

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 932

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

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)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-416**
(22) Přihlášeno: **07.07.2016**
(40) Zveřejněno: **20.09.2017**
(Věstník č. 38/2017)
(47) Uděleno: **09.08.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **20.09.2017**
(Věstník č. 38/2017)

(56) Relevantní dokumenty:
KALIVODA, K.; Výroba alfa sádry s využitím chloridových odprašků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2013; VIRÁGOVÁ T.; Sledování vlivu různých technologií mletí na vlastnosti portlandských cementů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2013. US 2003023127 A; CN 101607796 A; CN 101607797 A; CN 201530782 U; GB 891784 A; GB 804962 A.

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

(72) Původce:
Mgr. Miloš Faltus, Ph.D., Horoměřice, CZ
Ing. Nguyen Hong Vu, Ph.D., Praha 4 - Kunratice,
CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Miloš Faltus, Ph.D., K Lesu 571, 252 62
Horoměřice

(54) Název vynálezu:
Způsob získávání rozpustných solí vzácných alkalických kovů Li, Rb a Cs ze silikátových minerálů

(57) Anotace:
Předmětem vynálezu je způsob získávání rozpustných solí vzácných alkalických kovů Li, Rb a Cs a to i z chudých koncentrátů silikátových minerálů, kdy se minerál a/nebo směs minerálů přidá k vápenci surovinové směsi pro výpal portlandského slínku před jejím mletím jako plná nebo částečná náhražka silikátové a/nebo železité korekce v množství 0,5 až 35 % hmotn., vztaženo ke hmotnosti CaO obsaženému v surovinové směsi pro výpal portlandského slínku, jejíž výpal na portlandský slínek je prováděn v cementářské peci vybavené chloridovým by-passem a předkalcinátorem. Spolu se spaliny vyhřívajícími cementářskou pec a předkalcinátor je přiváděn chlór v molárním poměru alespoň 1:1 vztaženo k sumě alkalických kovů extrahovaných ze surovinové směsi pro výpal portlandského slínku, pro zajištění přechodu alkalických kovů ze surovinové směsi pro výpal portlandského slínku do chloridových odprašků odváděných chloridovým by-passem z cementářské pece, přičemž až 60 % celkového množství chlóru se přivádí do předkalcinátoru cementářské pece za teploty ne vyšší než 1000 °C.

CZ 306932 B6

Způsob získávání rozpustných solí vzácných alkalických kovů Li, Rb a Cs ze silikátových minerálů

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu získávání rozpustných solí vzácných alkalických kovů Li, Rb a Cs.

10 Dosavadní stav techniky

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

15 První cestou je vyluhování v autoklávu za zvýšené teploty a tlaku v kyselém prostředí, nejčastěji pomocí zředěné kyseliny sirové, 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 nejdostupnějšího činidla využívá roztoku NaOH nebo Na_2CO_3 . Jsou
20 známy způsoby autoklávového vyluhování v neutrálním prostředí například za pomocí roztoků NaCl, NaSO_4 , 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 aluminosilikátový 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
25 roztoku 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 dekripitace nebo jemného mletí před vyluhováním v autoklávu, nízká produktivita vyluhování a vznik většinou obtížně využitelného odpadu – aluminosilikátového či silikátového loužence, který končí na skládkách inertního odpadu

30 Druhou, pravděpodobně nejrozšířenější cestou získávání alkalických kovů je spékání, jinak také nazývané syntrace, 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_2 , Na_2SO_4 , NaCl, NaOH, Na_2CO_3 , K_2SO_4 , případně některými dalšími, nebo jejich směsmi v různých poměrech. Ke spékání
35 dochází nejčastěji v rotačních 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 navázání na aniontovou složku kovů alkalických zemin za vzniku nerozpustných křemičitanů, hlinitokřemičitanů či fosforečnanů. Vzniklé spečence se vyluhují ve vodném prostředí. Některé typy spečenců
40 se buď ještě žhavě vhadují do vody, kde se samy rozpadají, nebo se za přístupu vzduchu rozpadají před vyluhováním samy, jme typy je před vyluhováním nezbytné rozemlít.

V ČSSR byl v ChZJF v Kaznějově vyzkoušen a v průmyslovém měřítku v letech 1958 – 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 získány 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.

50 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 uhličitánů Li, Rb a Cs do výluhu.

55 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 spečence po

získávání Li z lepidolitu, jako součást při výrobě bílého portlandského cementu pomocí společného mletí tohoto loužence spolu s bílým portlandským slínkem, 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.

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.

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 autoklávů a k loužení dochází v promíchávaných reaktorech za atmosférického tlaku a teploty 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.

V dnešní době jsou hlavním světovým zdrojem přírodní solanky, ze kterých se Li získává převážně pomocí 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.

