalcitem), síranem sodným a vodou podle poměrů a pořadí uvedených v tabulce 2 a praží se při teplotě od $875\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $975\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 - 60 minut v kroku pražení 12. Po pražení 12 se pražená ruda v případě potřeby rozemele na hodnotu P100 200 μm v závislosti na vlastnostech pražené rudy.

- 25 Tabulka 2: Složení směsi alkalických solí ve vztahu k lithiové rudě.

Složka a pořadí přidávání	Poměr v rozmezí
Lithiová ruda nebo koncentrát (suchý)	1
Sádrovec CaSO_4 (jako dihydrát)	0.5
CaCO_3	0.102
Na_2SO_4 (anhydrit)	0.23
Celkový obsah vody	19 %

- 30 Pražená ruda se pak v kroku 14 louží vodou při teplotě od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby se z pražené rudy extrahoval síran lithný a hydroxid lithný. Matečný roztok se poté odfiltruje, má obsah sušiny přibližně 44 % a odfiltruje se a promyje vodou 208. Po

promytí se zbytek 210 z postupu 200 vyřadí. Filtrát z filtrace 16 se poté podrobí dočištění (např. dočišťovací proces 30) pomocí:

- 35 i. odstranění pevných látek z loužení 14 za účelem vytvoření prvního filtrátu;
 ii. úpravy prvního filtrátu vápnem za účelem zvýšení pH, aby se z roztoku odstranily kovové nečistoty (např. Al, Mn, Fe Mg) tím, že se vytvoří nerozpustné hydroxidy kovů, a následně se přidá kyselina fosforečná (2 g/l), aby se srážením fluorapatitu odstranil veškerý fluor;
 40 iii. filtrování za účelem odstranění zbytků a vytvoření druhého filtrátu;
 iv. přidání uhličitánu sodného do druhého filtrátu za účelem odstranění vápníku vysrážením vápníku (kalcitu);
 v. následnou filtraci po použití uhličitánu sodného za účelem odstranění zbytků a tvorbě přečištěného matečného roztoku.

- 45 K výluhu z filtrace 16 při přeměně fosforečnanů 18 (tj. srážení fosforečnanu lithného) se poté přidá fosforečnan trisodný (a/nebo jiné alkalické fosforečnanové soli a/nebo kyselina fosforečná) a

vzniklý roztok se zahřeje na teplotu $\geq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby se vysrážel fosforečnan lithný, který se poté oddělí a dvakrát promyje vodou v poměru [pevná látka]: [voda] 1:1 při teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 60 minut. Po vysrážení fosforečnanu lithného klesne obsah lithia v roztoku z přibližně 4000 mg/l na přibližně 120 mg/l.

5

Fosforečnan lithný z kroku 18 se odfiltruje na filtraci 212. Filtrát včetně promývacích roztoků z filtrace 212 se shromáždí a krystalizuje v kroku 22 přičemž se vytvoří směs pevných solí, která obsahuje síran sodný, síran draselný a síran rubidný. Tato směs pevných solí se poté recykluje recyklačním tokem 26 zpět do alkalického pražení 12. Poměr složek použitých v tabulce 2 pro pražení lze upravit v závislosti na složení směsi pevných solí.

10

Oddělený fosforečnan lithný se převede do vodné suspenze s obsahem pevných částic 10 - 20 %.

15

Poté se do lithium-fosforečnanové suspenze přidá kyselina sírová (98 %), aby se provedlo kyselé rozpouštění a krystalizace 110, dokud není obsah síranu ve stechiometrickém poměru s obsahem lithia plus 2 % přebytek, aby se zajistila úplná přeměna fosforečnanu lithného na síran lithný. Potom se odpařuje voda při teplotě od $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, obvykle však blíže $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, dokud se neodpaří přibližně 90 % vody, aby v krystalizačním kroku 214 vykrytalizoval síran lithný, obvykle ve formě monohydrátu síranu. Vykrytalizovaný síran lithný se poté filtruje při filtraci 112 a promývá nasyceným síranem lithným. Tok filtrátu 122 z filtrace 112 obsahuje kyselinu fosforečnou a následně postupuje do regenerace fosforečnanů 118, kde se přidává hydroxid sodný, aby se regeneroval fosforečnan trisodný, který poté postupuje jako regenerační tok 124 do přeměny fosforečnanů 18.

