

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2017-343  
(22) Přihlášeno: 16.06.2017  
(40) Zveřejněno: 19.09.2018  
(Věstník č. 38/2018)  
(47) Uděleno: 08.08.2018  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 19.09.2018  
(Věstník č. 38/2018)

C01D 3/04 (2006.01)  
C01D 3/08 (2006.01)  
C01D 15/04 (2006.01)  
C22B 26/10 (2006.01)  
C22B 26/12 (2006.01)  
C04B 7/60 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 3024082 A; US 3087782 A; US 2003023127 A; CN 101607796 A.

(73) Majitel patentu:  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,  
Praha 6, Dejvice, CZ  
Mgr. Miloš Faltus, Ph.D., Horoměřice, CZ

(72) Původce:  
Mgr. Miloš Faltus, Ph.D., Horoměřice, CZ  
Ing. Nguyen Hong Vu, Ph.D., Praha 4 - Kunratice, CZ  
Ing. Petr Dvořák, Ph.D., Havlíčkův Brod, CZ  
Ing. Eva Kristiánová, Praha 5, CZ

dalších alkalických kovů z tepelně upravovaného fylosilikátového minerálu a jejich následnému získání kondenzací tak, že se z prostoru pece odtahuje 50 až 100 % v ní vznikajících plyných zplodin z jednoho nebo více různých míst, které mají různou teplotu, přičemž rychlost a objem odsávaných plyných zplodin z různých míst může být různá k selektivnímu získávání sloučenin jednotlivých alkalických kovů nebo jejich skupin.

(54) Název vynálezu:

**Způsob získávání sloučenin Li**

(57) Anotace:

Předmětem vynálezu je způsob získávání sloučenin Li a případně dalších prvků ze skupiny alkalických kovů, jehož podstata spočívá v tom, že se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy a také alespoň 0,9 % hmotnostních F podrobí tepelné úpravě v peci v rozmezí teplot 1100 °C až 1700 °C, při tlaku v rozmezí 20 kPa až 150 kPa, po dobu 15 až 360 min, za přítomnosti činidla obsahujícího a) alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, sírany, siřičitany a chloridy kovů alkalických zemin, zejména Ca, b) alespoň jednu látku schopnou uvolnit při tepelné úpravě chlór a/nebo chlorovodík a/nebo oxid siřový a/nebo oxid siřičitý, přičemž molární poměr  $\Sigma$  oxidu siřového a/nebo oxidu siřičitého vyjádřených jako SO<sub>3</sub> a/nebo chlóru a/nebo chlorovodíku, vyjádřených jako Cl<sub>2</sub> k  $\Sigma$  alkalických kovů včetně Li, uvolňovaných ze silikátového minerálu v reakčním prostoru pece je roven alespoň 0,5, obsah kovů alkalických zemin, zejména Ca, přepočtený na obsah oxidů ve směsi fylosilikátového minerálu s činidlem je nejméně 20 % hmotn. a obsah fluoru ve směsi fylosilikátového minerálu s činidlem je v rozmezí 0,2 až 2 % hmotn., k rozložení struktury fylosilikátového minerálu a vytěkání sloučenin Li a

## Způsob získávání sloučenin Li

### Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu získávání sloučenin Li z fylosilikátových materiálů

### Dosavadní stav techniky

10

Alkalické kovy, zejména vzácnější alkalické kovy, jako Li, Rb a Cs, ale také K a Na jako vedlejší užitkové složky, lze ze silikátových, alumosilikátových, fosfátových a dalších minerálů, jako jsou lepidolit, cinvaldit, spodumen, petalit, pollucit a amblygonit získávat několika cestami.

15

20

25

První cestou je vyluhování v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku v kyselém prostředí, nejčastěji pomocí minerálních kyselin jako např. kyseliny sírové, chlorovodíkové nebo pomocí dalších kyselin. Obvykle se využívá  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jako nejlevnějšího a nejdostupnějšího kyselého činidla. Pro autoklávové vyluhování v alkalickém prostředí se jako nejdostupnějšího činidla využívá roztoků NaOH nebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Jsou známy způsoby autoklávového vyluhování v neutrálním prostředí například za pomoci roztoků NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  a dalších solí. Za zvýšeného tlaku a teploty je struktura minerálů obsahujících v aniontové části molekuly disociována a alkalické kovy se rozpouští. Silikátový, respektive alumosilikátový zbytek se usazuje ve formě kalu na dně autoklávu. V alkalickém prostředí za zvýšených tlaků a teplot se část silikátového anionu rovněž rozpouští. Po vyluhování a vyvedení roztoků z autoklávu je rozpuštěná část  $\text{SiO}_2$  vysrážena pomocí  $\text{CO}_2$  (nejčastěji pomocí ve vzduchu obsaženého  $\text{CO}_2$ ) ve formě křemičitého gelu. Nevýhodou autoklávových metod je vysoká investiční náročnost, nezbytnost dekripitace nebo jemného mletí před vyluhováním v autoklávu, nízká produktivita vyluhování a vznik většinou obtížně využitelného odpadu – alumosilikátového či silikátového loužence, který končí na skládkách inertního odpadu.

30

35

40

Druhou, pravděpodobně nejrozšířenější cestou získávání alkalických kovů je spékání, jinak také nazývané sintrace, minerálů obsahujících alkalické kovy s různými, tzv. spékacími činidly, zejména  $\text{CaCO}_3$ , CaO,  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , MgO,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 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, alumosilikátových či fosfátových minerálů, uvolnění alkalických kovů do rozpustné formy, oddělení aniontové složky v nerozpustné formě nebo navázání na aniontovou složku kovů alkalických zemin za vzniku nerozpustných křemičitanů, hlinitokřemičitanů či fosforečnanů. Vzniklé spečence se vyluhují ve vodném prostředí. Některé typy spečenců se buď ještě žhavé vhazují do vody, kde se samy rozpadají, nebo se za přístupu vzduchu rozpadají před vyluhováním samy, jiné typy je před vyluhováním nezbytně rozemlít.

45

50

55

V ČSSR byl v ChZJF v Kaznějově vyzkoušen a v průmyslovém měřítku v letech 1958 – 1967 provozován způsob spékání cinvalditového koncentráту z Cínovce s  $\text{K}_2\text{SO}_4$  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. Proto 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 CN 104649302 (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 *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 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  $\text{CO}_2$  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  
10 ekonomicky efektivně zpracovatelné.

Jako nejnovější postupy se objevují vyluhovací postupy i spékací postupy, uplatňující principy mechanochemické aktivace. Zejména vyluhovací postupy v kyselém prostředí pomocí těchto metod doznaly značného pokroku, takže k vyluhování již není potřeba drahých a složitých autoklávu a k loužení dochází v promíchávaných reaktorech za atmosférického tlaku a teploty  
15 nižší, než je teplota varu vody. Byly vyzkoušeny i procesy současného mletí a vyluhování silikátových minerálů. Tento proces je ale náročný z energetického hlediska i z hlediska kyselinovzdorných materiálů mlýnů – reaktorů, ve kterých k vyluhování dochází. Tyto procesy vyluhování ale probíhají pomalu a produkují značné množství obtížně využitelného odpadu, stejně jako metody tlakového vyluhování.  
20

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  
25 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.  
30

