

Získávání lithia a rubidia z cinvalditových odpadů po těžbě Sn-W rud na Cínovci

doc. Ing. Jitka Jandová, CSc.

**Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze**

Úvod

- **Použití lithia:** primární a sekundární baterie, lehké slitiny, lithné sloučeniny
- **Použití Li_2CO_3 :** produkt většiny technologií získávání Li z primárních i sekundárních surovin, výchozí materiál pro výrobu většiny lithiových sloučenin včetně LiCl – suroviny pro výrobu kovového Li, přímé použití ve výrobě léků, v keramickém, sklářském a metalurgickém průmyslu aj.
- **Použití rubidia:** léčiva, speciální skla, optické prvky pro noční vidění (základ trhu s Rb), solid-state lasery, luminofory, fotoelektrické cely, atomové hodiny aj.
- **Zdroje lithia:**
lithné solanky (0,06-0,2 % Li, 1,0-2,0 % Mg, 0,6-1,8 % K)
lithné alumosilikáty a slídy (1,6-3,6 %Li,).
- **Zdroje rubidia:** vedlejší produkt při získávání Li z rud.

Hlavní lithiové minerály



Spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
(6,0-7,5 % Li_2O)



Petalit $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$
(3,5-4,5 % Li_2O)

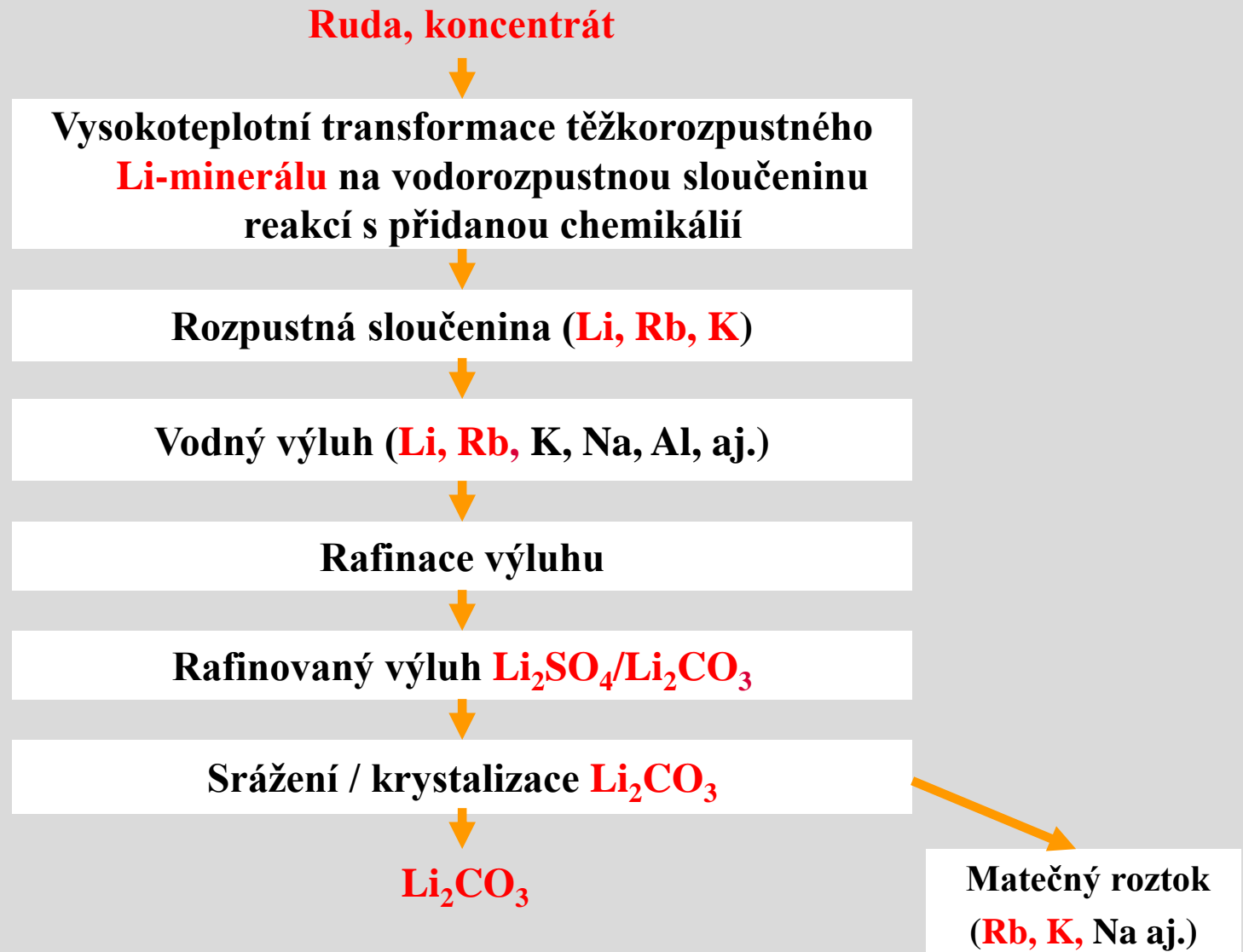


Lepidolit
 $(\text{Li,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$
(3,3-7,8 % Li_2O ; 3-5 % Rb_2O)