20

Krystalizovaný síran lithný se poté dočistí při odstraňování nečistot 114 rozpouštěním pevných látek ve vodě při teplotě $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a úpravou pH na 11 použitím hydroxidu sodného. Úprava pH způsobí, že se všechny zbývající fosforečnany rozpustné ve vodě vysráží jako fosforečnan lithný. Jakýkoli vysrážený fosforečnan lithný lze recyklovat zpět do přeměny fosforečnanů 18. Roztok se poté přefiltruje na filtraci 216, aby se odstranila sraženina, a vzniklý filtrát bohatý na síran lithný se odebere a předá do karbonatace 116. Část filtrátu bohatého na síran lithný se obvykle recykluje prostřednictvím toku 222 k promytí na filtraci 112.

30

Během karbonatace 116 se do roztoku bohatého na lithium, např. bohatého na síran lithný, přidává uhličitan sodný v dávce 300 g/l a roztok se míchá při teplotě $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby se snížením rozpustnosti uhličitanu lithného zvýšila výtěžnost uhličitanu lithného.

35

Uhličitan lithný se poté filtruje při filtraci 220 a třikrát se promyje vodou v poměru [pevné látky]: [voda] 1:1,5 až 1:1. Filtrát z filtrace 220 uhličitanu lithného se podrobí úpravě tak, aby se odstranil uhličitan, a to tak, že se nejprve sníží pH toku 126 karbonatačního filtrátu na pH 3 kyselinou sírovou, aby se uhličitan vypudil jako plynný CO_2 , a poté se zvýší pH toku 126 karbonatačního filtrátu pomocí NaOH na vysokou hodnotu (např. > 9), než se vrátí do srážení fosforečnanů 18.

40

Celková přeměna lithia z lithiové rudy na uhličitan lithný v postupu 100 a v postupu 200 probíhá podle rovnic 1 - 4.

45

1. Lithiová ruda $\rightarrow$ pražení a louhování síranu (sulfátu) $\rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$
2. $3\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow 2\text{Li}_3\text{PO}_{4(\text{s})} + 3\text{SO}_4^{2-}$
3. $2\text{Li}_3\text{PO}_{4(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 2\text{H}_3\text{PO}_4$
4. $3\text{Li}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_{3(\text{s})} + \text{SO}_4^{2-}$

50

V nárocích, které následují, a v předchozím popisu zveřejnění, s výjimkou případů, kde kontext vyžaduje něco jiného vzhledem k výslovnému znění nebo nevyhnutelnému důsledku, je slovo „zahmovat“ nebo varianty, jako je „zahmuje“ nebo „zahmující“, použito v inkluzivním smyslu, tj. pro upřesnění přítomnosti uvedených prvků, ale nevylučuje přítomnost nebo přidání dalších prvků v různých provedeních.