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 °C až 1200 °C k volatilizaci chloridu lithného a jeho oddělení od portlandského slinku. Tento patent má ale několik zásadních nevýhod. První  
35 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 slinku pro výrobu cementů, ale směs nehašeného vápna a slinkových minerálů s převahou dikalciumsilikátu bez obsahu sklovité fáze a dalších běžných minerálů portlandských slinku. Právě vysoký obsah volného nehašeného vápna naprosto diskvalifikuje pevný zbytek po spékání dle patentu *US 2627452 A* jako základ pro výrobu stavebních poživ. To je důsledkem  
40 toho, že teplota 1100 °C až 1200 °C je pro vznik portlandských slinku příliš nízká a autoři tohoto způsobu evidentně neznali dobře technologii výroby portlandského slinku. Další nevýhodou je, že při takto nízkých teplotách sice vytéká značná část chloridu Li, ale pouze malá část chloridů dalších alkalických kovů, zejména K, který tak zůstává ve spečenci a znehodnocuje jeho užité vlastnosti jako pojiva. Dále díky nízké efektivitě získávání chloridů alkalických kovů s vyšším  
45 bodem varu, diskvalifikuje tento proces pro zpracování cinvalditu a dalších slídových minerálů s vyšším obsahem K, Rb a Cs. Rovněž nebere v úvahu možnost přivádění do pece Cl z jiného zdroje než  $\text{CaCl}_2$ , zejména pak plynného Cl nebo Cl 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  $\text{CaCO}_3$ , 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* popisuje možnost získávání sloučenin alkalických kovů při výrobě portlandského slinku za přítomnosti  
50 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  
55

komplikují další proces jejich zpracování. Patent *US 2627452* popisuje získávání chloridů Li a K za pomoci zpracování mokré mleté cementářské suroviny s přidavkem  $\beta$ -spodumenu a roztoku  $\text{CaCl}_2$ . 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. Patent *US 2776202* řeší snížení teploty spékání slinku petalitu a spodumenu spolu s vápencem z teplotního rozmezí 1100 °C až 1200°C pomocí přidávání slídového minerálu lepidolitu se zvýšeným obsahem fluoru, na teplotní rozmezí 850 °C až 1000 °C, ale ze vzniklých slinku nejsou alkalické kovy uvolňovány pomocí těkání, ale vyluhováním ve vodě. Technická řešení získávání chloridů Li a dalších alkalických kovů podle patentů *US 3024082* a *US 3024083* jsou 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 slinku nebo tavenin strusek ani vliv na fázové složení slinku. Patent *US 3087782* 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* je popsáno řešení získávání Li sorbovaného v jílovém minerálu, tedy rovněž jednom z druhů fylosilikátů, pomocí jeho spékání s  $\text{CaO}$  nebo  $\text{CaCO}_3$  v přítomnosti plynné směsi  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{HCl}$  za teplot v rozmezí 450 °C až 950 °C. Kromě podobných nedostatků, jako řešení popisovaná v patentech *US 3024082*, *US 3024083* a *US 3087782* má řešení popsané v *US 4285194* 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, hydraulické nebo vzdušné vápno.

Známy 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  $\text{Cl}_2$  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 ze 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 slinku a zároveň ke znehodnocování slinku kvůli neúměrně vysokým obsahům alkalických kovů ve slinku. Známa 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*; *CN201530782 U*; *GB 891784A*; *GB 804962 A*. Žádný z výše uvedených dokumentů neřeší přímo problematiku zpracování fylosilikátových chudých rud Li a dalších alkalických kovů, vysoce efektivní získávání vzácnějších alkalických kovů v případě, že je potřeba zpracovávat větší množství chudých silikátových rud Li při nižším poměru vápníku ke křemíku a hliníku. Neřeší ani vliv F na teplotu spékání nebo tavení, ani na vliv fázového složení slinku. Rovněž žádný z výše uvedených patentů ani přihlášek neřeší problematiku selektivního získávání jednotlivými

alkalickými prvky nabohacenými frakcemi plyných fází z prostoru pecí. Zároveň tyto patenty neřeší ztráty tepelné energie, které mohou být pro ekonomiku procesu zásadní. V případě cenných alkalických kovů jako Li a Rb jsou tyto ztráty významné a pro jejich produkci jsou tak výše uvedené způsoby málo efektivní. 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  $\text{CaCO}_3$ . Patenty *US 2003023127 A (US 7265254 B2)* sice řeší způsob utilizace odpadů s vysokým obsahem chloru 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.

Aby bylo možné eliminovat nedostatky výše uvedených způsobů získávání alkalických kovů zejména z chudých silikátových, bylo vyvinuto níže popsané, energeticky i environmentálně šetrné řešení získávání alkalických kovů z chudých fylosilikátových rud.

#### Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob získávání sloučenin Li a případně dalších prvků ze skupiny alkalických kovů, jehož podstata spočívá v tom, že se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy a také alespoň 0,9 % hmotnostních F podrobí tepelné úpravě v peci v rozmezí teplot 1100 °C až 1700 °C, při tlaku v rozmezí 20 kPa až 150 kPa, po dobu 15 až 360 min, za přítomnosti činidla obsahujícího a) alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, sírany, siřičitany a chloridy kovů alkalických zemin, zejména Ca, b) alespoň jednu látku schopnou uvolnit při tepelné úpravě chlór a/nebo chlorovodík a/nebo oxid siřový a/nebo oxid siřičitý, přičemž molární poměr  $\Sigma$  oxidu siřového a/nebo oxidu siřičitého vyjádřených jako  $\text{SO}_3$  a/nebo chlór a/nebo chlorovodíku, vyjádřených jako  $\text{Cl}_2$  k  $\Sigma$  alkalických kovů včetně Li, uvolňovaných ze silikátového minerálu v reakčním prostoru pece je roven alespoň 0,5, obsah kovů alkalických zemin, zejména Ca, přepočtený na obsah oxidů ve směsi fylosilikátového minerálu s činidlem je nejméně 20 % hmotn. a obsah fluoru ve směsi fylosilikátového minerálu s činidlem je v rozmezí 0,2 % hmotn., k rozložení struktury fylosilikátového minerálu a vytékání sloučenin Li a dalších alkalických kovů z tepelně upravovaného fylosilikátového minerálu a jejich následnému získání kondenzací tak, že se z prostoru pece odtahuje 50 až 100 % v ní vznikajících plyných zplodin z jednoho nebo více různých míst, které mají různou teplotu, přičemž rychlost a objem odsávaných plyných zplodin z různých míst může být různá k selektivnímu získávání sloučenin jednotlivých alkalických kovů nebo jejich skupin.

Výhodně je poměr  $\Sigma$  oxidů kovů alkalických zemin, zejména Ca, k  $\text{SiO}_2$  ve směsi silikátového minerálu s činidlem roven nejméně 1.

Výhodně je poměr  $\Sigma$  oxidů kovů alkalických zemin, zejména Ca, k  $\Sigma \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve směsi silikátového minerálu s činidlem roven nejméně 1,7.

Výhodně se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy samotný nebo spolu s činidlem nebo s alespoň jednou látkou, kterou činidlo obsahuje, podrobí před tepelnou úpravou v peci mechanochemické aktivaci ve vysokorychlostním protiběžném dvourotorovém mlýně při vstříčné obvodové rychlosti rotorů nejméně  $180 \text{ m.s}^{-1}$ .

Výhodně se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy v průběhu tepelné úpravy za přítomnosti činidla neustále nebo periodicky promíchává.

Výhodně se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy samotný nebo spolu s činidlem nebo alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, sírany a siřičitany podrobí tepelné předúpravě za teplot v rozmezí 700 °C až 1000 °C k dehydroxylaci fylosilikátového minerálu a k dehydrataci a/nebo dekarbonataci látek činidla.

