

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2022-38

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.01.2022**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **09.08.2023**

(Věstník č. 32/2023)

C01D 15/04 (2006.01)
C01D 3/04 (2006.01)
C01D 3/08 (2006.01)
C04B 7/36 (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
C22B 26/10 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:
Mgr. Miloš Faltus, Ph.D., Horoměřice, CZ

(72) Původce:
Mgr. Miloš Faltus, Ph.D., Horoměřice, CZ

příčemž tento spečenec se následně podrobí tepelné úpravě v oxidačním prostředí k získání soli alespoň jednoho alkalického kovu a alespoň jednoho přetaveného vitrifikovaného silikátu a/nebo alumosilikátu alespoň jednoho kovu ze skupiny alkalických zemin.

(54) Název přihlášky vynálezu:
Vícefázový způsob získávání sloučenin alkalických kovů

(57) Anotace:
Způsob získávání sloučenin prvků ze skupiny alkalických kovů spočívá v tom, že alespoň jeden minerál ze skupiny silikátů a/nebo alumosilikátů, kde tento minerál obsahuje alespoň jeden prvek ze skupiny alkalických kovů, se smíchá s činidlem obsahujícím a) alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, chloridy, sírany a siřičitany kovů alkalických zemin, zejména Ca, b) alespoň jednu látku schopnou uvolnit při tepelné úpravě chlór a/nebo chlorovodík a/nebo oxid sírový a/nebo oxid siřičitý, přičemž molární poměr množství oxidu sírového a/nebo oxidu siřičitého a/nebo chlóru a/nebo chlorovodíku k celkovému množství alkalických kovů obsažených ve směsi silikátových a/nebo alumosilikátových minerálů s činidlem je roven alespoň 0,5, přičemž velikost zrn každé ze složek směsi je nejvýše 0,25 mm a tato směs se podrobí homogenizaci, zkusování na velikost agregátů 1 mm až 125 mm s pevností v tlaku alespoň 0,3 MPa a dále zahřátí v pohybující se vrstvě o síle alespoň 500 mm a rychlosti pohybu 0,01 až 0,3 m.s⁻¹, na teplotu v rozmezí 800 °C až 1250 °C po dobu 15 minut až 150 minut při tlaku 90 kPa až 2 MPa, k plné nebo alespoň částečné dekarbonatci přítomných uhličitánů kovů alkalických zemin, dehydroxilaci a narušení struktury silikátových a/nebo alumosilikátových minerálů, uskutečnění výměnných chemických reakcí, za vzniku spečence obsahujícího zejména silikáty a/nebo alumosilikáty kovů alkalických zemin a sole alkalických kovů,

Vícefázový způsob získávání sloučenin alkalických kovů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu získávání sloučenin lithia (Li) a dalších alkalických kovů.

Dosavadní stav techniky

10

Alkalické kovy, zejména vzácnější alkalické kovy, například lithium (Li), rubidium (Rb) a cesium (Cs), ale také draslík (K) a sodík (Na) jako vedlejší užitkové složky, lze ze silikátových, aluminosilikátových, fosfátových a dalších minerálů, jako jsou lepidolit, cinvaldit, spodumen, petalit, pollucit, amblygonit, získávat několika různými cestami.

15

První cestou je vyluhování v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku v kyselém prostředí, nejčastěji pomocí minerálních kyselin jako kyseliny sírové, chlorovodíkové nebo pomocí dalších kyselin. Obvykle se využívá H_2SO_4 , jako nejlevnějšího a nejdostupnějšího kyselého činidla. Pro autoklávové vyluhování v alkalickém prostředí se jako nej dostupnějšího činidla využívá roztoků

20

NaOH nebo Na_2CO_3 . Jsou známy způsoby autoklávového vyluhování v neutrálním prostředí například za pomoci roztoků NaCl, NaSO_4 , CaCl_2 a dalších solí. Za zvýšeného tlaku a teploty je struktura minerálů disociována a alkalické kovy se rozpouští. Silikátový, respektive aluminosilikátový zbytek se usazuje ve formě kalu na dně autoklávu.

25

V alkalickém prostředí za zvýšených tlaků a teplot se část silikátového anionu rovněž rozpouští. Po vyluhování a vyvedení roztoků z autoklávu je rozpuštěná část SiO_2 vysrážena pomocí CO_2 (nejčastěji pomocí ve vzduchu obsaženého CO_2) ve formě křemičitého gelu. Nevýhodou autoklávových metod je vysoká investiční náročnost, nezbytnost dekapitace nebo jemného mletí před vyluhováním v autoklávu, nízká produktivita vyluhování a vznik většinou obtížně

30

využitelného odpadu - aluminosilikátového či silikátového loužence, který končí na skládkách inertního odpadu.

Druhou, pravděpodobně nej rozšířenější cestou získávání alkalických kovů je spékání, jinak také nazývané syntrece, minerálů obsahujících alkalické kovy s různými, tzv. spékacími činidly, zejména CaCO_3 , CaO, $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, MgCO_3 , MgO, CaSO_4 , CaCl, Na_2SO_4 , NaCl, NaOH, Na_2CO_3 , K_2SO_4 , případně některými dalšími, nebo jejich směsmi v různých poměrech. Ke spékání dochází v pecích v teplotním rozmezí od 700°C až do 1150°C . Při spékání dojde k rozkladu silikátových, aluminosilikátových či fosfátových minerálů, uvolnění alkalických kovů do rozpustné formy, oddělení aniontové složky v nerozpustné formě nebo se na aniontovou složku původních minerálů

35

navážou kovy alkalických zemin za vzniku nerozpustných křemičitanů, hlinitokřemičitanů či fosforečnanů. Vzniklé spečence se vyluhují ve vodném nebo slabě kyselém prostředí. Některé typy spečenců se buď ještě žhavé vhadují do vody, kde se samy rozpadají, nebo se za přístupu vzduchu rozpadají před vyluhováním samy, jiné typy je před vyluhováním nezbytné rozemlít.

40

45

V bývalém ČSSR byl v ChZJF v Kaznějově vyzkoušen a v průmyslovém měřítku v letech 1958 až 1967 provozován způsob spékání cinvalditového koncentráту z Cínovce s K_2SO_4 v rotační peci. Zpracováno bylo celkem 24311 tun cinvalditového koncentráту s celkovým obsahem 308 t Li. Výtěžnost Li byla nízká a dosahovala cca. 55 %, kromě Li nebyly získávány žádné další alkalické prvky. Pro nízkou efektivitu byla výroba v r. 1967 zastavena a potřeby průmyslu v solích Li, Rb a Cs byly kryty dovozem ze SSSR. Je znám způsob podle patentu CN104649302 A *Method for acquiring lithium carbonate in zinnwaldite*, který popisuje způsob spékání cinvalditu se spékacími činidly a dále vyluhování spečence vodou ke zvýšení výtěžnosti uhličitanů Li, Rb a Cs do výluhu. Je znám způsob podle patentu CN 103979809 A *Method for preparing low-clinker white silicate cement by using lepidolite lithium extraction residue*, kdy je zpracováván louženec po získávání Li ze spečence lepidolitu, jako součást při výrobě bílého portlandského cementu pomocí společného

50

55

mletí tohoto loužence spolu s bílým portlandským slinkem, sádrovcem a vápnem. Tento postup umožňuje využití jinak těžko uplatnitelných odpadů po získávání Li a dalších alkalických kovů ze silikátových minerálů. Za legislativních podmínek platných v EU není tento způsob využití odpadů realizovatelný.

5

Jak vysokotlaké vyluhovací postupy v autoklávu, tak spékací postupy jsou investičně i provozně značně náročné. Nevýhodou spékacích procesů je kromě jejich energetické náročnosti také vznik značného množství emisí CO_2 a pevného inertního, pouze obtížně využitelného odpadu - loužence z vyluhování spečenců. Proto se dnes těmito metodami průmyslově zpracovávají pouze bohatší polucitové, spodumenové nebo amblygonitové rudy. Chudší silikátové rudy, jako cinvaldit, polyolithionit, lithionit, Li - muskovit a další nejsou pomocí dosud známých metod ekonomicky efektivně zpracovatelné.

10

V dnešní době jsou hlavním světovým zdrojem přírodní solanky, ze kterých se Li získává převážně pomocí metody srážecí, kapalinové extrakce nebo iontoměničů. Z jiných zdrojů mohou, vzhledem k energeticky nákladné extrakci pomocí dosud známých metod, konkurovat pouze bohatší, zejména spodumenové a amblygonitové koncentráty, získané těžbou a úpravou větších pegmatitových těles. Tyto akumulace však nemají příliš velké objemy. Největšími zdroji Li a dalších vzácných alkalických kovů, mimo solanek, jsou především velké akumulace greisenů a lithných granitů bohatých lithnými slídami, především cinvalditem, polyolithionitem a Li - muskovitem.

15

20

Je znám americký patent z padesátých let minulého století, US 2627452 A, který popisuje postup spékání směsi spodumenu, uhličitanu vápenatého, případně písku a chloridu vápenatého v blíže nespecifikovaném poměru, při teplotách $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $12(X)\text{ }^{\circ}\text{C}$ k volatilizaci chloridu lithného a jeho oddělení od portlandského slinku. Tento patent má ale několik zásadních nevýhod. První nevýhodou je, že při teplotách v rozmezí dle popsaného způsobu v žádném případě nevznikne portlandský slinek, který by vyhovoval normám a požadavkům na dnes vyráběné typy portlandských slinků pro výrobu cementů, ale směs nehaseného vápna a slinkových minerálů s převahou dikalciumskilátu bez obsahu sklovité fáze a dalších běžných minerálů portlandských slinků. Právě vysoký obsah volného nehaseného vápna naprosto diskvalifikuje pevný zbytek po spékání dle patentu US 2627452 A jako základ pro výrobu stavebních pojiv. To je důsledkem toho, že teplota $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ je pro vznik portlandských slinků příliš nízká a autoři tohoto způsobu evidentně neznali dobře technologii výroby portlandského slinku. Další nevýhodou je, že při takto nízkých teplotách sice vytěká značná část alkálií, nicméně s efektivitou obvykle nepřesahující 85 % - 90 % a jejich část tak zůstává ve spečenci a znehodnocuje jeho užité vlastnosti jako pojiva, které pak může snáze vyvolat alkalickou reakci kameniva. Rovněž nebere v úvahu možnost přivádění do pece Cl z jiného zdroje než CaCl_2 , zejména pak plynného chlóru nebo chlóru obsaženého v palivech s obsahem chlorovaných organických látek, jako jsou PVC, chloroprenový kaučuk a řada dalších. Dále neřeší možnost použití pro spékání vápenatých hornin s nižším obsahem CaCO_3 , jako například jílovité vápence nebo slínovce. Tento aspekt je velmi důležitý, protože ne vždy se nachází poblíž zdrojů Li silikátových minerálů dostatečně čisté vápence. Dalším patent US 1202327 A popisuje možnost získávání sloučenin alkalických kovů při výrobě portlandského slinku za přítomnosti paliva obsahujícího síru a za přítomnosti vodní páry v kalcinační zóně pece. Tento způsob je nepraktický z hlediska vzniku hydratovaných, velmi lepivých solí alkalických kovů, které komplikují další proces jejich zpracování. Patent US 2627452 A popisuje získávání chloridů Li a K za pomoci zpracování mokré mleté cementářské suroviny s přídavkem β - spodumenu a roztoku CaCl_2 . Tento způsob je velmi neefektivní již proto, že se dnes mokrá výroba cementů prakticky nepoužívá kvůli jeho vysoké energetické náročnosti, způsobené odpařováním vody v cementářské peci, nicméně poskytuje relativně vysokou výtěžnost Li. Patent US 2776202 A řeší snížení teploty spékání slinků petalitu a spodumenu spolu s vápencem z teplotního rozmezí $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí přidávání slídového minerálu lepidolitu se zvýšeným obsahem fluoru, na teplotní rozmezí $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale ze vzniklých slinků nejsou alkalické kovy uvolňovány pomocí těkání, ale vyluhováním ve vodě. Technická řešení získávání chloridů Li a dalších alkalických kovů podle patentů US 3024082 A a US 3024083 A jsou