55

Modifikace a varianty, které by byly zřejmé kvalifikovanému adresátovi, budou považovány za spadající do rozsahu tohoto zveřejnění.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob zpracování lithiových materiálů, jako je lithiová ruda nebo lithiový koncentrát, zahrnuje: (i) pražení lithiových materiálů s jednou nebo více alkalickými solemi za účelem vzniku pražených lithiových materiálů;
- (ii) úprava pražených lithiových materiálů vyluhovacím roztokem za účelem vytvoření matečného roztoku obsahujícího ve vodě rozpustné lithiové sloučeniny;
- (iia) odstranění nelithiových materiálů z matečného roztoku srážením;
- (iii) přidání zdroje fosforečnanu do matečného roztoku pro vysrážení fosforečnanu lithného; a
- 10 (iv) oddělení pevného fosforečnanu lithného filtrací a vytvoření filtrátu, který ho shromažďuje a krystalizuje tak, aby se vytvořil vedlejší materiálový tok alkalických solí, který se recykluje zpět do pražení v kroku (i).
2. Metoda podle nároku 1, kde jedna nebo více alkalických solí zahrnuje síran sodný, síran draselný, vápenec, vápno, sádrovec a/nebo dolomit.
- 15 3. Metoda podle nároku 1 nebo 2, která dále zahrnuje mletí lithiových hornin před krokem (ii) pro zmenšení velikosti částic lithiových materiálů.
4. Metoda podle nároku 3, přičemž mletí se provádí po kroku (i).
5. Metoda podle některého z nároků 1 až 4, při níž se pražení provádí takto při teplotě v rozmezí od přibližně 750 °C do přibližně 1 100 °C.
- 20 6. Metoda podle některého z nároků 1 až 5, kde krok (ii) dále zahrnuje oddělení (separaci) pražených lithiových materiálů od vyluhovacího roztoku.
7. Metoda podle některého z nároků 1 až 6, kde vyluhovacím roztokem je voda.
8. Metoda podle některého z nároků 1 až 7, při níž se loužení provádí takto při teplotě v rozmezí od přibližně 40 °C do přibližně 70 °C.
- 25 9. Metoda uvedená v některém z nároků 1 až 8, přičemž ve vodě rozpustné  sloučeniny lithia zahrnují síran lithný a/nebo hydroxid lithný.
10. Metoda podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, kde srážení v kroku (iia) se provádí zvýšením pH vyluhovacího roztoku na hodnotu > 9,0.
11. Metoda podle některého z nároků 1 až 10, kde nelithiové sloučeniny zahrnují přechodové kovy, hořčík a vápník.
- 30 12. Metoda uvedená v nároku 11, v níž se vápník vysráží přidáním uhličitanové sloučeniny.
13. Metoda podle některého z nároků 1 až 12, přičemž krok (iv) zahrnuje promývání pevného fosforečnanu lithného vodou, čímž se vytvoří vodou promytý filtrát.
14. Metoda podle některého z nároků 1 až 13, přičemž krok (iv) zahrnuje promývání pevného fosforečnanu lithného promývací kyselinou fosforečnou, čímž se vytvoří filtrát promytý kyselinou fosforečnou.
- 35

15. Metoda uvedená v nároku 14, přičemž promývání pevného fosforečnanu lithného s kyselinou fosforečnou zahrnuje vytvoření suspenze pevného fosforečnanu lithného, do níž se přidává kyselina fosforečná, dokud pH suspenze není $< 5,4$.

16. Metoda podle nároku 14 nebo 15, pokud závisí na nároku 13, dále zahrnující:
shromažďování filtrátu promytého vodou a filtrátu promytého kyselinou fosforečnou, aby vznikl materiálový tok filtrátu, který se poté podrobí krystalizaci, čímž se vytvoří vedlejší tok alkalických solí.

17. Metoda podle některého z bodů 1 až 16, kde zdroj fosfátu se přidává až do 10 % přebytku vzhledem k obsahu lithia v matečném roztoku.

18. Metoda uvedená v některém z bodů 1 až 17, kde zdroj fosforečnanu zahrnuje fosforečnan trisodný a kyselinu fosforečnou.

19. Metoda podle některého z bodů 1 až 18, kde teplota matečného roztoku v kroku (iii) je ≥ 90 °C.

20. Metoda uvedená v některém z nároků 1 až 19, kde po kroku (iii) má matečný roztok koncentraci lithia alespoň přibližně 120 mg/l.

21. Metoda uvedená v některém z bodů 1 až 20, kde je lithiová hornina tvořena lepidolitem, cinvalditem a/nebo jily obsahujícími lithium.

22. Metoda uvedená v některém z nároků 1 až 21, která dále zahrnuje:

(v) rozpuštění pevného fosforečnanu lithného v kyselině sírové, aby se vytvořil roztok síranu lithného a kyseliny fosforečné a následné vysrážení nebo krystalizace pevného síranu lithného z roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné, přičemž vznikne výluh obsahující kyselinu fosforečnou.

23. Metoda uvedená v nároku 22, kdy kyselina fosforečná ve výluhu obsahující kyselinu fosforečnou se shromažďuje a používá v kroku (iii).

24. Metoda uvedená v nároku 23, kdy se shromažďovaná kyselina fosforečná sloučí s hydroxidem sodným, aby tak vznikl fosforečnan trisodný.