5

Výhodně z každého místa pece, ze kterého se odtahují plynné zplodiny, jsou tyto zplodiny odváděny do samostatného, vzduchem chlazeného výměňkového kondenzačního zařízení, ve kterém jsou zchlazeny na teplotu v rozmezí 100 °C až 900 °C ke kondenzaci těkavých sloučenin alkalických kovů v nich obsažených, které jsou z kondenzačního zařízení odstraňovány mechanicky a/nebo pneumaticky a/nebo hydraulicky, přičemž ve výměňkovém kondenzačním zařízení je použit ohřátý chladící vzduch případně jako spalovací vzduch, k tepelné předúpravě fylosilikátového minerálu obsahujícího Li a případně další alkalické kovy, samotného nebo spolu s činidlem nebo spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, sírany a siřičitany za teplot v rozmezí 700 °C až 1000 °C a/nebo jako spalovací vzduch pro tepelnou úpravu fylosilikátového minerálu spolu s činidlem v peci v rozmezí teplot 1100 °C až 1700 °C a/nebo pro další technologické operace.

Výhodně se do směsi fylosilikátového minerálu spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy a hydroxidy kovů alkalických zemin a zejména Ca, přidá roztok alespoň jedné látky ze skupiny chloridů, síranů a siřičitanů alkalických zemin, zejména Ca nebo se na tuto směs působí alespoň jednou anorganickou kyselinou nebo ze skupiny zahrnující kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu sírovou a kyselinu siřičitou nebo jejím roztokem, dále se směs se homogenizuje, usuší, dezaglomeruje nebo domele na hrubost zrna menší než 50 μm, ke zlepšení kvality homogenizace směsi fylosilikátového minerálu s látkami činidla a efektivity následné tepelné úpravy.

Vynález je založen na tom, že při tepelné úpravě fylosilikátových minerálů obsahujících (F,OH) skupinu, jako například cinvaldit ( $\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$ ) v oxidačním prostředí, za přítomnosti činidla obsahujícího kovy alkalických zemin, zejména Ca a také látky schopné uvolnit těkavé plyny, jako  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$  a další, což mohou být i určité typy alternativních paliv, dojde k rozkladu struktury fylosilikátového minerálu. K rozkladu fylosilikátového minerálu dochází tak, že se nejprve uvolní F a OH vázané v (F, OH) skupině, přičemž dojde k oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ , uvolnění jedné molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  a následnému vytvoření molekuly HF a její reakci s křemíkem  $\text{SiO}_2$  tetraedrů ve struktuře fylosilikátů a vytvoření kyseliny fluorokřemičité. Dále za přítomnosti sloučenin kovů alkalických zemin, zejména vápníku dojde k další destrukci struktury fylosilikátů tak, že se zbývající množství Si a Al spojí s kovem alkalických zemin. Tím se uvolní Li a další alkalické kovy v podobě oxidů. Ty nejsou samy o sobě schopné tékat za teplot nižších než 1700 °C. Ale za teplot v rozmezí již 800 °C až 1000 °C vytvoří spolu s chlórem, případně  $\text{SO}_3$  sole, které jsou schopné při teplotách v rozmezí teplot 1100 °C až 1670 °C tékat.

40

Na rozdíl od doposud známých metod má způsob podle tohoto vynálezu několik zásadních odlišností a je založen na tepelné úpravě plným nebo částečným tavením silikátového minerálu, při kterém v závislosti na P/T podmínkách, době setrvání fylosilikátového minerálu obsahujícího Li a další alkalické kovy v peci a také v závislosti na rychlosti zahřívání surovinové směsi vstupujícího do pece, dojde k vytvoření chloridů nebo síranů Li a dalších alkalických kovů a jejich plnému vytékání. Zároveň dojde ke vzniku skelné fáze. Tento způsob také počítá s tím, že fylosilikátové minerály, obsahující Li obsahují zvýšené množství F, díky kterému dochází ke snížení teploty vzniku skelné fáze při tepelné úpravě často o více než 100 až 200 °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 syčení systému vápníkem, teplotě a délce tepelné úpravy má zbytkový materiál po získávání Li a dalších alkalických kovů formu kyselé, bazické či ultrabazické sklovité fáze, případně s různými podíly krystalických fází slinkových minerálů, zejména belitu, sulfobelitu, alitu a dalších. Zároveň F, přítomný v rozmezí teplot 1100 °C až 1300 °C vstupuje do řady reakcí, při kterých dochází v různé míře k vytváření  $\text{CaF}_2$ ,

55

fluorosilikátových a fluoraluminátových minerálů. Při vyšších teplotách, kdy se ve větší míře vytváří tavenina, reaguje se zbylými alkalickými kovy a spolu s nimi téká. Tím zároveň ovlivňuje fázovou rovnováhu mezi trikalciumsilikátem – alitem, dikalciumsilikátem – belitem a taveninou, protože tímto způsobem je vynášen Si do taveniny. Vzniká tak více trikalciumsilikátu a kyslejší taveniny na úkor dikalciumsilikátové fáze. Při nižších teplotách nebo vyšších tlacích vznikají směsi skelné fáze se slinkovými minerály, ale jejich obsah může být nižší, než v běžném portlandském slinku. Proto je způsob získávání Li podle tohoto vynálezu energeticky i environmentálně velmi úsporný, neboť si vyžaduje menší objem surovin, nebo méně kvalitních surovin s nižším obsahem CaO a také produkuje menší objem emisí CO<sub>2</sub>, ve srovnání s dříve známými způsoby. Další zásadní odlišností je, že se na rozdíl od klasické cementářské technologie odsává z prostoru pece 50 až 100 % spalín do zařízení, ve kterém dochází ke kondenzaci alkalických kovů. Běžná cementářská technologie využívá ke snížení obsahu alkálií, Cl, S a dalších látek v procesu výroby portlandského slinku tzv. cementářský chloridový nebo alkalický by-pass. Tím je odsáváno do 10 % hmotn., výjimečně do 25 % hmotn. pecních plynů v místech nejvyšší koncentrace alkálií, Cl a S. Větší objem se neodsává z důvodu nepřiměřeného růstu energetických ztrát. Ve srovnání s tímto způsobem, využití běžné cementářské technologie neumožňuje efektivní získávání zejména vzácnějších alkalických kovů. Pokud tedy hmotnostní poměr Σ kovů alkalických zemin a zejména CaO:(SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) poklesne pod hodnotu 0,2, tedy zhruba pod úroveň nižší, než u minerálu anorthitu (bazického živce), rozpouští se alkalické kovy ve formě oxidů ve skelné fázi a nelze je efektivně uvolnit ze systému ani při přebytku Cl nebo SO<sub>3</sub>, a to ani nad teplotu číření skla oviny. Pevné skelné zbytkové produkty tepelné úpravy – tavení neobsahují téměř žádné alkálie a mohou obsahovat i velmi málo CaO, ve srovnání s vysokopecními cementy. Přesto při jemném a velmi jemném mletí mohou být použity jako analog granulované vysokopecní strusky a musí také splňovat všechny požadavky na granulovanou vysokopecní strusku kladenou, tedy zejména na minimální obsah sklovité fáze v množství alespoň 2/3, minimálního hmotnostního poměru CaO:SiO<sub>2</sub>, který musí nabývat nejméně hodnoty 1. Tento materiál musí splnit i řadu dalších požadavků, daných požadavkovou normou na granulovanou vysokopecní strusku. Ke vzniku analogu granulované vysokopecní strusky dochází při teplotách obvykle vyšších, než 1500 °C, ale při nižším tlaku a vhodném složení surovinové směsi, zejména zvýšeném obsahu fluoru, může docházet k přechodu do viskózního stavu již za teplot o několik set stupňů nižší. Toto složení má kromě výhody nízkých energetických nákladů, spojených s malým množstvím disociovaného CaCO<sub>3</sub> a nízké uhlíkové stopy nízký vývin hydratačního tepla a velmi nízký obsah alkálií. Při poměru CaO:SiO<sub>2</sub> nižším než 1, vznikají tzv. kyselé strusky. Ty mají výhodu, že pomalu krystalizují a lze je snadno chladit pouze vzduchem, aby si zachovaly naprostou převahu skelné fáze. Po jemném pomletí je lze použít jako vysoce kvalitní pucolány pro přípravu pucolánových nebo směsných cementů. Proto jsou pevné produkty této úpravy vhodné k použití jako pojiva nebo součást pojiv výrazně omezujících riziko vzniku alkalické reakce kameniva. Pro přípravu hydraulických pojiv na bázi pevných zbytkových produktů po získávání Li a dalších alkalických kovů dle tohoto vynálezu, je vhodné využití mechanochemické aktivace.