Aby bylo možné ekonomicky a bez vzniku odpadů efektivně získávat alkalické kovy včetně z velmi chudých silikátových rud, jako jsou cinvaldit, Li – muskovit nebo Li – biotit nebo ze živců, především z mikroklinu, bylo zapotřebí nalézt principiálně nové řešení získávání alkalických kovů z těchto zdrojů.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob získávání rozpustných solí vzácných alkalických kovů Li, Rb a Cs a to i z chudých koncentrátů silikátových minerálů obsahujících méně než 1 % hmotn. vzácných alkalických kovů, jehož podstata spočívá v tom, že se minerál a/nebo směs minerálů obsahující alkalické kovy přidá k vápenci surovinové směsi pro výpal portlandského slínku před jejím mletím jako plná nebo částečná náhražka silikátové a/nebo železité korekce v množství 0,5 až 35 % hmotn., vztaženo ke hmotnosti CaO obsaženému v surovinové směsi pro výpal portlandského slínku, jejíž výpal na portlandský slínek je prováděn v cementářské peci vybavené chloridovým by-passem a předkalcinátorem. Spolu se spaliny vyhřívajícími cementářskou pec a předkalcinátor přiváděn chlór v molárním poměru alespoň 1 : 1 vztaženo k sumě alkalických kovů extrahovaných ze surovinové směsi pro výpal portlandského slínku, k zajištění přechodu alkalických kovů ze surovinové směsi pro výpal portlandského slínku do chloridových odprašků odváděných chloridovým by-passem z cementářské pece, přičemž se až 60 % celkového množství chlóru přivádí již do předkalcinátoru cementářské pece, spolu se spaliny vyhřívajícími předkalcinátor za teploty ne vyšší než 1000 °C.

Výhodně se chlór přivádí do cementářské pece anebo předkalcinátoru jako součást paliva vyhřívaného cementářskou pecí v případě, že součástí paliva jsou hořlavé materiály ze skupiny chlorovaných organických látek, zejména ze skupiny chlór obsahujících umělých hmot a elastomerů.

- 5 Vynález je založen na tom, že za využití silikátových minerálů obsahujících alkalické kovy, vápence a případně dalších korekčních složek, jako je lupek, břidlice nebo křemenný písek, je připravena surovinová směs pro výpal portlandského slínku, která splňuje všechny potřebné parametry, zejména pak hydraulický modul (M_H), který je vyjádřením poměru $\text{CaO} + \text{MgO} (\text{C}) / \text{SiO}_2 (\text{S}) + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{A}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{F})$, a který se musí pohybovat v rozmezí hodnot 1,7 až 2,4; silikátový
- 10 modul (M_S), který je vyjádřením poměru $\text{SiO}_2 (\text{S}) / \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{A}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{F})$ a který se musí pohybovat v rozmezí hodnot 1,7 až 2,7 a nakonec aluminátový modul, který je vyjádřením $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{A}) / \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{F})$ a který se musí pohybovat v rozmezí hodnot 1,5 až 2,5. Tato surovinová směs je podrobena výpalu na portlandský slínek v cementářské peci, při kterém dojde ke spojení kovů alkalických zemin přítomných ve vápenci s křemičitou a hlinitou složkou obsaženou v silikátových
- 15 minerálech a případně v křemenu. Přitom dojde k uvolnění alkalických kovů vázaných v silikátových minerálech, podobně, jako je tomu například při vápencové spékací metodě. Pokud je do cementářské pece přiváděn chlór v určitém přebytku, vztaženo k množství alkalických kovů extrahovaných ze suroviny pro výpal portlandského slínku, které jsou v této surovině přítomny, naváže na sebe uvolněné alkalické kovy za vzniku chloridů alkalických kovů. Vzhledem k tomu,
- 20 že k výpalu portlandského slínku v cementářských pecích dochází při teplotách vyšších než 1450 °C, dojde k přednostní sublimaci chloridů alkalických kovů, anebo v podřadném množství přítomných síranů alkalických kovů. K sublimaci chloridu vápenatého dochází při teplotách vyšších než 1935 °C, a tedy pouze v blízkosti plamene hlavního hořáku cementářské pece. Chloridy alkalických kovů pak s vysokou výtěžností přejdou do odprašků chloridových by-passů, kterými
- 25 jsou dnes cementářské pece běžně vybaveny a to zejména proto, že součástí paliva bývají běžně chlorované organické látky, především PVC, chloroprenové kaučuky a další podobné látky, které obsahují často až několik desítek procent hmotnostních Cl a které jsou zastoupené v tzv. substitučních či alternativních palivech, jako je TAP či přímo tříděné plasty a pryž. Při spalování těchto látek dochází k uvolňování Cl, který reaguje přednostně s alkalickými kovy a v menší míře také s
- 30 kovy alkalických zemin, tedy Ca a Mg na chloridy. Tyto sole, které by znehodnocovaly portlandský slínek, a tím i chlór který je v nich obsažen, jsou odváděny chloridovými by-passy, instalovanými obvykle na vstupu do cementářské pece. Pokud jsou jako součást silikátové korekce cementářské suroviny použity slídy, nebo jiné silikáty, obsahující rovněž vzácnější alkalické kovy, jako Li, Rb a Cs, přejdou i tyto s ostatními, méně vzácnými alkalickými kovy do odprašků chloridových by-passů. V určité míře se zejména při spalování pryže uvolňuje také SO_3 , který rovněž
- 35 reaguje s alkalickými kovy i s kovy alkalických zemin. Proto jsou v odpraškách získaných z chloridových by-passů často v menší míře přítomny rovněž sírany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které jako příměs doprovází značně převládající chloridy. Přitom produkovaný portlandský slínek zůstane běžně využitelným standardním komerčním produktem. Zároveň při větším množství silikátových minerálů obsahujících alkalické kovy, přítomných v surovině pro výpal portlandského slínku lze zvýšit podíl alternativních paliv obsahujících chlór až několikanásobně, oproti dnes běžně dosahovanému stavu.