25. Metoda podle kteréhokoli z nároků 22 až 24, kde pevný síran lithný krystalizuje jako monohydrát síranu lithného zahříváním roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné na teplotu vyšší než 50 °C.

26. Metoda podle některého z nároků 22 až 25, která dále zahrnuje kaustifikaci pevného síranu lithného rozpuštěním síranu lithného tak, že se vytvoří kaustifikační roztok, do kterého se přidá hydroxid sodný a následně vykrytalizuje hydroxid lithný.

27. Metoda uvedená v některém z nároků 22 až 26, která dále zahrnuje rozpuštění pevného síranu lithného za vzniku roztoku síranu lithného a sloučení roztoku síranu lithného se zdrojem uhličitanu za účelem vysrážení uhličitanu lithného ze zbytkového roztoku

28. Metoda uvedená v nároku 27, kde se před přidáním zdroje uhličitanu nebo kaustifikací zvýší pH roztoku použitého pro karbonataci nebo kaustifikaci roztoku pomocí zásadité látky, aby se vysrážel fosforečnan lithný a odstranil se zbytek fosforečnanu, a pak se oddělí vysrážený fosforečnan lithný.

29. Metoda uvedená v nároku 28, kde se zásaditá látka přidává do roztoku s rozpuštěným síranem lithným, dokud se nedosáhne pH 11.

30. Metoda zpracování lithiových hornin, jako je lithiová ruda nebo lithiový koncentrát za účelem vytvoření uhličitanu lithného, přičemž tato metoda zahrnuje:

(i) pražení lithiových materiálů s jednou nebo více alkalickými solemi za účelem vytvoření pražených lithiových materiálů;

5 (ii) úprava pražených lithiových materiálů vyluhovacím roztokem za účelem vytvoření matečného roztoku obsahujícího ve vodě rozpustné lithiové sloučeniny;

(iia) odstraňování nelithiových materiálů z matečného roztoku vysrážením

10 (iii) přidání zdroje fosforečnanů do matečného roztoku za účelem vysrážení fosforečnanu lithného a vytvoření filtrátu obsahujícího směsné soli, přičemž směsné soli krystalizují a přidávají se k pražení v kroku (i);

(iv) přeměnu fosforečnanu lithného na ve vodě rozpustnou sůl lithia a následnou krystalizaci nebo vysrážením ve vodě rozpustné lithné soli za vzniku pevné lithné soli a filtrátu;

(v) odstranění nečistot z pevné lithiové soli, aby vznikla přečištěná lithná sůl; a

(vi) podrobení přečištěné lithné soli karbonataci za účelem vytvoření pevného uhličitanu lithného.

15 31. Metoda uvedená v nároku 30, přičemž filtrát z kroku (iv) se použije v následujícím postupu kroku (iii) jako alespoň částečný zdroj fosforečnanů.

20 32. Metoda uvedená v nárocích 30 nebo 31, kde krok (iv) zahrnuje rozpuštění pevného fosforečnanu lithného v kyselině sírové za účelem vytvoření roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné, a následné vysrážení pevného síranu lithného z roztoku kyseliny fosforečné a z roztoku síranu lithného a kyseliny fosforečné tak, aby se vytvořil výluh obsahující kyselinu fosforečnou.

33. Metoda uvedená v nároku 32, přičemž výluh obsahující kyselinu fosforečnou je upraven alkalickým hydroxidem, aby se kyselina fosforečná přeměnila na fosforečnan trisodný.

25 34. Metoda podle kteréhokoliv z nároků 30 až 33, kde krok (v) zahrnuje rozpuštění pevné soli lithia za účelem vytvoření roztoku obsahujícího lithium a vysrážení kationtových a/nebo aniontových nečistot z roztoku obsahujícího lithium.

35. Metoda uvedená v některém z bodů 30 až 34, kde vytvořený filtrát z oddělení pevného uhličitanu lithného se recykluje zpět do kroku (iii).

36. Metoda uvedená v nároku 35, kde filtrát vytvořený oddělením z pevného uhličitanu lithného se použije k vytvoření roztoku, který se použije během kroku (vi).