Další velkou výhodou řešení podle tohoto vynálezu je možnost selektivního odsávání plyných produktů z různých míst pece s různými teplotami, které umožňuje do značné míry selektivní získávání jednotlivých sloučenin alkalických kovů nebo jejich sloučenin, respektive jednotlivých frakcí těkavých látek, obohacených vždy jednou ze sloučenin určitého alkalického kovu. Řešení podle tohoto vynálezu rovněž předkládá možnost rekuperace tepla při kondenzaci těkavých sloučenin alkalických kovů, které lze kondenzovat ve výměňkových rekuperačních kondenzačních zařízeních, chlazených vzduchem. Chladicí vzduch se ohřeje a teplo, které bylo odvedeno z pece spolu s plynými zplodinami, může vstoupit do procesu předběžného tepelného zpracování surovinové směsi v předkalcinátorech samostatně, nebo jako spalovací vzduch pro hořáky předkalcinátoru či pece, ve které probíhá samotná tepelná úprava spékáním či tavením. 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 alkalických kovů.

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

#### Příklady uskutečnění vynálezu

5

##### Příklad 1:

Smícháním vápnatého slínovce z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec a  $\text{CaCl}_2$  se vytvoří surovinová směs v poměru uvedeném v tabulce č. 1, která se mele ve vysokorychlostním protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 50  $\mu\text{m}$ . Pak se podrobí zkusování na průměrnou velikost zrna 7 mm a tavení v šachtové peci s vnitřním ohřevem za teploty 1350 °C. Při tavení v peci dochází k vytékání chloridů a dalších sloučenin alkalických kovů. Veškerý horký plyn, unášející vytékané látky je odsáván z pece do regeneračního kondenzačního zařízení, ve kterém jsou získávány vytékané soli alkalických kovů v horkém plynu obsažené. Zároveň dojde v peci díky vhodnému složení surovinové směsi a vysokému obsahu F ke vzniku bazické taveniny téměř prosté chlóru, síry, fluoru i alkalických kovů, ze které po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod 400 °C a následným dochlazením vodní sprchou na teplotu pod 100 °C vznikne bazická granulovaná struska s poměrem  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,02$  a poměrem  $(\text{CaO}+\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3,46$ , využitelná pro výrobu hydraulických pojiv jako analog granulované vysokopecní strusky. Ohřátý vzduch z chlazení taveniny a z regeneračního kondenzačního zařízení je využit jako spalovací vzduch pro vyhřívání šachtové pece.

25

Tabulka č. 1 – složení surovinové směsi pro přípravu bazické granulované strusky v šachtové peci

| Př. 1                   | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(1500 kg) | Cinvaldit<br>(1000 kg) | $\text{CaCl}_2$<br>(200 kg) |
|-------------------------|-------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| $\text{CaCO}_3$         | 1134,375                                  | 0                      | 0                           |
| $\text{CaO}$            | 635,25                                    | 0                      | 72,23                       |
| $\text{SiO}_2$          | 208,05                                    | 487,2                  | 0                           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 62,1                                      | 201,7                  | 0                           |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 20,25                                     | 120,8                  | 0                           |
| $\text{SO}_3$           | 8,85                                      | 0                      | 0                           |
| Cl                      | 1,05                                      | 0                      | 127,77                      |
| F                       | 0                                         | 30                     | 0                           |
| $\Sigma \text{ alk.}$   | 1,5                                       | 100                    | 0                           |

30

##### Příklad 2:

Smícháním vápnatého slínovce z ložiska Úpohlavy, společnosti Lafarge Cement a.s. a cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec v poměru uvedeném v tabulce č. 2, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 30  $\mu\text{m}$ , která se nejdříve podrobí kalcinaci v cyklónovém předkalcinačním zařízení po dobu cca 12 s při teplotě 920 °C. Takto připravená směs je díky vysokému obsahu F tavena v rotační peci při teplotě 1350 °C. Palivo použité v rotační peci obsahuje 114 kg Cl/lt cinvalditového koncentráту, na bazickou taveninu prakticky bez obsahu Cl, S, F a alkalických kovů. Tavenina, ve které činí poměr  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,015$  a poměr  $(\text{CaO}+\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3,51$ , se po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod 400 °C a následným dochlazením vodní sprchou na teplotu pod 100 °C je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv



jako analog granulované vysokopecní strusky. Ohřátý vzduch z chlazení taveniny je využit jako spalovací vzduch pro vyhřívání rotační pece. Veškerý horký plyn je odsáván z pece do kondenzačního výměňkového zařízení, ve kterém jsou získávány vytékané chloridy alkalických kovů v horkém plynu obsažené. Vzduch ohřátý v kondenzačním výměňkovém zařízení je použit jako kalcinační a spalovací vzduch v kalcinátoru. Pro získávání chloridem lithným obohacených plynných frakcí dochází k odebrání části spalin v množství přibližně 25 % z jejich celkového objemu již ve vzdálenosti 7 m od začátku rotační pece. Zbytek ostatních plynů je odsáván nad vstupy pro surovinovou směs na začátku rotační pece.

10

Tabulka č. 2 – surovinová směs pro přípravu bazické granulované strusky v rotační peci

| Př. 2                          | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(1750 kg) | Cinvaldit<br>(1000 kg) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 1323,4375                                 | 0                      |
| CaO                            | 741,125                                   | 0                      |
| SiO <sub>2</sub>               | 242,725                                   | 487,2                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 72,45                                     | 201,7                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 23,625                                    | 120,8                  |
| SO <sub>3</sub>                | 10,325                                    | 0                      |
| Cl                             | 1,225                                     | 0                      |
| F                              | 0                                         | 30                     |
| Σ alk.                         | 1,75                                      | 100                    |
|                                |                                           |                        |

15

### Příklad 3:

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy, společnosti Lafarge Cement a.s., cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec a 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<sup>-1</sup> na průměrnou zrnitost menší než 50 μm a podrobí se tepelné úpravě sestávající z kalcinace v předkalcinačním cyklónovém zařízení po dobu cca. 10 s a teplotě zhruba 950 °C a následnému tavení v šachtové peci za teploty 1420 °C. Při tavení v peci dochází k vytékání solí alkalických kovů. Veškerý horký plyn je odsáván nad hladinou taveniny z pece do kondenzačního výměňkového zařízení, ve kterém jsou získávány vytékané chloridy alkalických kovů v horkém plynu obsažené. Zároveň dojde v peci ke vzniku taveniny prosté halogenních prvků, síry i alkalických kovů, ve které poměr CaO:SiO<sub>2</sub> = 1,296 a poměr (CaO+SiO<sub>2</sub>)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 3,895, která po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod 400 °C a následným dochlazením vodní sprchou na teplotu pod 100 °C je využitelná pro výrobu minerálních vláken nebo hydraulických pojiv jako analog granulované vysokopecní strusky. Ohřátý vzduch z chlazení taveniny je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání šachtové pece. Ohřátý vzduch z výměňkového kondenzačního zařízení je použit jako sekundární spalovací vzduch.