50

55

pravděpodobně nejbližší, řešení navrhovanému v této patentové přihlášce. Zabývají se ale pouze získáváním Li a případně dalších alkalických kovů ze spodumenu, tedy nikoliv z fylosilikátových minerálů, jako vedlejších produktů výroby portlandského slinku, při závazném využití předkalcinace surovinové směsi. Nejsou řádně popsány poměry mezi jednotlivými složkami surovinové směsi, je evidentní, že se neuvažuje o možnosti získávání sloučenin alkalických kovů například při procesu tavení vápníkem chudších materiálů, než jsou portlandské slinky, tedy například bazických nebo kyselých strusek. Pouze ve druhém z těchto dvou patentů je řádně uvedeno rozmezí teplot, při kterých je volatilizace chloridů alkalických kovů prováděna. Pro extrakci alkalických kovů řešení využívá pouze chlór uvolněný z jediného zdroje - chloridu vápenatého. Nezmiňuje se o možnosti zpracování jiných minerálů než spodumenu, neřeší možnosti selektivního získávání jednotlivých alkalických kovů ani rekuperaci tepelné energie při kondenzaci chloridů alkalických kovů. Nebere v úvahu ani vliv fluoru na snížení teploty vzniku slinků nebo tavenin strusek ani vliv na fázové složení slinků. Patent US 3087782 A popisuje možnosti těkání Li a dalších alkalických kovů z rud lithia při zvýšené teplotě ve vakuu. Rovněž řešení uváděné v tomto patentu má podobné nedostatky jako řešení popisovaná v předchozích dvou zmíněných patentech. V patentu US 4285194 A je popsáno řešení získávání Li sorobvaného v jílovém minerálu, tedy rovněž jednom z druhů fylosilikátů, pomocí jeho spékání s CaO nebo CaCO₃ v přítomnosti plynné směsi H₂O - HCl za teplot v rozmezí 450 °C – 950 °C. Kromě podobných nedostatků, jako řešení popisovaná v patentech US 3024082 A, US 3024083 A a US 3087782 A, má řešení popsané v US 4285194 A další nevýhodu v tom, že vzniklý spečenec se dá jen velmi obtížně využít ve stavebnictví, protože v daném teplotním rozmezí a daném chemickém složení nemůže vzniknout plnohodnotný materiál jako je portlandský slínek, možná snad hydraulické vápno.

Známý je způsob získávání alkalických kovů ze silikátových minerálů, který je založen na tom, že se silikátový minerál obsahující alkalické kovy přidá k vápenci jako součást korekčních složek suroviny pro výpal portlandského slinku. V běžné cementářské rotační peci, vybavené chloridovým by-passem, ve kterém se při spalování tuhých alternativních paliv uvolňuje Cl₂ a reaguje s alkáliemi v cementářské surovině za vzniku chloridů, které přednostně přecházejí do chloridového by-passu v podobě tzv. chloridových odprašků spolu s podílem prachu odtahovaného z pece. Velmi podobné jsou známé způsoby výroby portlandských cementů s nízkým obsahem alkalických kovů z současného získávání alkalických kovů. Tyto stávající by-passy nemají dostatečnou kapacitu pro efektivní zpracování větších množství surovin obsahujících alkalické kovy vč. lithia a umožňuje zpracování poměrně malých množství takových surovin. Při větším přidání takových surovin, jako korekčních surovin způsobuje v tomto případě k vysokým ztrátám alkalických kovů do cementářských slinků a zároveň ke znehodnocování slinků kvůli neúměrně vysokým obsahům alkalických kovů ve slinku. Známá je celá řada zahraničních patentů, které řeší výrobu nízkoalkalických cementů za současného získávání alkalických kovů nebo patentů, které volatilizačním způsobem získávají ze silikátových rud Li. Jedná se zejména o následující patenty: CN 101607796 A; CN 201530782 U; GB 891784 A a GB 804962 A. Kromě toho, že dochází ke ztrátám alkalických kovů jejich částečným přechodem do slinku, není příliš vhodný ani samotný způsob chlazení plyných zplodin obsahujících volatilizované sloučeniny alkalických kovů. Zchlazení je dosahováno ve směšovací komoře přísáváním chladícím vzduchem z vnějšího prostředí. Tím jsou zapříčiněny významné ztráty tepla, které již není v plné míře využitelné pro přehřev a zejména pro předkalcinaci surovinové směsi, obsahující CaCO₃. Patenty US 2003023127 A a US 7265254 B sice řeší způsob utilizace odpadů s vysokým obsahem chlóru a to i v případě, že celý systém obsahuje málo kovů alkalických zemin. V takovém případě alkalické kovy přechází ve značné míře do skelné fáze, protože směs neobsahuje nezbytné minimální množství Ca nebo dalších kovů alkalických zemin.

Nedostatky výše uvedených způsobů získávání alkalických kovů zejména z chudých silikátových rud se snaží odstranit způsoby popsané patenty CZ 306932 B6 a CZ 307465 B6, které využívají modifikovanou technologii výroby portlandského slinku nebo analogu granulované vysokopeční strusky v rotační peci ze surovinové směsi, obsahující CaCO₃ za teplot vyšších než 1000 °C, respektive v teplotním rozmezí 1100 °C až 1700 °C a do procesu je přidávání chlór například ve

formě paliv, které jej obsahují nebo CaCl_2 , případně směsi vápence a HCl . Vytékané sloučeniny (chloridy) alkalických kovů jsou odsávány na vstupní straně rotační pece. Proto musí být před rotační pecí předřazen předkalcinátor nebo alespoň přehříváč, protože surovina na vstupu do pece musí být přehřátá na vysokou teplotu, aby vytékané sloučeniny alkalických kovů nekondenzovaly dříve, než jsou z prostoru pece odsáty. I tyto způsoby mají své nevýhody. Jak již bylo uvedeno, surovinová směs musí do pece vstupovat přehřátá na vysokou teplotu, a to alespoň na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a naprosto suchá. Celý proces výměnné reakce mezi silikáty, respektive aluminosilikáty obsahujícími alkalické kovy a Cl , respektive sloučeninami Cl , např. CaCl_2 , tedy vznik chloridů alkalických kovů a jejich vytěkání a odsátí, vznik portlandského slínku nebo sklovité strusky pak probíhá v rámci procesu spékání, pražení nebo tavení v rotační peci za teplot vyšších než $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale většinou v rozmezí $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Proto je nutné mít velmi odolnou, tedy i drahou vyzdívkou rotační pece, energetické náklady jsou relativně vysoké a navíc je proces v závislosti na vstupních podmínkách poměrně složitě udržet stabilní, zejména v případě, kdy je v rotační peci produkován analog granulované vysokopeční strusky. Je nezbytné udržet teplotní podmínky a rychlost průchodu surovinové směsi pecí tak, aby do vznikajícího portlandského slínku nebo strusky vstupovalo minimum alkalických kovů, respektive aby jejich maximum vytékalo a bylo odsáto do kondenzačního zařízení. Při výrobě portlandského slínku je nezbytné, aby byl poměr $\text{Ca}:\text{Si}$ v surovinové směsi byl alespoň 2:1. Protože Ca přechází do slínku zejména z CaCO_3 , je proces poměrně energeticky náročný (podobně jako samotný proces výroby portlandského slínku), produkuje velké množství emisí CO_2 a do surovinové směsi lze, vzhledem k normou stanovenému požadavku na poměr $\text{Ca}:\text{Si}$ přidat jen relativně omezené množství silikátů, resp. aluminosilikátů. Proto je u posledně uvedených patentů kladen důraz na produkci sklovité strusky, u které může být poměr $\text{Ca}:\text{Si}$ již 1:1 nebo i nižší a tyto strusky jsou využitelné zejména pro výrobu cementů, dalších stavební, zejména geopolymerních pojiv, izolačních materiálů nebo jiných produktů. Ale udržení stability produkce sklovité strusky je ještě náročnější než v případě portlandského slínku a vyžaduje si často doplňková technická opatření. Zároveň výše uvedené patenty a přihlášky neřeší ztráty tepelné energie, které mohou být pro ekonomiku procesu zásadní.

Všechny výše popsané způsoby s sebou stále přináší některé problémy a nedostatky, které umožňuje odstranit níže popsané řešení získávání sloučenin alkalických kovů ze silikátových a aluminosilikátových minerálů a jejich koncentrátů, které je investičně, energeticky, provozně a také environmentálně šetrné a z hlediska výtečnosti Li pravděpodobně i efektivnější, než výše uvedené způsoby.