30 37. Metoda podle některého z bodů 30 až 36, kde krok (vi) zahrnuje sloučení roztoku přečištěné lithiové soli bohatého na lithium a zdroje uhličitanu za účelem vysrážení uhličitanu lithného.

38. Metoda uvedená v nároku 37, která dále zahrnuje zahřívání roztoku bohatého na lithium, aby se podpořilo srážení uhličitanu lithného.

39. Metoda uvedená v nároku 38, kde se roztok bohatý na lithium zahřeje na teplotu $> 60^{\circ}\text{C}$.

35 40. Metoda podle některého z nároků 30 až 39, při níž přečištěnou lithnou solí je síran lithný

41. Metoda podle jakéhokoli z nároků 30 až 40, která dále zahrnuje vápnění uhličitanu lithného za účelem vytvoření hydroxidu lithného.

42. Metoda podle některého z nároků 30 až 41, přičemž kroky (i) - (iii) závisejí na těch, které jsou uvedeny v některém z nároků 1 až 21.

43. Metoda podle některého z nároků 1 až 45, kde krok (iia) zahrnuje:

filtraci vyluhovacího roztoku, aby vznikl první filtrát

5 zvýšení pH prvního filtrátu, aby se vysrážely nečistoty ve formě hydroxidů kovů

vysrážení sloučenin obsahujících fluor;

filtrace prvního filtrátu za účelem odstranění vysrážených nečistot ve formě hydroxidů kovů a

látek obsahujících fluoridy, aby vznikl druhý filtrát

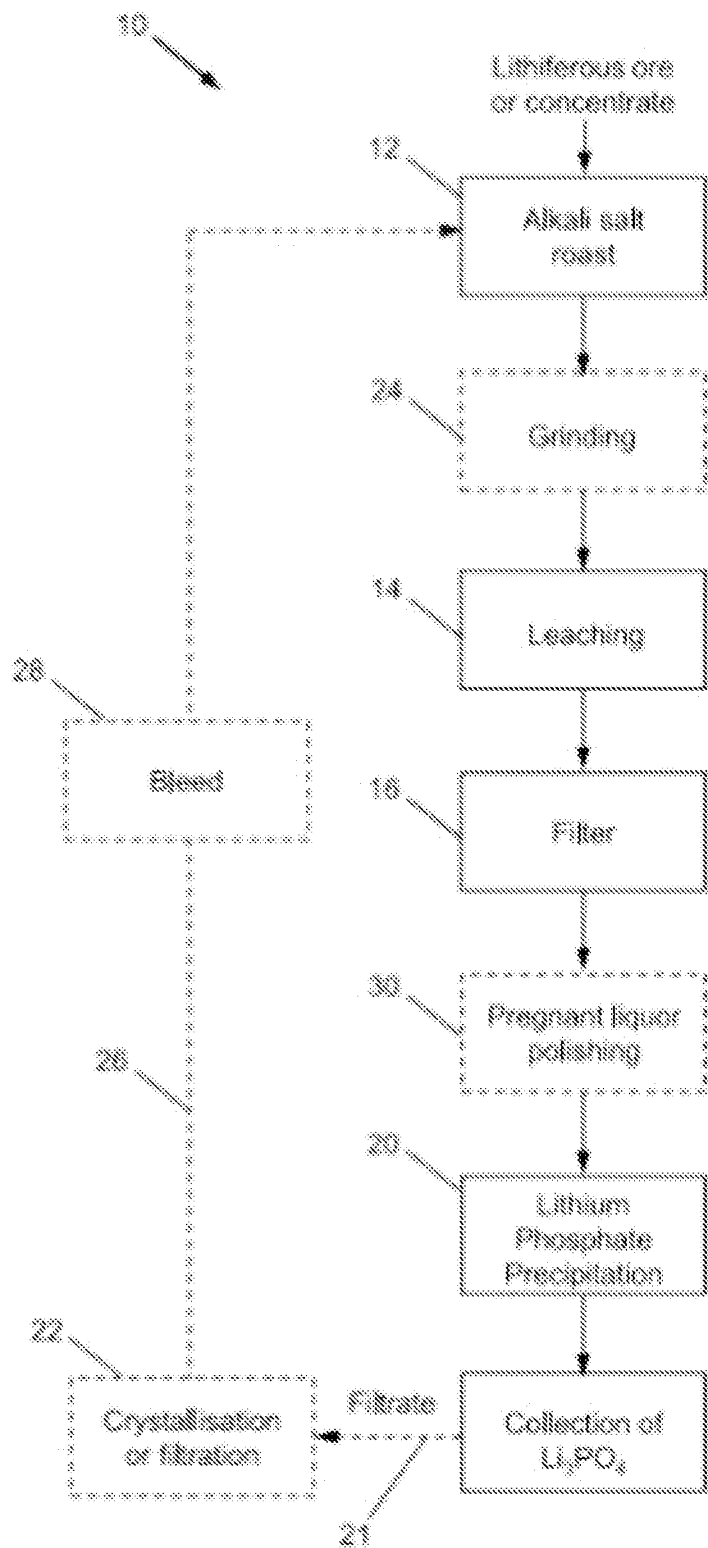
10 přidání zdroje uhličitanu do druhého filtrátu za účelem vysrážení sloučenin obsahujících vápník; a