35

Tabulka č. 3 – složení surovinové směsi pro přípravu bazické granulované strusky v šachtové peci s vnitřním ohřevem

| Př. 3                          | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(2000 kg) | Cinvaldit<br>(1000 kg) | CaCl <sub>2</sub><br>(200 kg) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 1512,5                                    | 0                      | 0                             |
| CaO                            | 919,23                                    | 0                      | 72,23                         |
| SiO <sub>2</sub>               | 277,4                                     | 487,2                  | 0                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 82,8                                      | 201,7                  | 0                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27                                        | 120,8                  | 0                             |
| SO <sub>3</sub>                | 11,8                                      | 0                      | 0                             |
| Cl                             | 1,4                                       | 0                      | 127,77                        |
| F                              | 0                                         | 30                     | 0                             |
| Σ alk.                         | 2                                         | 100                    | 0                             |

## Příklad 4:

5

Smícháním vápnitého slínovce z ložiska Úpohlavy, společnosti Lafarge Cement a.s. a cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec 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 se dále podrobí předehtřátí a kalcinaci v cyklonovém předkalcinátoru po dobu cca 10 s a následně tavení v rotační peci o poměru průměru.délce 1:15, díky zvýšenému obsahu F pouze při teplotě 1420 °C v nejteplejší zóně pece, tlaku 85 kPa a době průchodu pecí 18 min. Při tepelné úpravě v rotační peci se použije jako součást paliva tuhé alternativní palivo obsahující 114 kg Cl na 1 t cinvalditového koncentrátu. Při spékání a následném tavení dojde k vytvoření chloridů alkalických kovů a k jejich vytékání a k jejich odsátí z prostoru pece. Zároveň dojde v peci ke vzniku taveniny, ve které je poměr CaO:SiO<sub>2</sub> = 1,1 a poměr (CaO+SiO<sub>2</sub>)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 3,67, prosté halogenních prvků, síry i alkalických kovů, která po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod 400 °C a následným dochlazením vodní sprchou na teplotu pod 100 °C je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv jako analog granulované vysokopecní strusky. Ohřátý vzduch z chlazení taveniny je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání šachtové pece. Ohřátý vzduch z výměňkového kondenzačního zařízení je použit jako palovací a kalcinační vzduch pro předkalcinační zařízení.

25 Tabulka č. 4 – surovinová směs pro přípravu taveniny pro výrobu minerálních vláken nebo granulované strusky

| Př. 4                          | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(1750 kg) | Cinvaldit<br>(1000 kg) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 1323,4375                                 | 0                      |
| CaO                            | 804,326                                   | 0                      |
| SiO <sub>2</sub>               | 242,725                                   | 487,2                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 72,45                                     | 201,7                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 23,625                                    | 120,8                  |
| SO <sub>3</sub>                | 10,325                                    | 0                      |
| Cl                             | 1,225                                     | 0                      |
| F                              | 0                                         | 30                     |
| Σ alk.                         | 1,75                                      | 100                    |

30 Příklad 5:

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy, společnosti Lafarge Cement a.s., cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec a chloridu vápenatého v poměru uvedeném v

tabulce č. 5, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním mlýně na průměrnou zrnitost nižší než 70  $\mu\text{m}$  a podrobena tavení při teplotě 1500  $^{\circ}\text{C}$  v kontinuální vanové peci se čtyřmi řadami průletů. Při tavení dojde k vytvoření sloučenin, převážně chloridů alkalických kovů a k jejich vytékání ze spékací směsi a k jejich odsátí z prostoru pece do průletů. Spaliny z pece odváděné průlety jsou odváděny do kondenzačního výměňkového zařízení, kde dojde ke kondenzaci těkavých sloučenin alkalických kovů. Přičemž spaliny z pece odváděné třetí a čtvrtou řadou průletů jsou nebohaceny chloridy Li. Zároveň dojde v peci ke vzniku taveniny prosté halogenních prvků, síry i alkalických kovů, ve které je poměr  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,2$  a poměr  $(\text{CaO}+\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3,67$ , která po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod 400  $^{\circ}\text{C}$  a následným dochlazením vodní sprchou na teplotu pod 100  $^{\circ}\text{C}$  je využitelná pro výrobu hydraulických pojiv jako analog granulované vysokopecní strusky. Ohřátý vzduch z chlazení taveniny z výměňkového kondenzačního zařízení je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání vanové pece.

15

Tabulka č. 5 – surovinová směs pro přípravu taveniny pro výrobu minerálních vláken nebo granulované strusky

| Př. 5                   | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(2000 kg) | Cínvaldit<br>(1000 kg) | $\text{CaCl}_2$<br>(200 kg) |
|-------------------------|-------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| $\text{CaCO}_3$         | 1512,5                                    | 0                      | 0                           |
| $\text{CaO}$            | 919,23                                    | 0                      | 72,23                       |
| $\text{SiO}_2$          | 277,4                                     | 487,2                  | 0                           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 82,8                                      | 201,7                  | 0                           |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 27                                        | 120,8                  | 0                           |
| $\text{SO}_3$           | 11,8                                      | 0                      | 0                           |
| Cl                      | 1,4                                       | 0                      | 127,77                      |
| F                       | 0                                         | 30                     | 0                           |
| $\Sigma$ alk.           | 2                                         | 100                    | 0                           |

20

Příklad 6:

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy, společnosti Lafarge Cement a.s. a cínvalditového koncentráту z ložiska Cínovec 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 30  $\mu\text{m}$  a která se dále podrobí přehřátí a kalcinaci v předkalcinátoru za teploty 890  $^{\circ}\text{C}$  a následně tavení v rotační peci o poměru průměru:délce 1:17, díky vhodnému složení a zvýšenému obsahu F pouze při teplotě 1340  $^{\circ}\text{C}$  v nejteplejší zóně pece a době průchodu pecí 20 min. Při spékání a následném tavení dojde rozkladu cínvalditu a chloridu vápenatého, vytvoření chloridů alkalických kovů a k jejich vytékání a k jejich odsátí z prostoru pece. Odsávání se provádí tak, že prvních 10 % objemu spalin je odsáváno z prostoru vzdáleného 10 m od začátku rotační pece, dalších 15 % je odsáváno z prostoru vzdáleného 5 m od začátku rotační pece a zbytek spalin je odsáván na začátku rotační pece. Veškeré plyny jsou vedeny do kondenzačních výměňkových zařízení. Zároveň dojde v peci ke vzniku taveniny, ve které je poměr  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,4$  a poměr  $(\text{CaO}+\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2,2$ , prosté halogenních prvků, síry i alkalických kovů, která po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod 100  $^{\circ}\text{C}$  je využitelná pro výrobu sklovité kyselé strusky, využitelné po jemném mletí jako pucolánové přísady do hydraulických pojiv, ke snížení rizika vzniku alkalické reakce kameniva. Ohřátý vzduch z chlazení taveniny je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání šachtové pece. Ohřátý vzduch z výměňkového kondenzačního zařízení je použit jako spalovací a kalcinační vzduch pro předkalcinační zařízení.