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

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Získávání alkalických kovů do chloridových odprašků cementářské pece z cinvalditu při částečné substituci fosilního paliva hlavního hořáku cementářské pece alternativním palivem obsahujícím odpadní chlorovaný PET.

K přípravě surovinové směsi pro výpal portlandského slínku se použije 1 hmotnostní díl vápenatého slínovce s obsahem CaCO_3 80% hmotn. a 0,03 hmotnostního dílu cinvalditu. Při výpalu portlandského slínku se použije v hlavním hořáku cementářské pece alternativní palivo, obsahující 9 kg chlorovaného PET, vztaženo na 1 t cementářské směsi, k zajištění dostatečného množství Cl pro extrakci alkalických kovů ze surovinové směsi přičemž jedna polovina hmotnosti alternativního paliva je přiváděna do hořáku předkalcinátoru a druhá polovina hmotnosti alternativního paliva je přiváděna do hlavního hořáku rotační cementářské pece.

10 Příklad 2

Získávání alkalických kovů do chloridových odprašků cementářské pece z cinvalditu při částečné substituci fosilního paliva hlavního hořáku cementářské pece a hořáku předkalcinátoru odpadním chlorovaným PET.

15 K přípravě surovinové směsi pro výpal portlandského slínku se použije 1 hmotnostní díl vápenatého slínovce s obsahem CaCO_3 80% hmotn. a 0,03 hmotnostního dílu cinvalditu. Při výpalu portlandského slínku se použije v hlavním hořáku cementářské pece alternativní palivo, obsahující 4 kg PVC a do cementářské pece se přidá spolu s drtí pryže pneumatik 6,5 kg chloroprenového kaučuku.

Průmyslová využitelnost

25 Způsob získávání alkalických kovů ze silikátových minerálů dle vynalezu je využitelný k bezodpadovému vedlejšímu získávání alkalických kovů, včetně vzácných alkalických kovů Li, Rb a Cs a to i z chudých koncentrátů silikátových minerálů obsahujících méně než 1 % hmotn. vzácných alkalických kovů.

PATENTOVÉ NÁROKY

30 1. Způsob získávání rozpustných solí vzácných alkalických kovů Li, Rb a Cs a to i z chudých koncentrátů silikátových minerálů obsahujících méně než 1 % hmotn. vzácných alkalických kovů, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se minerál a/nebo směs minerálů přidá k vápenci surovinové směsi pro výpal portlandského slínku před jejím mletím jako plná nebo částečná náhražka silikátové a/nebo železitě korekce v množství 0,5 až 35 % hmotn., vztaženo ke hmotnosti CaO
35 obsaženému v surovinové směsi pro výpal portlandského slínku, jejíž výpal na portlandský slínek je prováděn v cementářské peci vybavené chloridovým by-passem a předkalcinátorem, spolu se spaliny vyhřívajícími cementářskou pec a předkalcinátor je přiváděn chlor v molárním poměru alespoň 1 : 1 vztaženo k sumě alkalických kovů extrahovaných ze surovinové směsi pro výpal portlandského slínku, pro zajištění přechodu alkalických kovů ze surovinové směsi pro výpal
40 portlandského slínku do chloridových odprašků odváděných chloridovým by-passem z cementářské pece, přičemž až 60 % celkového množství chlóru se přivádí do předkalcinátoru cementářské pece za teploty ne vyšší než 1000 °C.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že chlór se přivádí do cementářské
45 pece a/nebo předkalcinátoru jako součást paliva vyhřívajícího cementářskou pec v případě, že součástí paliva jsou hořlavé materiály ze skupiny chlorovaných organických látek, zejména ze skupiny chlór obsahujících umělých hmot a elastomerů.