filtrace druhého filtrátu za účelem odstranění vysrážených látek obsahujících vápník a vytvoření přečištěného matečného roztoku.

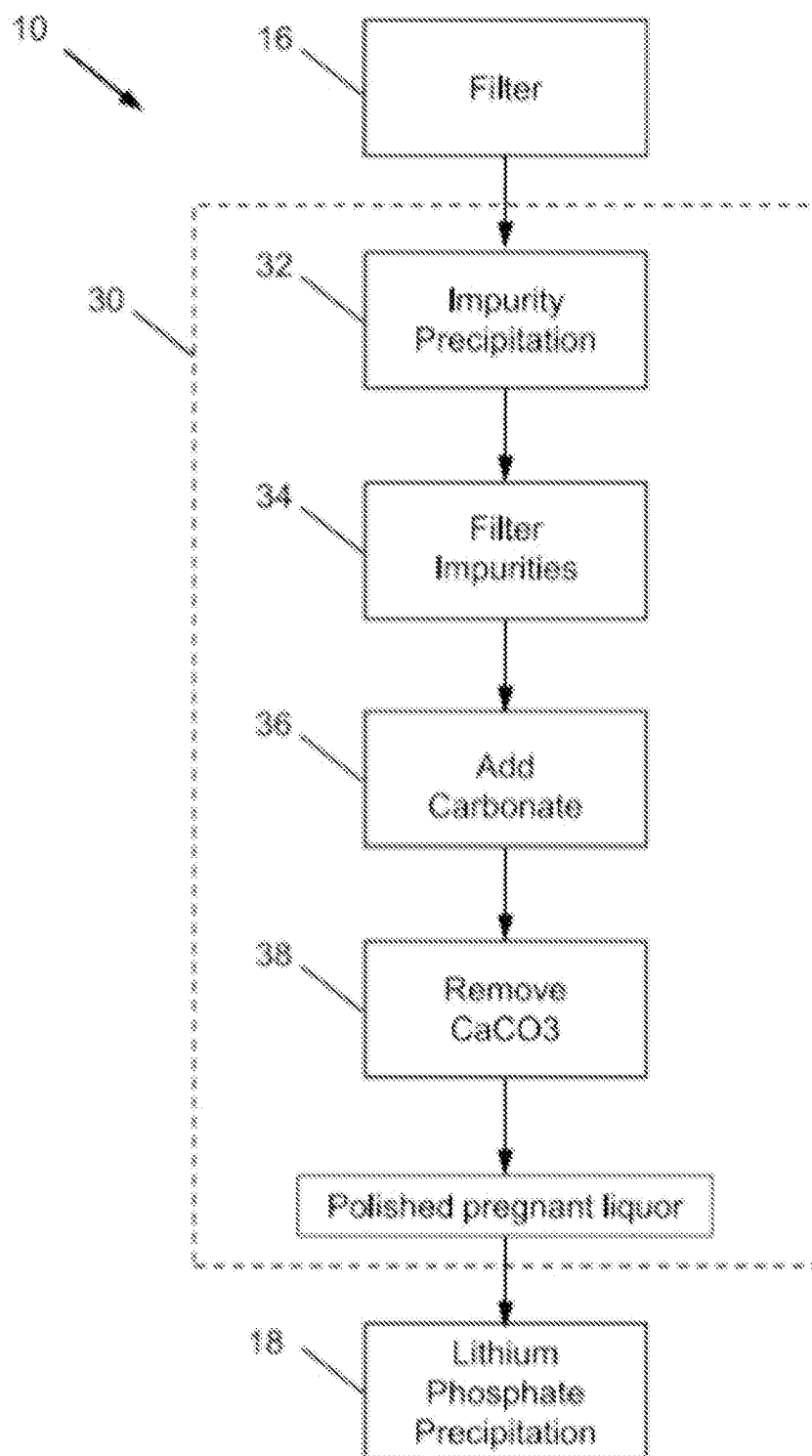
44. Metoda podle kteréhokoli z nároků 30 až 43, při níž se zvyšuje hodnota pH prvního filtrátu v kroku (iib), a která zahrnuje přidání vápna.