Tabulka č. 6 – surovinová směs pro přípravu kyselé sklovité strusky využitelné jako pucolánová přísada do hydraulických pojiv např. pro snížení rizika alkalické reakce kameniva

| Př. 6                          | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(300 kg) | Cinvaldit<br>(1000 kg) | CaCl <sub>2</sub><br>(200 kg) |
|--------------------------------|------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 252,1                                    | 0                      | 0                             |
| CaO                            | 141,17                                   | 0                      | 72,23                         |
| SiO <sub>2</sub>               | 46,23                                    | 487,2                  | 0                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,42                                    | 201,7                  | 0                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,5                                      | 120,8                  | 0                             |
| SO <sub>3</sub>                | 1,97                                     | 0                      | 0                             |
| Cl                             | 0,21                                     | 0                      | 127,77                        |
| F                              | 0                                        | 30                     | 0                             |
| Σ alk.                         | 0,33                                     | 100                    | 0                             |

5

#### Příklad 7:

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., čistého kalcitického vápence z ložiska Čertovy schody a cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec a chloridu vápenatého v poměru uvedeném v tabulce č. 7, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než 30 μm a která se dále podrobí predehřátí a kalcinaci v předkalcinátoru za teploty 890 °C a následně spékání v rotační peci o poměru průměru:délce 1:17, díky vhodnému složení a zvýšenému obsahu F pouze při teplotě 1400 °C v nejteplejší zóně pece a době průchodu pecí 20 min. Při spékání dojde rozkladu cinvalditu a chloridu vápenatého, vytvoření chloridů alkalických kovů a k jejich vytékání a k jejich odsátí z prostoru pece. Odsávání se provádí tak, že prvních 10 % objemu spalin je odsáváno z prostoru vzdáleného 10 m od začátku rotační pece, dalších 15 % je odsáváno z prostoru vzdáleného 5 m od začátku rotační pece a zbytek spalin je odsáván na začátku rotační pece. Veškeré plyny jsou vedeny do kondenzačních výměňkových zařízení. Zároveň dojde v peci ke vzniku alitického portlandského slinku, ve kterém je poměr CaO:SiO<sub>2</sub> = 3,091 a poměr CaO/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2,04, prostého halogenních prvků, síry i alkalických kovů, který je po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod 200 °C využitelný pro výrobu portlandských cementů a dalších hydraulických pojiv. Ohřátý vzduch z chlazení slinku je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání rotační pece a částečně předkalcinačního zařízení. Ohřátý vzduch z výměňkových kondenzačních zařízení je použit jako spalovací a kalcinační vzduch pro předkalcinační zařízení.

Tabulka č. 7 – složení surovinové směsi pro spékání v rotační peci k výrobě alitického portlandského slinku

| Př. 7                          | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(2000 kg) | Vápenec čistý<br>Čertovy schody<br>(1000 kg) | Cinvaldit<br>(400 kg) | CaCl <sub>2</sub><br>(100 kg) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 1512,5                                    | 968,75                                       | 0                     | 0                             |
| CaO                            | 919,23                                    | 542,5                                        | 0                     | 36,12                         |
| SiO <sub>2</sub>               | 277,4                                     | 14,3                                         | 194,88                | 0                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 82,8                                      | 5,1                                          | 80,68                 | 0                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27                                        | 2,3                                          | 48,32                 | 0                             |
| SO <sub>3</sub>                | 11,8                                      | 0,7                                          | 0                     | 0                             |
| Cl                             | 1,4                                       | 0                                            | 0                     | 63,89                         |
| F                              | 0                                         | 0                                            | 12                    | 0                             |
| Σ alk.                         | 2                                         | 0,1                                          | 40                    | 0                             |

## Příklad 8:

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., čistého kalcitického vápence z ložiska Čertovy schody a cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec v poměru uvedeném v tabulce č. 8, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně při vstříčné obvodové rychlosti  $210 \text{ m.s}^{-1}$  na průměrnou zrnitost menší než  $30 \mu\text{m}$  a která se dále podrobí přehřátí a kalcinaci v předkalcinátoru za teploty  $890^\circ\text{C}$  a následně spékání v rotační peci o poměru průměru:délce 1:17, díky vhodnému složení a zvýšenému obsahu F pouze při teplotě  $1400^\circ$  v nejteplejší zóně pece a době průchodu pecí 20 min. K vyhřívání rotační pece je použito paliva s obsahem 128 kg Cl na 1t cinvalditového koncentrátu dojde rozkladu cinvalditu a uvolnění HCl a Cl z paliva, vytvoření chloridů vápníku a alkalických kovů a k jejich vytékání a k jejich odsátí z prostoru pece. Veškeré plyny z rotační pece jsou vedeny do kondenzačního výměňkového zařízení. Směs sloučenin alkalických kovů a dalších látek v tomto zařízení získaná se dále zpracovává pomocí známých metod. Zároveň dojde v peci ke vzniku aliticko-belitického portlandského slinku, ve kterém je poměr  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2,56$  a poměr  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,7$ , prostého halogenních prvků, síry i alkalických kovů, který je po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod  $200^\circ\text{C}$  využitelný pro výrobu portlandských cementů a dalších hydraulických pojiv. Slinek, spolu s přísadami je mlet ve střížném válcovém mlýně na zrnitost menší než  $0,3 \text{ mm}$  a následně ve vysokorychlostním protiběžném dvourotorovém mlýně na zrnitost pod  $50 \mu\text{m}$ . Ohřátý vzduch z chlazení slinku je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání rotační pece a částečně předkalcinačního zařízení. Ohřátý vzduch z výměňkových kondenzačních zařízení je použit jako spalovací a kalcinační vzduch pro předkalcinační zařízení.

Tabulka č. 8 – složení surovinové směsi pro spékání v rotační peci k výrobě aliticko – belitického portlandského slinku

| Př. 8                   | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(2000 kg) | Vápenec čistý<br>Čertovy schody<br>(1500 kg) | Cinvaldit<br>(750 kg) |
|-------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{CaCO}_3$         | 1512,5                                    | 1453,125                                     | 0                     |
| $\text{CaO}$            | 919,23                                    | 813,75                                       | 0                     |
| $\text{SiO}_2$          | 277,4                                     | 21,45                                        | 358,65                |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 82,8                                      | 7,65                                         | 151,275               |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 27                                        | 3,45                                         | 90,6                  |
| $\text{SO}_3$           | 11,8                                      | 1,05                                         | 0                     |
| Cl                      | 1,4                                       | 0                                            | 0                     |
| F                       | 0                                         | 0                                            | 22,5                  |
| $\Sigma \text{ alk.}$   | 2                                         | 0,15                                         | 75                    |

## Příklad 9:

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., čistého kalcitického vápence z ložiska Čertovy schody, cinvalditového koncentrátu z ložiska Cínovec a sádrovcem polosuché odsiřovací metody (REA) v poměru uvedeném v tabulce č. 9, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně na průměrnou zrnitost menší než  $30 \mu\text{m}$  a která se dále podrobí přehřátí a kalcinaci v předkalcinátoru za teploty  $890^\circ\text{C}$  a následně spékání v rotační peci o poměru průměru:délce 1:17 díky vhodnému složení a zvýšenému obsahu F pouze při teplotě  $1340^\circ\text{C}$  v nejteplejší zóně pece a době průchodu pecí 20 min. Veškeré plyny z rotační pece jsou vedeny do kondenzačního výměňkového zařízení. Směs sloučenin převážně síranů alkalických kovů a dalších látek v tomto

zařízení získaná se dále zpracovává pomocí známých metod. Zároveň dojde v peci ke vzniku sulfobelitického portlandského slinku, ve kterém je poměr  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2,31$  a poměr  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,55$ , prostého halogenních prvků, síry i alkalických kovů, který je po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod  $200^\circ\text{C}$  využitelný pro výrobu portlandských cementů a dalších hydraulických pojiv. Slinek, spolu s přísadami je mlet ve střížném válcovém mlýně na zrnitost menší než  $0,3\text{ mm}$  a následně ve vysokorychlostním protiběžném dvourotorovém mlýně na zrnitost pod  $10\text{ }\mu\text{m}$  při vstřicné obvodové rychlosti  $230\text{ ms}^{-1}$ . Ohřátý vzduch zchlazení slinku je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání rotační pece a částečně předkalcinačního zařízení. Ohřátý vzduch z výměňkových kondenzačních zařízení je použit jako spalovací a kalcinační vzduch pro předkalcinační zařízení.