35

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob získávání sloučenin prvků ze skupiny alkalických kovů, jehož podstata spočívá v tom, že se alespoň jeden minerál ze skupiny silikátů a/nebo aluminosilikátů, obsahující alespoň jeden prvek ze skupiny alkalických kovů, smíchá s činidlem obsahujícím a) alespoň jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, chloridy, sírany a siřičitany kovů alkalických zemin, zejména Ca , b) alespoň jednu látku schopnou uvolnit při tepelné úpravě chlór a/nebo chlorovodík a/nebo oxid sírový a/nebo oxid siřičitý, přičemž molární poměr uvolněného množství oxidu sírového a/nebo oxidu siřičitého, přičemž molární poměr množství oxidu sírového a/nebo oxidu siřičitého a/nebo chlóru a/nebo chlorovodíku k celkovému množství alkalických kovů obsažených ve směsi silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem je roven alespoň 0,5, přičemž velikost zrn každé složky směsi je nejvýše $0,25\text{ mm}$ a tato směs se podrobí homogenizaci, zkusování na velikost agregátů 1 mm až 125 mm s pevností v tlaku alespoň $0,3\text{ MPa}$ a dále zahřátí ve vertikálně či subvertikálně se pohybující vrstvě o síle alespoň 500 mm a rychlosti pohybu $0,01$ až $0,3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, na teplotu v rozmezí $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 15 minut až 150 minut při tlaku 90 kPa až 2 MPa , k plné nebo částečné dekarbonataci uhličitánů kovů alkalických zemin, pokud jsou ve směsi přítomny, dehydroxilaci a narušení struktury silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů, uskutečnění výměnných chemických reakcí, přičemž vznikne spečenec obsahující v převážné míře silikáty a aluminosilikáty kovů alkalických zemin, zejména Ca a chloridy a/nebo sírany a/nebo siřičitany

alkalických kovů, který je případně rozpojen (dezaglomerován) a následně podroben tepelné úpravě v oxidačním prostředí k získání sloučenin alkalických kovů a k roztavení a vitifikaci silikátů a aluminosilikátů alkalických zemin.

- 5 Podle jednoho výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je poměr $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2$ ve směsi silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem roven alespoň 1 a obsah $(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{SiO}_2$, přepočtený na obsah oxidů ve směsi silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem je alespoň 66,67 % hmotnosti.
- 10 Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu se alespoň jeden minerál ze skupiny silikátů a/nebo aluminosilikátů, obsahující alespoň jeden prvek ze skupiny alkalických kovů samotný nebo spolu s činidlem nebo s alespoň jednou látkou, kterou činidlo obsahuje, podrobí před zkoušením mechanochemické aktivaci ve vysokorychlostním protiběžném dvourotorovém mlýně, při vstřícné obvodové rychlosti rotorů nejméně 120 m.s^{-1} .
- 15 Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu se do směsi silikátového a/nebo aluminosilikátového minerálu spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy a sírany kovů alkalických zemin a zejména Ca, přidá roztok alespoň jedné látky ze skupiny chloridů alkalických zemin, zejména Ca a/nebo se na tuto směs působí kyselinou
- 20 chlorovodíkovou a/nebo sírovou a/nebo siřičitou, nebo jejím roztokem.
- Podle jiného výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu se ke směsi silikátového a/nebo aluminosilikátového minerálu spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy a sírany kovů alkalických zemin a zejména Ca, přidá před a/nebo v průběhu a/nebo po
- 25 zkoušení tuhé palivo, sloužící jako zdroj energie pro zahřátí této směsi.
- Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu se Cl a/nebo HCl a/nebo SO_3 a/nebo SO_2 , přivádí do zařízení pro ohřev zkoušené směsi při jejím zahřívání na teplotu v rozmezí 800°C až 1250°C jako složka paliva a/nebo plynů vyhřívajících zařízení pro ohřev.
- 30 Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je zkoušená směs silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem zahřívána ve vertikálně a/nebo subvertikálně se pohybující vrstvě, přičemž rychlost pohybu vrstvy je $0,01$ až $0,3 \text{ m.s}^{-1}$.
- 35 Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu mají pohyb zahřívané vrstvy zkoušené směsi a plynů v zařízení pro ohřev stejný směr.
- Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je směs ve vertikálně a/nebo subvertikálně se pohybující vrstvě zahřívána nepřímo.
- 40 Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je směs ve vertikálně a/nebo subvertikálně se pohybující vrstvě zahřívána nepřímo pomocí indukce střídavým elektromagnetickým polem o frekvenci 10 Hz až 500 Hz .
- 45 Podle jiného výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je rozpojený spečenec ve vzhledu podroben šokovému zahřátí v oxidačním prostředí na teplotu v rozmezí 1450°C až 3000°C po dobu nejvýše 5 sekund k odpaření sloučenin alkalických kovů a plnému roztavení silikátů a/nebo aluminosilikátů kovů alkalických zemin.
- 50 Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je spečenec před šokovým zahříváním rozpojen na zrna o velikosti menší než $0,2 \text{ mm}$.
- Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu mají zrna rozpojeného spečence při počátku jejich šokového zahřívání teplotu alespoň 500°C .

55

Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu se šokové zahřívání provádí ve vysokoteplotním plazmovém výboji nebo plameni plynového hořáku, přičemž je materiál rozpojeného spečence rozptýlen v proudu vzduchu a/nebo kyslíku a/nebo směsi paliva se vzduchem a/nebo kyslíkem v poměru 300 g/m³ až 5000 g/m³ a je přiveden do tohoto plazmového výboje nebo plamene hořáku.

Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je spalování paliva v hořáku aktivováno působením alespoň jednoho z následujících: mikrovlnné záření, vysokofrekvenční magnetické pole, stejnosměrný elektrický výboj, střídavý elektrický výboj, předežhře v spalovacího vzduchu.

Podle dalšího výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu je silikátová a/nebo aluminosilikátová tavenina zchlazena rychlostí alespoň 8 °C za 1 sekundu na teplotu nižší než 500 °C k její plné vitrifikaci.

Vynález je založen na tom, že při tepelné úpravě alespoň jednoho silikátového a nebo aluminosilikátového minerálu obsahujícího Li a další alkalické kovy, jako například spodumen, polucit, lepidolit, cinvaldit ($\text{KLiFe}_2 + \text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$) atd., za přítomnosti činidla obsahujícího jednak kovy alkalických zemin, zejména Ca a jednak látky schopné uvolnit těkavé plyny, jako je Cl_2 , SO_3 a další, dojde k rozkladu struktury silikátových nebo aluminosilikátových minerálů. Látkami schopnými uvolnit těkavé plyny mohou být podle výhodného uskutečnění i některé typy alternativních paliv. K rozkladu těchto minerálů dochází tak, že se nejprve uvolní F a OH vázané v (F, OH) skupině, pokud jsou v těchto minerálech přítomny a zároveň dojde k plné nebo částečné oxidaci $\text{Fe}^{\text{II}+}$ na $\text{Fe}^{\text{III}+}$ (pokud je v minerálu přítomno), uvolnění jedné molekuly H_2O a následnému vytvoření molekuly HF a její reakci s křemíkem SiO_2 tetraedrů ve struktuře fylosilikátu a vytvoření kyseliny fluorokřemičité. Dále, nebo pokud nejsou přítomny skupiny (F, OH) a Fe, tak například u minerálu spodumenu $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, dojde za přítomnosti sloučenin kovů alkalických zemin, zejména vápníku, k destrukci struktury silikátu nebo aluminosilikátu tak, že se Si a Al spojí s kovem alkalických zemin. Tím se uvolní alkalické kovy v podobě oxidů. Tyto ve formě oxidů nejsou schopny tékat za teplot nižších než 1700°C. Ale za teplot v rozmezí již 800°C - 1000°C vytvoří spolu s chlórem, případně SO_3 sole, které jsou schopné při teplotách v rozmezí teplot 900°C - 1670°C stupňů tékat. Při sníženém tlaku jsou tyto sloučeniny schopné tékat již v rozmezí 750 °C až 1350 °C. Aby mohlo k výše popsaným výměnným reakcím dojít, je nezbytné, aby jednotlivé složky směsi byly jemně mleté a celá směs musí být velice homogenní. Zároveň musí být při spékání směsi silikátového či aluminosilikátového minerálu se složkami činidla zachován stechiometrický poměr alkalických kovů a Cl a/nebo SO_3 a/nebo SO_2 . Protože zejména Cl, respektive HCl, ale i SO_3 a SO_2 mohou tékat za normálního tlaku již při teplotách kolem 400 °C, tedy za teplot nižších, než mohou proběhnout ve směsi výměnné reakce, je žádoucí provést zkoušení směsi a spékání provádět za zvýšeného tlaku, nebo v silnější subvertikálně či vertikálně se pohybující vrstvě, ideálně v souproudu režimu s plyny pohybujícími se při spékání v této vrstvě.

Na rozdíl od doposud známých metod má způsob podle tohoto vynálezu několik zásadních odlišností a výhod a je založen na tepelné úpravě spékáním silikátového a/nebo aluminosilikátového minerálu s činidlem, při kterém v závislosti na P/T podmínkách, vlhkosti směsi, na granulometrii zkušované suroviny, teplotním gradientu při spékání, síle a rychlosti pohybu vrstvy zkušované surovinové směsi v zařízení k jejímu ohřevu, a na rychlosti, směru a množství plynů procházející touto vrstvou, dojde ke vzniku spečence, obsahujícího chloridy nebo sírany, případně siřičitany Li a dalších alkalických kovů a silikáty a/nebo aluminosilikáty kovů alkalických zemin, zejména Ca. Protože je nezbytné, aby Cl, SO_2 či SO_3 a také alkálie ve směsi zůstali až do úplného proběhnutí všech potřebných reakcí, včetně reakcí výměnných, a aby veškeré alkálie ve spečenci přešly do formy chloridů, síranů či siřičitanů, je zapotřebí provádět spékání za zvýšeného tlaku nebo v silnější vrstvě, ve které dochází k zadržování Cl, HCl, SO_2 či SO_3 a které tak nemohou snadno z materiálu směsi ještě před vznikem spečence vytékat. Nejvhodnější zařízení k provádění tohoto procesu je vertikální či subvertikální šachtová pec, ve které lze zajistit, aby nedocházelo k předčasnému úniku

zadržování Cl, HCl, SO₂ či SO₃ a tedy k úplnému průběhu výměnných reakcí ve směsi při jejím spékání. V těchto zařízeních lze navíc k získání energie potřebné ke spékání využít tuhá paliva, včetně tuhých alternativních paliv, což umožňuje zlepšit ekonomickou bilanci procesu spékání.

- 5 Materiál spečence, který se při běžných postupech dále vyluhuje vodou či slabým kyselým roztokem k získání roztoků solí alkalických kovů je ale v tomto případě výhodně ještě za horka podroben rozpojení (dezaglomeraci) a další tepelné úpravě, s cílem co nejefektivnějšího odpaření sloučenin alkalických kovů a roztavení a následné vitrifikaci silikátů a/nebo alumosilikátů kovů alkalických zemin, zejména Ca, přítomných ve spečenci. Oxidační atmosféra při odpařování
10 sloučenin alkalických kovů a tavení silikátů a/nebo alumosilikátů kovů alkalických zemin je potřebná zejména tehdy, když je v některé ze složek směsi přítomno Fe alespoň v množství 2 % hmot., které za oxidačních podmínek přejde na Fe^{III+}, což je výhodné pro využití silikátového či alumosilikátového podílu materiálu spečence po odstranění sloučenin alkalických kovů, který obvykle Fe obsahuje, při výrobě stavebních pojiv.