15 45. Metoda podle některého z nároků 30 až 44, při níž se vysráží sloučeniny obsahující fluoridy v kroku (iic), a která zahrnuje přidání kyseliny fosforečné.

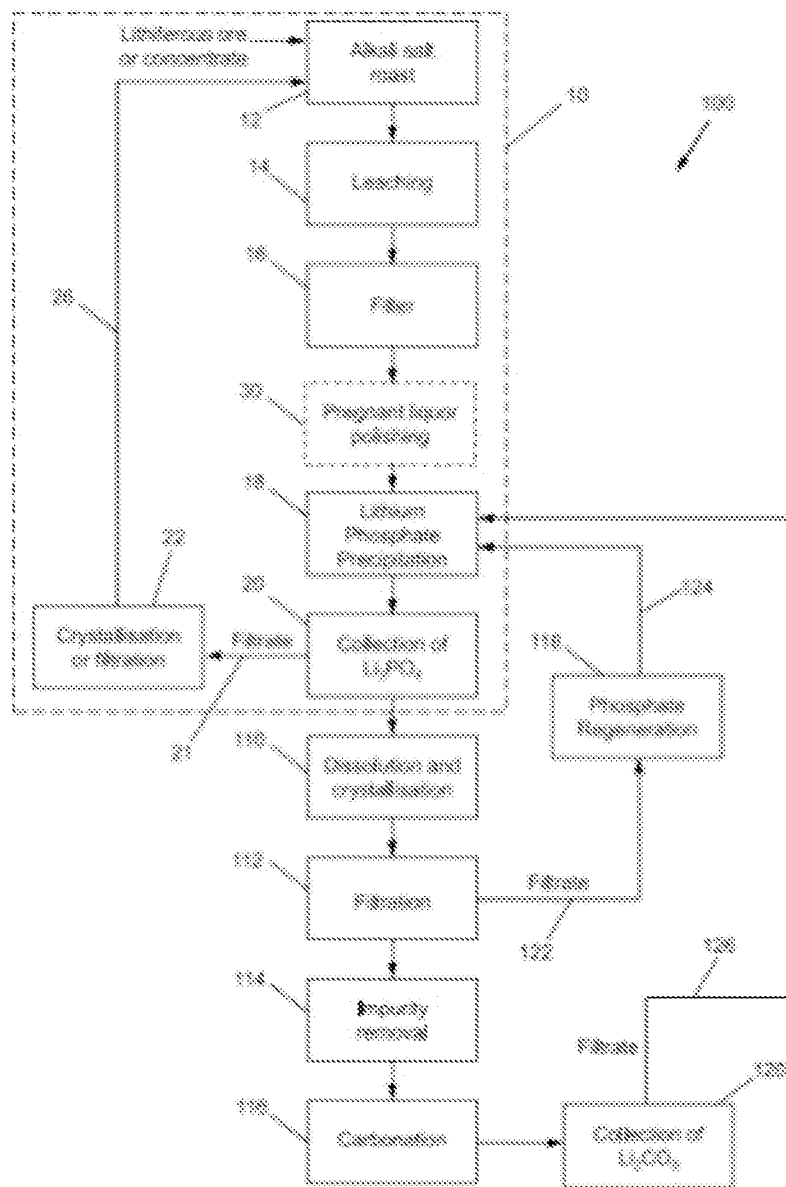
4 výkresy



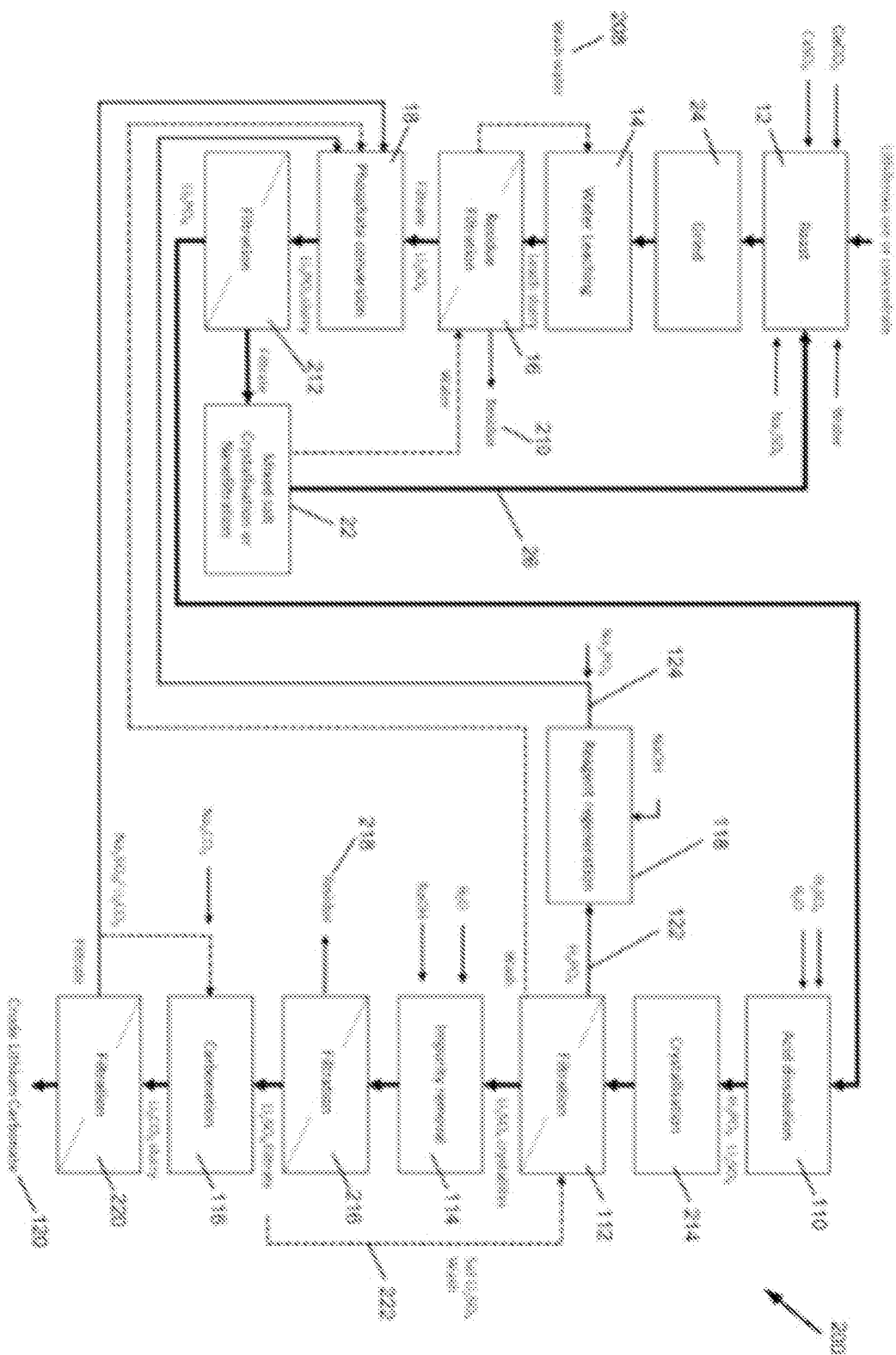
Obr. 1



Obr. 1a



Obr. 2



Obr. 3