Tabulka č. 9 – složení surovinové směsi pro spékání v rotační peci k výrobě aliticko – belitického portlandského slinku

| Př. 9                   | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(2000 kg) | Vápenec čistý<br>Čertovy schody<br>(1500 kg) | Cinvaldit<br>(750 kg) | REA sádrovec<br>(300 kg) |
|-------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| $\text{CaCO}_3$         | 1512,5                                    | 1453,125                                     | 0                     | 0                        |
| $\text{CaO}$            | 919,23                                    | 813,75                                       | 0                     | 95,25                    |
| $\text{SiO}_2$          | 277,4                                     | 21,45                                        | 487,2                 | 6,3                      |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 82,8                                      | 7,65                                         | 201,7                 | 3,51                     |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 27                                        | 3,45                                         | 120,8                 | 0,57                     |
| $\text{SO}_3$           | 11,8                                      | 1,05                                         | 0                     | 131,19                   |
| Cl                      | 1,4                                       | 0                                            | 0                     | 0                        |
| F                       | 0                                         | 0                                            | 30                    | 0                        |
| $\Sigma\text{ alk.}$    | 2                                         | 0,15                                         | 100                   | 0                        |

#### Příklad 10:

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy společnosti Lafarge Cement a.s., čistého kalcitického vápence z ložiska Čertovy schody, Li-Fe muskovitového koncentráту z ložiska Krásno a  $\text{CaF}_2$  v poměru uvedeném v tabulce č. 10, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním dvourotorovém protiběžném mlýně při vstřicné obvodové rychlosti  $210\text{ m.s}^{-1}$  na průměrnou zrnitost menší než  $30\text{ }\mu\text{m}$  a která se, dále podrobí předeheřtí a kalcinaci v cyklonovém předkalcinátoru za teploty  $900^\circ\text{C}$  po dobu 10 s a následně spékání v rotační peci o poměru vnitřního průměru:délce 1:17, díky zvýšenému obsahu F pouze při teplotě  $1320^\circ\text{C}$  v nejteplejší zóně pece, tlaku 85 kPa a době průchodu pecí 18 min. K vyhřívání rotační pece je použito paliva s obsahem 85,5 kg Cl na 1t Li-Fe muskovitového koncentráту. Při tepelné úpravě dojde rozkladu Li-Fe muskovitu a uvolnění HCl a Cl z paliva, vytvoření chloridů vápníku a alkalických kovů a k jejich vytékání a k jejich odsátí z prostoru pece. Zároveň dojde v peci ke vzniku aliticko–belitického slinku, ve kterém je poměr  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2,47$  a poměr  $(\text{CaO}+\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,7$ , prostého halogenních prvků, síry i alkalických kovů, který po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod  $200^\circ\text{C}$  a je využitelný jako základ pro výrobu hydraulických pojiv. Ohřátý vzduch z chlazení slinku je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání šachtové pece a částečně i předkalcinačního zařízení. Ohřátý vzduch z výměňkového kondenzačního zařízení je použit jako spalovací a kalcinační vzduch pro předkalcinační zařízení.

Tabulka č. 10 – složení surovinové směsi pro spékání v rotační peci k výrobě sulfobelitického slinku

| Př. 10                         | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(2500 kg) | Vápenec čistý<br>Čertovy schody<br>(2500 kg) | Fe-Li muskovit<br>(1000 kg) | CaF <sub>2</sub><br>(30 kg) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 1890,625                                  | 2421,875                                     | 0                           | 0                           |
| CaO                            | 1058,75                                   | 1356,25                                      | 0                           | 15,38                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 346,75                                    | 35,75                                        | 599,6                       | 0                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 103,5                                     | 12,75                                        | 180,5                       | 0                           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 33,75                                     | 5,75                                         | 112,5                       | 0                           |
| SO <sub>3</sub>                | 14,75                                     | 1,75                                         | 0                           | 0                           |
| Cl                             | 0,7                                       | 0                                            | 0                           | 0                           |
| F                              | 0                                         | 0                                            | 9,8                         | 14,62                       |
| Σ alk.                         | 2,5                                       | 0,25                                         | 55,88                       | 0                           |

## Příklad 11:

5

Smícháním vápnitého slínovce obsahujícího z ložiska Úpohlavy, společnosti Lafarge Cement a.s., Li-Fe muskovitového koncentráту z ložiska Krásno a chloridu vápenatého v poměru uvedeném v tabulce č. 11, vznikne surovinová směs, která se mele ve vysokorychlostním protiběžném mlýně při vstříčné obvodové rychlosti 200 m.s<sup>-1</sup> na průměrnou zrnitost menší než 50 μm a podrobí se tepelné úpravě sestávající z kalcinace v předkalcinačním cyklonovém zařízení po dobu cca 10 s a teplotě zhruba 950 °C a následnému tavení v rotační peci s poměrem vnitřního průměru k délce rovném 1:17 za teploty 1420 °C. Při tavení v peci, ve které je použito palivo obsahující 85,5 kg Cl na 1t Li-Fe muskovitového koncentráту, dochází k uvolnění HCl a Cl z paliva a k rozkladu Li-Fe muskovitu, ke vzniku a k vytékání solí alkalických kovů ve formě chloridů. Veškerý horký plyn je odsáván z pece do kondenzačního výměňkového zařízení, ve kterém jsou získávány vytékané chloridy alkalických kovů v horkém plynu obsažené. Zároveň dojde v peci ke vzniku taveniny prosté halogenních prvků, síry i alkalických kovů, ve které poměr CaO:SiO<sub>2</sub> = 1,06 a poměr (CaO+SiO<sub>2</sub>)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 4,48, která po prudkém zchlazení na teplotu pod 100 ° je využitelná jako analog granulované vysokopecní strusky. Ohřátý vzduch z chlazení taveniny je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání rotační pece. Ohřátý vzduch z výměňkového kondenzačního zařízení je použit jako sekundární spalovací vzduch.

20

Tabulka č. 11 – složení surovinové směsi pro bazické granulované strusky v šachtové peci s vnitřním ohřevem

25

| Př. 11                         | Vápnitý slínovec<br>Úpohlavy<br>(2000 kg) | Fe-Li muskovit<br>(1000 kg) | H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub><br>(20 kg) |
|--------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>              | 1512,5                                    | 0                           | 0                                          |
| CaO                            | 919,23                                    | 0                           | 10,25                                      |
| SiO <sub>2</sub>               | 277,4                                     | 599,6                       | 0                                          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 82,8                                      | 180,5                       | 0                                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27                                        | 112,5                       | 0                                          |
| SO <sub>3</sub>                | 11,8                                      | 0                           | 0                                          |
| Cl                             | 1,4                                       | 0                           | 0                                          |
| F                              | 0                                         | 9,8                         | 9,75                                       |
| Σ alk.                         | 1,5                                       | 55,88                       | 0                                          |