- 15 Jako nejefektivnější způsob tepelné úpravy, při kterém velmi efektivně vytěkají sole alkalických kovů a materiál spečence je přeměněn na taveninu, se jeví jeho šokové zahřátí v oxidačním prostředí ve vzhledu k teplotě v rozmezí 1450 °C až 3000 °C a to po dobu prvních desetin sekundy až do zhruba 5 sekund. Před tímto šokovým zahřátím je potřeba, výhodně ještě za horka, spečenec
20 s obsahem solí alkalických kovů rozpojit na co nejmenší částice, ale ne větší než 0,2 mm. Malá velikost zrn rozpojeného (dezaglomerovaného) spečence, umožňuje při šokovém zahřátí ve vzhledu velmi rychlé a dokonalé přetavení silikátových a alumosilikátových složek spečenců a velmi rychlé a efektivní odpaření chloridů a síranů alkalických kovů případně chloridů alkalických zemin. Jemné mletí, nejlépe na velikost zrn pod 50 μm, jak ukázaly experimenty, je potřebné zejména v
25 případě spečenců s obsahem síranů alkalických kovů. Rovněž pro sírany obsahující spečence je potřebné použití vyšších teplot pro jejich odpaření a zároveň nižšího poměru pevné látky ke spalovacímu vzduchu či kyslíku v evaporačním hořáku. Na základě dosavadních experimentů se pro šokovou evaporaci jeví jako efektivnější receptury spečenců obsahujících hlavně chloridy alkalických kovů. Oxidační prostředí zajišťuje přechod veškerého v materiálu přítomného Fe na
30 trojmocnou formu. V této formě se pak stane Fe složkou silikátové nebo alumosilikátové taveniny. Směs přetavených drobných kapiček silikátové či alumosilikátové taveniny ve vzhledu a vytěkaných solí alkalických kovů pak lze šokově ochladit proudem chladného vzduchu nebo vody, například sprchováním ve venturiho pračce či podobném zařízení. Při prudkém ochlazení se přemění kapičky taveniny na drobné sférické skelné částice. V případě chlazení vzduchem
35 kondenzují vytěkané soli alkalických kovů na povrchu těchto sférických částic, které je tak následně nezbytné oddělit promýváním ve vodě. Šokové zahřátí ve vzhledu je velmi efektivní způsob souběžného odpaření solí alkalických kovů a přetavení silikátů a alumosilikátů kovů alkalických kovů a jejich přeměny na skelnou fázi. Je ale vzdálenější od tradičních procesů, využívaných ve výrobě cementů nebo jiných stavebních pojiv, kde se k provádění tepelných
40 procesů používají zejména rotační pece.

- Podle výhodného uskutečnění způsobu podle vynálezu se k následnému odpaření solí alkalických kovů ze spečence využívá pražení v rotační peci. Spečenec s obsahem solí alkalických kovů může
45 být ve druhé fázi, výhodně po jeho rozpojení na zrna menší než 5 mm, podroben pražení, výhodně v rotační peci za teplot v rozmezí 800 °C – 1350 °C a sníženém tlaku, tedy tlaku nižšímu, než je tlak atmosférický při odsávání plynů, jejichž součástí jsou odpařené sloučeniny alkalických kovů, které při sníženém tlaku a neustálému pohybu zrn spečence těkají při nižších teplotách, než je obvyklé za atmosférického tlaku a za statických podmínek. Materiál spečence po extrakci solí alkalických kovů pražením ale není dobře využitelný pro výrobu stavebních pojiv, protože
50 obsahuje v převážné míře krystalické fáze, jako jsou gehlenit, mervinit, larnit, grossulár, wollastonit atp., které nejsou hydraulicky ani pucolánově aktivní. Hydraulicky či pucolánově aktivních fází, jako je skelná fáze, brownmillerit či grossit obsahuje jen podřadné množství. Aby byl tento materiál dobře využitelný pro výrobu hydraulických pojiv, např. cementů, je třeba jej následně vitrifikovat. Zároveň je potřeba zajistit, aby Fe, pokud je v materiálu spečence přítomno,
55 přešlo veškeré na trojmocnou formu. Proto musí již při pražení, nebo dále při přetavení být

zajištěny oxidační podmínky. Přetavení v tenké vrstvě za oxidačních podmínek lze zajistit například v kontinuální vanové sklářské peci za teplot přesahujících většinou 1350 °C nebo opět ve přetavením ve vzhledu.

- 5 Při tomto postupu potřebujeme ale tři základní technologické fáze. V první fázi je vytvoření primárního spečence s obsahem chloridů, síranů nebo siřičitanů alkalických kovů. Druhou fází je pražení a odpařování sloučenin alkalických kovů za sníženého tlaku. Ve třetí fázi pak dojde k přetavení aluminosilikátového podílu. Provádění těchto tří fází je ale poměrně složité a je obtížné a běžně dostupné vanové sklářské pece, ve kterých by bylo možné kontinuální tavení spečence
10 zbaveného solí alkalických kovů provádět nemají většinou dostatečně vysokou kapacitu. Proto lze přetavení ve sklářské peci nahradit opět šokovým přetavením ve vzhledu. Nicméně provedení celého postupu pouze ve dvou základních fázích, tedy v první fázi vytvoření spečence s obsahem solí (chloridů, síranů či siřičitanů) alkalických kovů a ve druhé fázi následné současné odpaření těchto solí a přetavení aluminosilikátového podílu při tavení ve vzhledu, například ve
15 vysokoteplotním plynovém hořáku je efektivnější.

První fáze zůstává v obou případech stejná, tedy vytvoření primárního spečence s obsahem alkalických kovů. Další dvě fáze lze sloučit tak, že je primární spečenec rozpojen (dezaglomerován) na velmi drobné částice, což výrazně zvyšuje efektivitu odpařování solí
20 alkalických kovů a přetavení aluminosilikátového zbytku spečence. Takto rozpojený primární spečenec se podrobí šokovému zahřátí ve vzhledu, například ve vysokoteplotním hořáku či plazmatronu za teplot vyšších než 1450 °C. V této fázi dojde v průběhu zlomků sekundy až několika prvních sekund současně k odpaření sloučenin alkalických kovů a přetavení silikátových a aluminosilikátových složek spečence. Šokové zahřátí ve vzhledu zároveň umožňuje udržet
25 v průběhu tavení silikátových a aluminosilikátových fází vysoce oxidační prostředí. Tento postup je výhodný i z kapacitních důvodů.

Pokud je spečenec s obsahem solí alkalických kovů vytvořen na bázi fylosilikátových minerálů, které obsahují zvýšené množství F, bývají součástí tohoto spečence v malé míře i fáze jako je fluorit (CaF_2) nebo cuspidin $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$. Při následné tepelné úpravě dochází ke snížení teploty vzniku skelné fáze a to i při šokovém zahřátí a to často o více než 100 °C. Zároveň má skelná fáze sníženou viskozitu a proto se z ní chloridy nebo sírany alkalických kovů snadno uvolňují rovněž při nižších teplotách, než je tomu běžné, pokud by upravované minerály neobsahovaly F. V závislosti na poměru Ca:Si, tedy sytění systému vápníkem, teplotě a délce šokové úpravy
35 a rovněž podmínky rychlého chlazení, alespoň $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, má zbytkový materiál po získávání Li a dalších alkalických kovů formu kyselá, bazická či ultrabazická sklovitá fáze, tvořené především drobnými sklovitými sférickými částicemi - mikrosférami. Ke spékání silikátů a/nebo aluminosilikátů spolu s činidly v první fázi úpravy, tedy vytváření spečence, za teplot v rozmezí 800 °C až 1250 °C, v případě použití chloridových činidel většinou v rozmezí 800 °C až 900 °C je
40 výhodné, aby byla směs zkusovná, nejlépe ve formě pelet, granulí či briket z důvodu lepšího přestupu tepla, eliminace úniku Cl, HCl, SO_2 či SO_3 a také nedochází k významnějším reakcím ani s kyselými vyzdívkami na bázi šamotů. Při následném šokovém zahřátí, ke kterému dochází v plameni vysokoteplotního hořáku nebo ve výboji plazmatronu, nedochází ke kontaktu se stěnami vůbec nebo jen ve velmi omezeném měřítku. Proto je způsob získávání Li podle tohoto vynálezu
45 materiálově, energeticky i environmentálně velmi úsporný, neboť si vyžaduje menší objem surovin, nebo méně kvalitních surovin a také produkuje menší objem emisí CO_2 , ve srovnání s dříve známými způsoby. Pevné skelné zbytkové produkty neobsahují také žádné volné CaO a mohou být použity jako analog granulované vysokopecní strusky či jako vysoce kvalitní pucolány. Tyto sklovité partikule lze domílat, výhodně ve vysokorychlostním protiběžném mlýnu, který dovoluje i zpracování těchto materiálů do vlhkosti zhruba 30 % a jejich současné sušení. Při poměru $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ nižším než 1, vznikají tzv. kyselá skla. Po jemném pomletí je lze použít jako vysoce kvalitní pucolány pro přípravu pucolánových nebo směsných cementů. Proto jsou pevné produkty této úpravy, mikrosféry s naprostou převahou skelné fáze vhodné k použití jako pojiva nebo součást pojiv výrazně omezujících riziko vzniku alkalické reakce kameniva. Pro přípravu
50 hydraulických pojiv na bázi pevných zbytkových produktů po získávání Li a dalších alkalických

kovů dle tohoto vynálezu, je vhodné využití vysokorychlostního mletí či vibračních nebo horizontálních válcových mlýnů, protože některé typy mlýnů, jako třeba kulové mlýny nemusí být ke zpracování jemného vstupního materiálu o zrnitosti nižší než 200 μm dostatečně efektivní.

5 Řešení podle tohoto vynálezu je vhodné zejména pro zpracování chudších alumosilikátových, zejména fylosilikátových rud Li a dalších alkalických kovů, v případě, že je potřeba zpracovávat větší množství těchto rud při nižším poměru vápníku ke křemíku a hliníku, tedy ne jako doprovodný proces výroby cementářských slinků, ale výroby sklovitých latentně hydraulických látek nebo pucolánů. Rovněž žádný z výše uvedených patentů ani přihlášek nepoužívá pro
10 získávání alkalických kovů ze silikátových a/nebo alumosilikátových materiálů proces rozdělený do dvou a více fází, přičemž první fáze je vytvoření spečence obsahujícího většinou krystalické silikáty a alumosilikáty alkalických zemin, zejména Ca a sole, zejména chloridy či sírany alkalických kovů. V první fázi je důležité, aby Cl a/nebo HCl a/nebo SO_3 a/nebo SO_2 nevytékali ze směsi dříve, než dojde k vytvoření solí alkalických kovů a neklesala tak výtěžnost procesu pod
15 přípustnou hranici. To je zajištěno tím, že je směs silikátů a/nebo alumosilikátů obsahem alkalických kovů spolu s činidlem zkusována a zahřívána na teploty v rozmezí 800 °C až 1250 °C za zvýšeného tlaku a/nebo v silnější vrstvě, ve které když dojde k vytěkání Cl a/nebo HCl a/nebo SO_3 a/nebo SO_2 , jsou tyto aniony v chladnější zóně vrstvy opět zachyceny alkalicko - zeminovou složkou činidla. Aby bylo riziko vytěkání Cl, HCl, SO_2 či SO_3 eliminováno, je potřeba provádět
20 spékání zkusované směsi v silnější pohyblivé vrstvě směsi. Toho lze dosáhnout nejlépe ve speciálně upravených šachtových přehřívacích či šachtových pecích. Při protiproudém spékání, tedy když se plyny procházející vrstvou zkusované směsi pohybují proti směru jejího pohybu, hrozí, že se budou částečně uvolňovat a vytěkávat z povrchových vrstev partikulí směsi pro spékání soli alkalických kovů, které budou kondenzovat na povrchu jiných partikulí v chladnějších
25 částech vrstvy. Tyto zkondenzované sole mohou jednotlivé partikule směsi slepovat a bránit tak plynulému průchodu plynů. Proto je potřeba zajistit, aby byl směr pohybu zkusované směsi ve vrstvě a plynů, které jí prochází, stejný.

Řešení podle tohoto vynálezu umožňuje plné a bezodpadní využití vstupních surovin, snad s výjimkou odpadního CO_2 , vznikajícího při spalování paliva v hořáku a dekarbonataci uhličitánů
30 kovů alkalických zemin, pokud jsou v surovinové směsi přítomné. Jak již bylo uvedeno, sklovité silikáty a alumosilikáty kovů alkalických zemin lze využít jako složku hydraulických pojiv - cementů a geopolymérů. Sklovité mikrosféry lze ale také využít jako abrazivní materiál - balotinu nebo jako náplně do různých filtrů či chemických reaktorů.

35 Řešení podle tohoto vynálezu, kromě výše uvedeného, umožňuje efektivní využití pro tento proces i směsi s vlhkostí až do zhruba 50 % hmotnosti. Toto řešení rovněž předkládá možnost rekuperace tepla při kondenzaci těkavých sloučenin alkalických kovů, které lze kondenzovat v rekuperačních kondenzačních zařízeních, chlazených vzduchem a/nebo vodou. Směs plynu, respektive vzduchu,
40 spolu s roztavenými alumosilikáty alkalických zemin, především Ca a vytěkané sole, především chloridy alkalických kovů, která vystupuje z hořáku nebo plazmatronu při šokovém zahřátí spečence je zahřátá na vysokou teplotu, a k tomu, aby se kapičky silikátové či alumosilikátové taveniny změnily ve sklo a aby z této směsi zkondenzovaly odpařené sole alkalických kovů je nezbytné tuto vícefázovou směs zchladit. Při tomto procesu lze získat zpět značnou část tepla, které
45 bylo nezbytné do procesu vložit, a které může vstoupit do procesu první či druhé etapy tepelného zpracování surovinové směsi například pro přehřev spalovacího vzduchu pro hořák/y pece ve kterých probíhá spékání či pro hořák/y zajišťuje šokové zahřátí dezaglomerovaného slinku. Případně lze toto teplo využít pro jiné technologické operace, ale na rozdíl od jiných řešení, je užitečně využito, což pozitivně přispívá k ekonomice procesu získávání sloučenin Li a dalších
50 alkalických kovů.

Vynález je dokumentován příklady provedení, aniž by se jimi omezoval.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

5

Smícháním čistého, jemně kalcitického vápence, jemně mletého cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec a práškového CaCl_2 se vytvoří surovinová směs v poměru uvedeném v tabulce č. 1. Pak se podrobí spolu se 7 % hmotnosti vody, vztaženo ke hmotnosti suchých složek směsi, peletizaci na průměrnou velikost pelet v rozmezí 1 mm - 15 mm a tyto pelety se následně podrobí 10 spékání v šachtové peci za teploty 850°C po dobu 30 min. Při spékání v peci dojde k vysušení směsi, dekarbonataci kalcitu, dehydroxilaci cinvalditu, a k reakci mezi CaCl_2 a CaO a SiO_2 , FeO , Al_2O_3 a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl_2 a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu na spečenec směsi obsahující silikáty, aluminosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec této směsi je okamžitě po výstupu 15 z pece ještě za horka rozpojen ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru - na zrna o velikosti menší než $150\text{ }\mu\text{m}$, která jsou smíchána se vzduchem v poměru $2,35\text{ kg zrn}/1\text{ m}^3\text{ vzduchu}$. Takto zvuníklá směs zrn a vzduch je pak použita jako spalovací vzduch v hořáku, ve kterém je při teplotě 1750°C spalován zemní plyn. Tím dojde k roztavení zrn aluminosilikátů a silikátů Ca a Fe, a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů současně dojde k vypaření přebytečného CaCl_2 . 20 Vzniknou drobné sférické kapky aluminosilikátové taveniny, které jsou spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů a proudem horkých spalin přivedeny do vodní sprchy, kde rychlým zchlazením kapek aluminosilikátové taveniny dojde ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ cca. 0,78, obsahem $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ve výši 72,9 % a poměrem $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,70$, přičemž současně vznikne vodný roztok solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze 25 je oddělena od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako sklovitý bazický pucolán. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod.

30 Tabulka č. 1 - složení surovinové směsi pro získávání Li a dalších alkalických kovů a bazického sklovitého pucolánu jako vedlejšího produktu

	Vápenec kalcitický (600 kg)	Cinvaldit (1000 kg)	CaCl_2 (250 kg)
CaCO_3	580,8	0	0
CaO	325,5	0	90,3
SiO_2	8,58	487,2	0
Al_2O_3	3,06	201,7	0
Fe_2O_3	1,38	120,8	0
SO_3	0,42	0	0
Cl	0	0	159,725
F	0	30	0
$\Sigma\text{ alk.}$	0,1	100	0

Příklad 2

35

Smícháním na velikost zrn menší než $70\text{ }\mu\text{m}$ samostatně mletého cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec, samostatně mletému na velikost zrn menší než $70\text{ }\mu\text{m}$ čistého kalcitického vápence a 30 % HCl v poměru uvedeném v tabulce č. 2, vznikne vlhká surovinová směs, ve které 40 dojde k reakci mezi CaCO_3 a HCl na CaCl_2 , při které se uvolní CO_2 z CaCO_3 vstupujícího do reakce a voda, zbylá z HCl . Vlhká směs je přiváděna granulátoru, ve které zkusována a následně jsou granule směsi o průměru cca. 5 mm a délce cca. 10 mm spékány v šachtové peci v protiproudém režimu na teplotu 830°C po dobu 90 min.

Při spékání směsi dojde k dekarbonataci kalcitu, dehydroxilaci cinvalditu, a k reakci mezi CaCl_2

- a CaO a SiO₂, FeO, Al₂O₃ a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl₂ a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu na spečenec obsahující silikáty, aluminosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru rozpojen na zrna o velikosti menší než 100 µm a smíchán v poměru 1,25 kg / 1 m³ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v hořáku, ve kterém je spalován zemní plyn při teplotě 1750 °C, ve kterém dojde k roztavení zrn aluminosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů. Dojde rovněž k vypaření přebytečného CaCl₂. Drobné sférické kapky aluminosilikátové taveniny spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vodní sprchy, kde dojde rychlému zchlazení kapek aluminosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem CaO:SiO₂ = 1,14 a poměrem CaO+SiO₂/Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 3,16, a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je prudce zchlazena oddělena od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopeční strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod.

Tabulka č. 2 - složení surovinové směsi pro získávání solí Li a dalších alkalických kovů a analogu bazické granulované strusky jako vedlejšího produktu

	Vápenec kalcitický (1000 kg)	Cinvaldit (1000 kg)	HCl (500 kg)
CaCO ₃	968,75	0	0
CaO	542,5	0	0
SiO ₂	14,3	487,2	0
Al ₂ O ₃	5,1	201,7	0
Fe ₂ O ₃	2,3	120,8	0
SO ₃	0,7	0	0
Cl	0	0	146,89
F	0	30	0
Σ alk.	0,1	100	0

Příklad 3

- Smícháním vápenného slínovce o zrnitosti 0-8 mm, cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec o zrnitosti 0-0,5 mm a suchého práškového chloridu vápenatého, v poměru uvedeném v tabulce č. 3, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně při vstříčné obvodové rychlosti 210 m.s⁻¹ na průměrnou zrnitost menší než 50 µm a která je následně míchána s přídavkem 5 % hmotnosti vody a peletizována v briketačním rotačním lisu. Brikety o rozměru 15 x 15 x 30 mm jsou podrobeny spékání v šachtové peci za teploty 830 °C po dobu 45 minut při souproudečném režimu. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dekarbonataci kalcitu přítomném ve vápenném slínovci, dehydroxilaci cinvalditu a dalších fylosilikátů přítomných ve vápenném slínovci a k reakci mezi CaCl₂ a CaO a SiO₂, FeO, Al₂O₃ a F složek přítomných v cinvalditu a vápenném slínovci a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl₂ a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu a dalších fylosilikátech na spečenec obsahující silikáty, aluminosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru rozpojen na zrna o velikosti menší než 100 µm a smíchán v poměru 1 kg / 1 m³ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v hořáku s dlouhým plamenem, ve kterém je spalován zemní plyn při teplotě 1680 °C, ve kterém dojde k roztavení zrn aluminosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů. Dojde rovněž k vypaření přebytečného CaCl₂. Drobné sférické kapky aluminosilikátové taveniny spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením kapek aluminosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem CaO:SiO₂ = 1,18 a poměr CaO+SiO₂/Al₂O₃

+ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,8$ a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je oddělena od roztoku solí alkalický kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod. Tabulka č. 3 - složení surovinové směsi pro přípravu bazické granulované strusky v šachtové peci s vnitřním ohřevem

Tabulka č. 3 - složení surovinové směsi pro získávání solí Li a dalších alkalických kovů a analogu bazické granulované strusky jako vedlejšího produktu