30

## Příklad 12:

Smícháním čistého kalcitického vápence z ložiska Čertovy schody, cinvalditového koncentráту z ložiska Cínovec v poměru uvedeném v tabulce č. 12, vznikne surovinová směs, která se mele ve

vysokorychlostním dvourotorovým protiběžným mlýně při vstřícné obvodové rychlosti  $200 \text{ m.s}^{-1}$  na průměrnou zrnitost menší než  $50 \mu\text{m}$  a která se podrobí předběžné kalcinaci v cyklonovém kalcinátoru při teplotě  $920^\circ\text{C}$  po dobu 12 s. Následně se předběžně kalcinovaná směs smíchá v poměru uvedeném v tabulce č. 12 a podrobí působení 30 % HCl. Následně se směs usuší a podrobí dezaglomeraci ve dvourotorovém vysokorychlostním protiběžným mlýně kolíkové konstrukce při vstřícné obvodové rychlosti  $100 \text{ m.s}^{-1}$ . Dále se směs podrobí spékání v rotační peci o poměru vnitřního průměru:délce 1:17, díky vhodnému složení a zvýšenému obsahu F na úrovni 0,71 pouze při teplotě  $1380^\circ\text{C}$  v nejteplejší zóně pece a době průchodu pecí 20 min. Veškeré plyny z rotační pece jsou vedeny do kondenzačního výměňkového zařízení. Směs sloučenin alkalických kovů a dalších látek v tomto zařízení získaná se dále zpracovává pomocí známých metod. Zároveň dojde v peci ke vzniku aliticko-belitického slinku, ve kterém je poměr  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3,07$  a poměr  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,86$ , prostého halogenních prvků, síry i alkalických kovů, který je po prudkém zchlazení proudem vzduchu na teplotu pod  $200^\circ\text{C}$  využitelný pro výrobu portlandských cementů a dalších hydraulických pojiv. Slinek, spolu s přísadami je mlet ve střížném válcovém mlýně na zrnitost menší než  $0,3 \text{ mm}$  a následně ve vysokorychlostním protiběžným dvourotorovým mlýně při vstřícné obvodové rychlosti  $220 \text{ m.s}^{-1}$  na zrnitost pod  $40 \mu\text{m}$ . Ohřátý vzduch z chlazení slinku je využit jako primární spalovací vzduch pro vyhřívání rotační pece a částečně předkalcinačního zařízení. Ohřátý vzduch z výměňkových kondenzačních zařízení je použit jako spalovací a kalcinační vzduch pro předkalcinační zařízení pro sušení surovinové směsi po její reakci s HCl.

Tabulka č. 12 – složení surovinové směsi pro přípravu aliticko – belitického slinku v rotační peci

| Př. 12                  | Vápenec čistý<br>Čertovy schody<br>(1500 kg) | Cinvaldit<br>(500 kg) | HCl 30% hmotn.<br>(240 kg) |
|-------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| $\text{CaCO}_3$         | 1453,125                                     | 0                     | 0                          |
| $\text{CaO}$            | 813,75                                       | 0                     | 0                          |
| $\text{SiO}_2$          | 21,45                                        | 243,6                 | 0                          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 7,65                                         | 100,85                | 0                          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 3,45                                         | 60,4                  | 0                          |
| $\text{SO}_3$           | 1,05                                         | 0                     | 0                          |
| Cl                      | 0                                            | 0                     | 70                         |
| F                       | 0                                            | 15                    | 0                          |
| $\Sigma \text{ alk.}$   | 0,15                                         | 50                    | 0                          |

### Průmyslová využitelnost

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 minerálů obsahujících i méně než 1 % hmotn. alkalických kovů. Technologie je prakticky bezodpadová, protože veškerý materiál po spékání se dá po jeho mletí využít jako hydraulické pojivo nebo jako součást suroviny pro jeho výrobu.



## PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob získávání sloučenin Li a případně dalších prvků ze skupiny alkalických kovů, **vyznačený tím**, že se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy, a také alespoň 0,9 % hmotnostních F podrobí tepelné úpravě v peci v rozmezí teplot 1100 °C až 1700 °C, při tlaku v rozmezí 20 kPa až 150 kPa, po dobu 15 až 360 min, za přítomnosti činidla obsahujícího **a)** alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, sírany, siřičitany a chloridy 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  $\Sigma$  oxidu sírového a/nebo oxidu siřičitého vyjádřených jako  $\text{SO}_3$  a/nebo chlór a/nebo chlorovodíku, vyjádřených jako  $\text{Cl}_2$  k  $\Sigma$  alkalických kovů včetně Li, uvolňovaných ze silikátového minerálu v reakčním prostoru pece je roven alespoň 0,5, obsah kovů alkalických zemin, zejména Ca, přepočtený na obsah oxidů ve směsi fylosilikátového minerálu s činidlem je nejméně 20 % hmotn. a obsah fluoru ve směsi fylosilikátového minerálu s činidlem je v rozmezí 0,2 % hmotn. až 2 % hmotn., k rozložení struktury fylosilikátového minerálu a vytékání sloučenin Li a dalších alkalických kovů z tepelně upravovaného fylosilikátového minerálu a jejich následnému získání kondenzací tak, že se z prostoru pece odtahuje 50 až 100 % v ní vznikajících plynných zplodin z jednoho nebo více různých míst, které mají různou teplotu, přičemž rychlost a objem odsávaných plynných zplodin z různých míst může být různá k selektivnímu získávání sloučenin jednotlivých alkalických kovů nebo jejich skupin.
- 25 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že poměr  $\Sigma$  oxidů kovů alkalických zemin, zejména Ca, k  $\text{SiO}_2$  ve směsi silikátového minerálu s činidlem roven nejméně 1.
- 30 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že poměr  $\Sigma$  oxidů kovů alkalických zemin, zejména Ca, k  $\Sigma \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve směsi silikátového minerálu s činidlem je roven nejméně 1,7.
- 35 4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy samotný nebo spolu s činidlem nebo s alespoň jednou látkou, kterou činidlo obsahuje, podrobí před tepelnou úpravou v peci mechanochemické aktivaci ve vysokorychlostním protiběžném dvourotorovém mlýně při vstříčné obvodové rychlosti rotorů nejméně  $180 \text{ m.s}^{-1}$ .
- 40 5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy v průběhu tepelné úpravy za přítomnosti činidla neustále nebo periodicky promíchává.
- 45 6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že se minerál ze skupiny fylosilikátů obsahující Li a případně další alkalické kovy samotný nebo spolu s činidlem nebo alespoň jednu látku ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, sírany a siřičitany podrobí tepelné předúpravě za teplot v rozmezí 700 °C až 1000 °C, k dehydroxylaci fylosilikátového minerálu a k dehydrataci a/nebo dekarbonataci látek činidla.
- 50 7. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačený tím**, že z každého místa pece, ze kterého se odtahují plynné zplodiny, jsou tyto zplodiny odváděny do samostatného, vzduchem chlazeného, výměňkového kondenzačního zařízení, ve kterém jsou zchlazeny na teplotu v rozmezí 100 °C až 900 °C ke kondenzaci těkavých sloučenin alkalických kovů v nich obsažených, které jsou z kondenzačního zařízení odstraňovány mechanicky a/nebo pneumaticky a/nebo hydraulicky, přičemž ve výměňkovém kondenzačním zařízení je použit ohřátý chladicí vzduch případně jako spalovací vzduch, k tepelné předúpravě fylosilikátového minerálu obsahujícího Li a případně další alkalické kovy, samotného nebo spolu s činidlem nebo spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy, hydroxidy, sírany a siřičitany za
- 55

teplot v rozmezí 700 °C až 1000 °C a/nebo jako spalovací vzduch pro tepelnou úpravu fylosilikátového minerálu spolu s činidlem v peci v rozmezí teplot 1100 °C až 1700 °C a/nebo pro další technologické operace.

- 5     **8.** Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že se do směsi fylosilikátového minerálu spolu s alespoň jednou látkou ze skupiny zahrnující uhličitany, oxidy a hydroxidy kovů alkalických zemin a zejména Ca, přidá roztok alespoň jedné látky ze skupiny chloridů, síranů a siřičitanů alkalických zemin, zejména Ca a/nebo se na tuto směs působí alespoň jednou anorganickou kyselinou nebo ze skupiny zahrnující kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu sírovou a kyselinu siřičitou nebo jejím roztokem, směs se homogenizuje, usuší, dezaglomeruje nebo domele na  
10     hrubost zrna menší než 50 µm, ke zlepšení kvality homogenizace směsi fylosilikátového minerálu s látkami činidla a efektivity následné tepelné úpravy.

15

---

Konec dokumentu

---