	Vápnitý slínovec Úpohlavy (1750 kg)	Cinvaldit (1000 kg)	CaCl_2 (200 kg)
CaCO_3	1323,441	0	0
CaO	804,323	0	72,23
SiO_2	242,725	487,2	0
Al_2O_3	72,45	201,7	0
Fe_2O_3	23,625	120,8	0
SO_3	10,325	0	0
Cl	1,225	0	127,77
F	0	30	0
Σ alk.	1,75	100	0

Příklad 4

Smícháním páleného hrudkového vápna o zrnitosti 0-16 mm; cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec o zrnitosti 0-1 mm a práškového CaCl_2 , v poměru uvedeném v tabulce č. 4, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než $50 \mu\text{m}$ a která je následně míchána s přidávkou 15 % hmotnosti vody a peletizována v na peletizační míse. Pelety o velikosti 1 až 10 mm podrobeny spékání v etážové peci za teploty 830°C po dobu 30 minut. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dehydroxilaci cinvalditu a k reakci mezi CaCl_2 a CaO a SiO_2 , FeO , Al_2O_3 a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl_2 a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu na spečenec obsahující silikáty, alumosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru rozpojen na zrna o velikosti menší než $50 \mu\text{m}$ a smíchán v poměru $2,5 \text{ kg} / 1 \text{ m}^3$ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v hořáku s dlouhým plamenem, ve kterém je spalován zemní plyn při teplotě 1720°C , ve kterém dojde k roztavení zrn alumosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů. Dojde rovněž k vypaření přebytečného CaCl_2 . Drobné sférické kapky alumosilikátové taveniny spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalín do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením kapek alumosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,06$ a poměr $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,09$ a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je oddělena ve vodní sprše od roztoku solí alkalický kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod. Teplo z chlazení roztavených silikátových a alumosilikátových částic a lapání solí alkalických kovů pomocí vodní sprchy je rekuperováno pomocí známých způsobů a využito pro zahušťování a další technologické zpracování roztoků alkalických kovů.

Tabulka č. 4 - složení surovinové směsi pro získávání solí Li a dalších alkalických kovů a analogu bazické granulované strusky jako vedlejšího produktu surovinová směs pro přípravu taveniny pro výrobu minerálních vláken nebo granulované strusky

	Vápno nehašené (500 kg)	Cinvaldit (1000 kg)	CaCl ₂ (250 kg)
CaCO ₃	0	0	0
CaO	462,3	0	90,3
SiO ₂	21,3	487,2	0
Al ₂ O ₃	12,6	201,7	0
Fe ₂ O ₃	3,8	120,8	0
SO ₃	0	0	0
Cl	0	0	159,725
F	0	30	0
Σ alk.	0	100	0

Příklad 5

- 5 Smícháním čistého kalcitického vápence, cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec a CaCl₂ se vytvoří surovinová směs v poměru uvedeném v tabulce č. 1, která se mele a zároveň homogenizuje ve vysokorychlostním protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 50 μm. Pak se podrobí spolu se 7 % hmotnosti vody, vztaženo ke hmotnosti suchých složek směsi, peletizaci v peletizačním bubnu. Pelety do rozměru 1 mm až 10 mm se smíchají s 20 % hmotnosti tuhého alternativního paliva o výhřevnosti cca. 15 MJ/kg a podrobí spékání v šachtové peci za teploty 850 °C po dobu 120 minut v souproudečném režimu. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dekarbonataci kalcitu, dehydroxilaci cinvalditu, a k reakci mezi CaCl₂ a CaO a SiO₂, FeO, Al₂O₃ a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl₂ a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu na spečenec obsahující silikáty, alumosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru rozpojen na zrna o velikosti menší než 50 μm a smíchán v poměru 2,75 kg / 1 m³ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v plazmovém výbojem aktivovaném hořáku, ve kterém je spalován zemní plyn při teplotě 2050 °C, ve kterém dojde k roztavení zrn alumosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů. Dojde rovněž k vypaření přebytečného CaCl₂. Drobné sférické kapky alumosilikátové taveniny spolu s vytékajícími solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalín do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením kapek alumosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem CaO:SiO₂ = 1,24 a poměrem CaO+SiO₂/Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 3,35, a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je prudce zchlazena oddělena ve vodní sprše od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod.

30 Příklad 6

- Smícháním vápenného slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy, společnosti Lafarge Cement a.s. akalcitického vápence, cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec, a chloridu vápenatého energosádrovce a chloridu vápenatého v poměru uvedeném v tabulce č. 6, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 40 μm a která se dále podrobí předehřátí a spolu s 8 % hmotnosti vody granulaci na zrnitost granulí 1 - 30 mm a dále spékání v šachtové peci kalcinaci v předkalcinátoru za teploty 890 °C po dobu 120 minut a následně tavení v rotační peci o poměru průměru : délce 1:17, díky vhodnému složení a zvýšenému obsahu F pouze při teplotě 1340 °C v nejteplejší zóně pece a době průchodu pecí 20 minut. Při spékání a následném tavení dojde rozkladu cinvalditu, uhličitanu vápenatého, a chloridu vápenatého a síranu vápenatého, a vytvoření spečenec s obsahem chloridů a síranů alkalických kovů, alumosilikátů Ca a fluorosilikátů Ca. Spečenec je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru rozpojen na zrna o velikosti menší než 50 μm a smíchán v poměru 1,25 kg / 1 m³ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v plazmovém výbojem aktivovaném hořáku, ve kterém je spalován zemní plyn při teplotě 2050 °C,

ve kterém dojde k roztavení zrn aluminosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů. Dojde rovněž k vypaření přebytku CaCl_2 . Drobné sférické kapky aluminosilikátové taveniny spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením kapek aluminosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,14$, poměrem $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,26$, ve kterém je obsah $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 75,31$ % hmot. a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je prudce zchlazena a oddělena ve vodní sprše od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod.

Tabulka č. 6 - složení surovinové směsi pro získávání solí Li a dalších alkalických kovů a analogu bazické granulované strusky jako vedlejšího produktu

	Vápenec kalcitický (1000 kg)	Cinvaldit (1000 kg)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100 kg)	CaCl_2 (100 kg)
CaCO_3	968,75	0	0	0
CaO	542,5	0	32,57	36,12
SiO_2	14,3	487,2	0	0
Al_2O_3	5,1	201,7	0	0
Fe_2O_3	2,3	120,8	0	0
SO_3	0,7	0	46,5	0
Cl	0	0	0	63,89
F	0	30	0	0
H_2O	0	0	20,93	0
Σ alk.	0,1	100	0	0

Příklad 7

Smícháním čistého kalcitického vápence, cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec a CaCl_2 se vytvoří surovinová směs v poměru uvedeném v tabulce č. 1, která se mele a zároveň homogenizuje ve vysokorychlostním protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 50 μm . Pak se podrobí spolu se 7 % hmotnosti vody, vztaženo ke hmotnosti suchých složek směsi, peletizaci v peletizačním bubnu. Pelety do rozměru 1 mm až 10 mm se smíchají s 20 % hmotnosti tuhého alternativního paliva o výhřevnosti cca. 15 MJ/kg a podrobí spékání v šachtové peci za teploty 850 °C po dobu 120 minut v souproutém režimu. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dekarbonaci kalcitu, dehydroxilaci cinvalditu, a k reakci mezi CaCl_2 a CaO a SiO_2 , FeO, Al_2O_3 a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl_2 a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu na spečenec obsahující silikáty, aluminosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve válcovém mlýnu rozpojen na zrna o velikosti menší než 4 mm a pražen v rotační peci za tlaku cca. 60 kPa, ze které jsou odsávány plynné produkty, včetně vytěkaných chloridů alkalických kovů. Spečenec zbavený solí alkalických kovů pražením v rotační peci je roztaven v kontinuální vanové sklářské peci se čtyřmi řadami průletů na taveninu, která je vitrifikována pomocí známým způsobem rychlého chlazení vodou na analog granulované vysokopecní strusky s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,24$ a poměrem $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,35$.

Příklad 8

Smícháním čistého kalcitického vápence, cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec a CaCl_2 se vytvoří surovinová směs v poměru uvedeném v tabulce č. 1, která se mele a zároveň homogenizuje ve vysokorychlostním protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 50 μm . Pak se podrobí spolu se 7 % hmotnosti vody, vztaženo ke hmotnosti suchých složek směsi, peletizaci v

peletizačním bubnu. Pelety do rozměru 1 mm až 10 mm se smíchají s 20 % hmotnosti tuhého alternativního paliva o výhřevnosti cca. 15 MJ/kg a podrobí spékání v šachtové peci za teploty 850 °C po dobu 120 minut v souproutém režimu. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dekarbonataci kalcitu, dehydroxilaci cinvalditu, a k reakci mezi CaCl_2 a CaO a SiO_2 , FeO , Al_2O_3 a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl , resp. HCl uvolněným z CaCl_2 a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu na spečenec obsahující silikáty, aluminosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve válcovém mlýnu rozpojen na zrna o velikosti menší než 4 mm a pražen v rotační peci za tlaku cca. 60 kPa, ze které jsou odsávány plynné produkty, včetně vytěkaných chloridů alkalických kovů. Spečenec zbavený solí alkalických kovů pražením v rotační peci je ještě za horka dezaglomerován ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru na zrna menší než 250 μm , která jsou smíchána v poměru 2,75 kg / 1 m³ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v plazmovém výbojem aktivovaném hořáku, ve kterém je spalován zemní plyn při teplotě 2050 °C, ve kterém dojde k roztavení zrn aluminosilikátů a silikátů Ca a Fe . Drobné sférické kapky aluminosilikátové taveniny unášené horkými spaliny jsou rychle zchlazeny ve vortexovém směšovači s pětinasobkem vzduchu vztáženém k objemu spalin, unášejícím kapky taveniny. Tímto šokovým zchlazením na teplotu nižší než 400 °C dojde ke vzniku vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,24$ a poměrem $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,35$, které jsou od proudu plynu odděleny v cyklonu. Ohřátý vzduch ve směsi se spaliny lze využít k technologickým účelům nebo k rekuperaci energie, včetně ohřevu média pro výrobu elektrické energie.

Příklad 9

Smícháním jemně mletého vápenného slínovce z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., jemně mletého cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec (obojí na velikost zrna pod 50 mikrometrů) a 95 % H_2SO_4 v poměru uvedeném v tabulce č. 7, vznikne vlhká surovinová směs obsahující CaCO_3 , jílové minerály obsažené ve vápenném slínovci, cinvalditový koncentrát, a síran vápenatý. Tato vlhká směs se přivádí briketačního lisu. Briketky o velikosti 20 x 20 x 30 mm jsou následně spékány v šachtové peci s protiproudým režimem, ve které dochází k jejímu vysušení briketek a spékání za teploty 890 °C po dobu 95 minut. Při spékání dojde k tepelnému rozkladu CaCO_3 na CaO a CO_2 a k reakci v pevné fázi mezi cinvalditovým koncentrátem, CaO a síranem vápenatým, za vytvoření síranů alkalických kovů a silikátů a aluminosilikátů Ca a Fe a fluorosilikátů Ca . Tímto vznikne vícesložkový spečenec. Ten je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka ve válcovém mlýně rozpojen na zrna o velikosti menší než 250 μm a smíchán v poměru 0,9 kg / 1 m³ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v hořáku aktivovaném mikrovlnným zářením přiváděným třemi hroty kolmo na osu plamene ve vzdálenosti 180 mm za ústím hořáku, vzájemně svírajícími úhel 120°, přičemž každým hrotem je přiváděno MW záření o výkonu 1,5 kW. V mikrovlnami aktivovaném hořáku je spalován zemní plyn při teplotě 2250 °C, ve kterém dojde k roztavení zrn aluminosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření síranů a fluoridů alkalických kovů, ale i částečnému odpaření oxidů a následně jejich zpětné kondenzaci. Drobné sférické kapky aluminosilikátové taveniny spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů a přebytečného SO_3 jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením kapek aluminosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,2$, poměrem $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,86$, ve kterém je obsah $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 79,57$ % hmot. a slabě kyselého vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je prudce zchlazena a oddělena ve vodní sprše od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány ze slabě kyselého roztoku pomocí již známých metod.

Tabulka č. 7- složení surovinové směsi pro získávání solí Li a dalších alkalických kovů a analogu bazické granulované strusky jako vedlejšího produktu

	Vápnitý slínovec Úpohlavy (2000 kg)	Cinvaldit (1000 kg)	H ₂ SO ₄ (95 %) (200 kg)
CaCO ₃	1512,5	0	0
CaO	919,23	0	0
SiO ₂	277,4	487,2	0
Al ₂ O ₃	82,8	201,7	0
Fe ₂ O ₃	27	120,8	0
SO ₃	11,8	0	0
Cl	1,4	0	1,52
F	0	30	0
H ₂ O	0	0	36,73
Σ alk.	2	100	0

Příklad 10

- 5 Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., nehašeného vápna, CaCl₂ a cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec v poměru uvedeném v tabulce č. 7, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně při vstřicné obvodové rychlosti 210 m.s⁻¹ na průměrnou zrnitost menší než 40 μm a která se dále podrobí spolu s 9 % hmotnosti vody briketaci na brikety o rozměrech
- 10 35 x 50 x 80 mm a následně se granule podrobí sušení a spékání v šachtové peci se souprůdným režimem za teploty 830 °C po dobu 45 minut, ve kterém je pohyb zkusovně směsi regulován kovovou šroubovicí, procházející celou výškou šachtové pece a průměru 2,5 metru a výšce 30 m. Pec je vybavena nepřímým ohřevem aktivní zóny pece pomocí elektromagnetické indukce pomocí střídavého pole o frekvenci 30 Hz, které je generováno dutou, kapalinou chlazenou kovovou
- 15 spirálou ovinutou na keramickém plášti pece. Toto pole ohřívá šroubovici, regulující pohyb směsi v peci a vestavěná kovová tělesa ve vyzdívce pece. Tyto kovové součásti pak ohřívají spěkanou směs v aktivní zóně pece. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dekarbonatácii kalcitu, dehydroxilaci cinvalditu, a k reakci mezi CaCl₂ a CaO a SiO₂, FeO, Al₂O₃ a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl₂ a alkalickými kovy přítomnými
- 20 v cinvalditu na spečenec obsahující silikáty, alumosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z rotační ještě za horka ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru rozpojen na zrna o velikosti menší než 70 μm a smíchán v poměru 4,75 kg / 1 m³ kyslíku, který je pak použit jako oxidační činidlo v plazmovém výbojem aktivovaném hořáku, ve kterém je spalován zemní plyn při teplotě 2150 °C, ve kterém dojde
- 25 k roztavení zrn alumosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů. Dojde rovněž k vypaření přebytečného CaCl₂. Drobné sférické kapky alumosilikátové taveniny spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením kapek alumosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem CaO:SiO₂ = 1,39 a poměrem
- 30 CaO+SiO₂/Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 4,23, obsahem CaO + SiO₂ = 80,87 a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je prudce zchlazena oddělena ve vodní sprše od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod.

35

Příklad 11

- Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., čistého vysokoprocentního kalcitického vápence z ložiska Čertovy schody, Li-Fe muskovitového
- 40 koncentrátu z ložiska Krásno a CaCl₂ v poměru uvedeném v tabulce č. 8, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně při vstřicné obvodové rychlosti 210 m.s⁻¹ na průměrnou zrnitost menší než 30 μm a která se dále podrobí spolu se 7 % hmotnosti vody peletizací na velikost pelet v rozmezí 1 - 25 mm. Pelety se smíchají s tuhým

aleternativním palivem o maximální velikosti zrn 15 mm a následně spékají v prstencové šachtové peci se šamotovou vyzdívkou teploty 870 °C po 25 minut. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dekarbonataci kalcitu přítomném ve vápenci, dehydroxilaci Li - Fe muskovitu, k reakci mezi CaCl_2 a CaO a SiO_2 , FeO , Al_2O_3 a F složek přítomných v Li - Fe muskovitu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl_2 a alkalickými kovy přítomnými v Li - Fe muskovitu na spečenec obsahující silikáty, aluminosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z šachtové pece ještě za horka ve ventilátorovém mlýně - rozpojen na zrna o velikosti menší než 50 μm a smíchán v poměru 2,95 kg / 1m³ vzduchu, který je pak použit jako spalovací vzduch v hořáku s dlouhým plamenem, aktivovaném mikrovlnným zářením přiváděným třemi hroty kolmo na osu plamene ve vzdálenosti 150 mm za ústím hořáku, vzájemně svírajícími úhel 120°, přičemž každým hrotem je přiváděno MW záření o výkonu 1,5 kW. V mikrovlnami aktivovaném hořáku je spalován zemní plyn při teplotě 2250 °C, ve kterém dojde k roztavení zrn aluminosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů, ale i částečnému odpaření oxidů a následně jejich zpětné kondenzaci. Drobné sférické kapky aluminosilikátové taveniny spolu s vytékajícími solemi alkalických kovů a přebytečného vytěkaného CaCl_2 jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vortexového směšovače, kde dojde ke smíchání s chladným vzduchem o teplotě okolí a šokovému zchlazení na teplotu pod 250 °C a k zesklivatění kapek aluminosilikátové taveniny za vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,11$, poměrem $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,31$, ve kterém je obsah $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 81,14$ % hmot. na kterých kondenzují chloridy alkalických kovů a Ca. Tato směs je přiváděna do filtru. Směs vitrifikovaných aluminosilikátových částic a solí alkalických kovů a Ca je následně promyta ve vodě a soli alkalických kovů jsou dále získávány pomocí již známých metod. Vzduch o teplotě cca. 200 °C, odcházející z filtru, lze použít k technologickým účelům při zpracovávání výluhu s obsahem solí alkalických kovů nebo k rekuperaci energie. Sklovité aluminosilikátové částice jsou mlety v protiběžném vysokorychlostním mlýně na velikost zrna pod 20 μm pro použití na výrobu speciálních struskoportlandských cementů.

Tabulka č. 8 - složení surovinové směsi pro získávání solí Li a dalších alkalických kovů a analogu bazické granulované strusky jako vedlejšího produktu

	Vápence kalcitický (1200 kg)	Fe-Li muskovit (1000 kg)	CaCl_2 (100 kg)
CaCO_3	1162,5	0	0
CaO	651	0	36,12
SiO_2	17,16	599,6	0
Al_2O_3	6,12	180,5	0
Fe_2O_3	2,76	112,5	0
SO_3	0,84	0	0
Cl	0	0	63,89
F	0	9,8	0
Σ alk.	0	55,88	0

Příklad 12

Smícháním jemně mletého čistého kalcitického vápence, jemně mletého spodumenného koncentráту a práškového CaCl_2 se vytvoří surovinová směs v poměru uvedeném v tabulce č. 9, přičemž všechny složky směsi mají velikost zrn ne větší než 50 μm . Pak se směs podrobí spolu se 7 % hmotnosti vody, vztaženo ke hmotnosti suchých složek směsi, peletizaci na velikost pelet v rozmezí 5 mm - 15 mm a tyto pelety se následně podrobí spékání v šachtové peci za teploty 850 °C po dobu 45 min. Při spékání v peci dojde k vysušení směsi, dekarbonataci kalcitu, rozkladu spodumenu a k reakci mezi CaCl_2 a CaO a SiO_2 , FeO , Al_2O_3 a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl_2 a Li přítomném ve spodumenu za vzniku spečenice obsahující silikáty a Ca a chloridy alkalických kovů. Spečenec této směsi je okamžitě po výstupu z pece ještě za horka rozpojen ve dvouhřídelovém mlýnu na zrna o velikosti menší než 10 mm. Takto rozpojený spečenec je pražen za teploty 1450 °C v rotační peci za neustálého odsávání spalin s vytékajícím LiCl z tlaku

cca. 52 kPa. Tím dojde k vytěkání LiCl a přebytečného a ke vzniku aliticko - belitického portlandského slínku s poměrem CaO:SiO₂ cca. 2,85. Portlandský slínek je chlazen na roštovém chladiči a standardním způsobem zpracováván do cementů, vytěkané chloridy Li a Ca jsou po jejich kondenzaci a rozpuštění ve vodě odděleny a rafinovány známými postupy.

Tabulka č. 9 - složení surovinové směsi pro získávání solí Li a dalších alkalických kovů a analogu bazické granulované strusky jako vedlejšího produktu

	Vápenec kalcitický (3500 kg)	Spodumen (1000 kg)	Fe ₂ O ₃ (200 kg)	CaCl ₂ (320 kg)
CaCO ₃	3390,6	0	0	0
CaO	1898,75	0	0	118,17
SiO ₂	50,05	645	10	0
Al ₂ O ₃	5,1	274	0	0
Fe ₂ O ₃	17,85	0	190	0
SO ₃	2,45	0	0	0
Cl	0	0	0	201,83
F	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0
Σ alk.	0,35	37,3 (Li)	0	0

Příklad 13

Vyluhovaný usušený spečenec sádrové metody spékání cinvalditového koncentráту z Cínovce, obsahující 38,2 % CaO, 30,17 % SiO₂, 9,89 % Al₂O₃, 5,4 % Fe₂O₃, 8,24 % SO₃, 4,9 % alkálií a 2,2 % MgO a dalších látek, je pomlet na zrnitost pod 40 μm a smíchán v poměru 1,25 kg / 1 m³ vzduchu a daná směs je prohnána přes stejnosměrný výboj plazmatronu, ve kterém dojde k roztavení a částečnému odpaření zrn alumosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření síranů a oxidů alkalických kovů. Drobné sférické kapky alumosilikátové taveniny spolu s vytěkanými silikáty a zbytkovými oxidy a solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením ke kondenzaci a vytvoření kapek alumosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem CaO:SiO₂ = 1,08 a poměr CaO+SiO₂/Al₂O₃ + Fe₂O₃ = 4,47, množství CaO + SiO₂ = 79,62 % a vodného roztoku solí alkalických kovů, a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je prudce zchlazena oddělena od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod. Tímto způsobem lze získat větší část alkalických kovů, zejména K, Rb a Cs, která se běžným vyluhováním ze spečenců sádrové metody, vzhledem k tomu že jsou tyto alkalické kovy vázány v živcích a dalších nerozpustných fázích, získat nedají.

Příklad 14

Smícháním páleného hrudkového vápna o zrnitosti 0-16 mm; cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec o zrnitosti 0 - 1 mm a práškového CaCl₂, v poměru uvedeném v tabulce č. 4, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 50 μm a která je následně míchána s přísádkou 15 % hmotnosti vody a zkusována v briketovacím lisu na velikost briket 50 x 60 x 100 mm. Pelety jsou podrobeny spékání v šachtové za teploty 830 °C po dobu 65 minut. Při spékání v peci dochází k vysušení směsi, dehydroxilaci cinvalditu a k reakci mezi CaCl₂ a CaO a SiO₂, FeO, Al₂O₃ a F složek přítomných v cinvalditu a k reakci mezi Cl, resp. HCl uvolněným z CaCl₂ a alkalickými kovy přítomnými v cinvalditu na spečenec obsahující silikáty, alumosilikáty a fluorosilikáty Ca a Fe a chloridy alkalických kovů. Spečenec je okamžitě po výstupu z rotační ještě za horka rozpojen ve válcovém a následně ve ventilátorovém mlýně - dezaglomerátoru na zrna o velikosti menší než

50 μm a smíchán v poměru 2,8 kg / 1 m^3 vzduchu, který je pak použit jako primární spalovací vzduch v hořáku s dlouhým plamenem, situovaným v ose cívky tvořené dutou měděnou, vodou chlazenou trubkou s 24 závitů, která generuje vysokofrekvenční magnetické pole o frekvenci 300 kHz. Toto vysokofrekvenční střídavé magnetické pole aktivuje spalování zemního plynu, které probíhá při teplotě 2150 °C. V plameni dojde k roztavení zrn alumosilikátů a silikátů Ca a Fe a k odpaření chloridů a fluoridů alkalických kovů. Dojde rovněž k vypaření přebytečného CaCl_2 . Při této teplotě dochází rovněž k disociaci zbytkových silikátů a alumosilikátů alkalických kovů a k samostatnému těkání oxidů alkalických kovů. Drobné sférické kapky alumosilikátové taveniny spolu s vytěkanými solemi alkalických kovů jsou přivedeny s proudem horkých spalin do vodní sprchy, kde dojde rychlým zchlazením kapek alumosilikátové taveniny ke vzniku plně vitrifikovaných drobných sférických částic s poměrem $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,06$ a poměr $\text{CaO}+\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,09$ a vodného roztoku solí alkalických kovů. Nerozpustná fáze je oddělena ve vodní sprše od roztoku solí alkalických kovů, promyta čistou vodou a po usušení je využitelná například jako balotina a po domletí je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv, jako analog granulované vysokopecní strusky. Soli alkalických kovů jsou dále získávány z roztoku pomocí již známých metod. Teplo z chlazení roztavených silikátových a alumosilikátových částic a lapání solí alkalických kovů pomocí vodní sprchy je rekuperováno pomocí známých způsobů a využito pro zahušťování a další technologické zpracování roztoků alkalických kovů.

20

Průmyslová využitelnost

Vícefázový způsob zpracování silikátových minerálů obsahujících Li a další prvky ze skupiny alkalických kovů dle vynálezu je využitelný k bezodpadovému vedlejšímu získávání Li a případně dalších alkalických kovů, a to i z chudých koncentrátů silikátových nebo alumosilikátových materiálů obsahujících alkalické kovy. Technologie je bezodpadová, protože vitrifikovaný alumosilikátový podíl spečenců po získávání sloučenin alkalických kovů se dá po jeho mletí využít jako abrazivo nebo jako součást hydraulických pojiv.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob získávání sloučenin prvků ze skupiny alkalických kovů ze silikátových a aluminosilikátových minerálů, **vyznačený tím**, že alespoň jeden minerál ze skupiny silikátů a/nebo aluminosilikátů, kde tento minerál obsahuje alespoň jeden prvek ze skupiny alkalických kovů, se smíchá s činidlem obsahujícím a) alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, chloridy, sírany a siřičitany kovů alkalických zemin, zejména Ca, b) alespoň jednu látku schopnou uvolnit při tepelné úpravě chlór a/nebo chlorovodík a/nebo oxid sírový a/nebo oxid siřičitý, přičemž molární poměr množství oxidu sírového a/nebo oxidu siřičitého a/nebo chlóru a/nebo chlorovodíku k celkovému množství alkalických kovů obsažených ve směsi silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem je roven alespoň 0,5, přičemž velikost zrn každé ze složek směsi je nejvýše 0,25 mm a tato směs se podrobí homogenizaci, zkusování na velikost agregátů 1 mm až 125 mm s pevností v tlaku alespoň 0,3 MPa a dále zahřátí v pohybující se vrstvě o síle alespoň 500 mm a rychlosti pohybu 0,01 až 0,3 m.s⁻¹, na teplotu v rozmezí 800 °C až 1250 °C po dobu 15 minut až 150 minut při tlaku 90 kPa až 2 MPa, k plné nebo alespoň částečné dekarbonataci přítomných uhličitánů kovů alkalických zemin, dehydroxilaci a narušení struktury silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů, uskutečnění výměnných chemických reakcí, za vzniku spečence obsahujícího zejména silikáty a/nebo aluminosilikáty kovů alkalických zemin a sole alkalických kovů, přičemž tento spečenec se následně podrobí tepelné úpravě v oxidačním prostředí k získání soli alespoň jednoho alkalického kovu a alespoň jednoho přetaveného vitrifikovaného silikátu a/nebo aluminosilikátu alespoň jednoho kovu ze skupiny alkalických zemin.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že směs silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem má poměr (CaO + MgO) : SiO₂ rový alespoň 1 a obsah (CaO + MgO) + SiO₂, přepočtený na obsah oxidů ve směsi silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem alespoň 66,67 % hmotnosti.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že se alespoň jeden minerál ze skupiny silikátů a/nebo aluminosilikátů, obsahující alespoň jeden prvek ze skupiny alkalických kovů samotný nebo spolu s činidlem nebo s alespoň jednou látkou, kterou činidlo obsahuje, podrobí před zkusováním mechanochemické aktivaci ve vysokorychlostním protiběžném dvourotorovém mlýně, při vstřícné obvodové rychlosti rotorů nejméně 120 m.s⁻¹.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že se do směsi silikátového a/nebo aluminosilikátového minerálu spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy a sírany kovů alkalických zemin a zejména Ca, přidá roztok alespoň jedné látky ze skupiny chloridů alkalických zemin, zejména Ca a/nebo se na tuto směs působí kyselinou chlorovodíkovou a/nebo sírovou a/nebo siřičitou, nebo jejím roztokem.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že se ke směsi silikátového a/nebo aluminosilikátového minerálu spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy a sírany kovů alkalických zemin a zejména Ca, přidá před a/nebo v průběhu a/nebo po zkusování tuhé palivo, sloužící jako zdroj energie pro zahřátí této směsi.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že se Cl a/nebo HCl a/nebo SO₃ a/nebo SO₂, přivádí do zařízení pro ohřev zkusované směsi při jejím zahřívání na teplotu v rozmezí 800 °C až 1250 °C jako složka paliva a/nebo plynů vyhřívajících zařízení pro ohřev.

7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že je zkusovaná směs silikátových a/nebo aluminosilikátových minerálů s činidlem zahřívána ve vertikálně a/nebo subvertikálně se pohybující vrstvě, přičemž rychlost pohybu vrstvy je 0,01 až 0,3 m.s⁻¹.

8. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že pohyb zahřívané vrstvy zkusované směsi a plynů v zařízení pro ohřev mají stejný směr.

9. Způsob podle nároků 1, 2, 3, 4, a 7, **vyznačený tím**, že směs ve vertikálně a/nebo subvertikálně se pohybující vrstvě je zahřívána nepřímo.

10. Způsob podle nároků 9, **vyznačený tím**, že směs ve vertikálně a/nebo subvertikálně se pohybující vrstvě je zahřívána nepřímo pomocí indukce střídavým elektromagnetickým polem o frekvenci 10 Hz až 500 Hz.

11. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že je rozpojený spečenec ve vznosu podroben šokovému zahřátí v oxidačním prostředí na teplotu v rozmezí 1450 °C až 3000 °C po dobu nejvýše 5 sekund k odpaření sloučenin alkalických kovů a plnému roztavení silikátů a/nebo alumosilikátů kovů alkalických zemin.

12. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že je spečenec před šokovým zahříváním rozpojen na zrna o velikosti menší než 0,2 mm.

13. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že zrna rozpojeného spečence mají při počátku jejich šokového zahřívání teplotu alespoň 500 °C.

14. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 11 až 13, **vyznačený tím**, že se šokové zahřívání provádí ve vysokoteplotním plazmovém výboji nebo plameni plynového hořáku, přičemž je materiál rozpojeného spečence rozptýlen v proudu vzduchu a/nebo kyslíku a/nebo směsi paliva se vzduchem a/nebo kyslíkem v poměru 300 g/ m³ až 5000 g/m³ a je přiveden do tohoto plazmového výboje nebo plamene hořáku.

15. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že je spalování paliva v hořáku aktivováno působením alespoň jednoho z následujících: mikrovlnné záření, vysokofrekvenční magnetické pole, stejnosměrný elektrický výboj, střídavý elektrický výboj, přehřev v spalovacího vzduchu.

16. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že je silikátová a/nebo alumosilikátová tavenina zchlazena rychlostí alespoň 8 °C za 1 sekundu na teplotu nižší než 500 °C k její plné vitifikaci.