Cinvaldit
 $\text{K}(\text{Li,Al,Fe})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$
(2-5 % Li_2O ; 3-5 % Rb_2O)

Obecné schéma zpracování Li-rud a koncentrátů

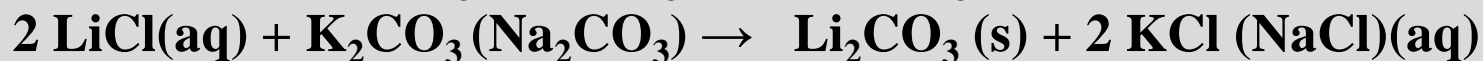
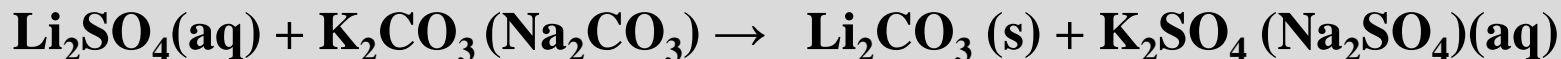


Metody zpracování

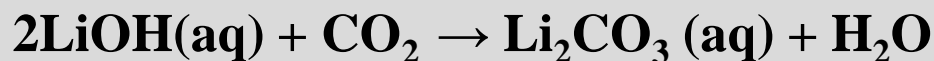
- **Kyselé procesy** – rozklad minerálů působením H_2SO_4 nebo HCl , **sulfatační proces**: rozklad působením H_2SO_4 při $1050-1100\text{ }^\circ\text{C}$, Li přechází do roztoku jako Li_2SO_4 , srážení Li_2CO_3 s K_2CO_3 ; **chloridový proces**: rozklad působením HCl nebo plynným Cl_2 při $930-940\text{ }^\circ\text{C}$, produktem je plynný LiCl ; **nízkoteplotní chloridový proces**: rozklad působením HCl při $100\text{ }^\circ\text{C}$, produktem je chloridový výluh, srážení Li_2CO_3 pomocí K_2CO_3 .
- **Síranový proces** – rozklad působením Na_2SO_4 nebo K_2SO_4 při $825-875\text{ }^\circ\text{C}$, Li v roztoku jako Li_2SO_4 , srážení Li_2CO_3 s Na_2CO_3 nebo K_2CO_3 .
- **Sádrový proces** – rozklad působením $\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ při $940-960\text{ }^\circ\text{C}$, Li přechází do roztoku jako Li_2SO_4 , srážením s K_2CO_3 se oddělí Li_2CO_3 .
- **Vápenkový proces** – rozklad působením CaCO_3 při $820-830\text{ }^\circ\text{C}$, Li přechází do roztoku jako LiOH , působením CO_2 vzniká Li_2CO_3 , z rafinovaného výluhu se odpařovací krystalizací oddělí Li_2CO_3 .
- **Autoklávové procesy** - **hydrotermální procesy** při zvýšených teplotách a tlacích, rozklad Li-minerálů v roztocích Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 aj.

Základní reakce

Kyselé, síranový a sádrový proces



Vápencový proces



Teplota srážení/odpařování 90-95 °C

Autoklávové rozklady působením Na_2CO_3 / NaOH

Sraženina Li_2CO_3 / $\text{MeAl}(\text{OH})_4$

Me = Li, Na, K

Teploty rozkladu 250-300 °C

Získávání Li a Rb z cinvalditu z lokality Cínovec

- **1923:** Metallgesellschaft, Frankfurt/Main zavádí výrobu lithných solí a kovového lithia z cinvalditu z naleziště Cínovec síranovým procesem za použití K_2SO_4 .
- **1950-1990:** probíhají výzkumné práce a laboratorní a poloprovodní zkoušky, nejvýznamnější pracoviště Výzkumný ústav anorganické chemie Ústí nad Labem, testována síranová, vápencová a sádrová metoda, nejvýhodnější sádrová metoda.
- **1957-1968:** V závodě Lachema Kaznějov vyrobeno 20 kg kovového lithia, výroba Li_2CO_3 z ekonomických důvodů ukončena.
- **Konec osmdesátých let:** VÚK Panenské Břežany a Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha, testován tlakový rozklad za použití roztoků NaOH a Na_2CO_3 .
- **Začátkem devadesátých let** veškeré práce z ekonomických důvodů ukončeny.
- Na práce Výzkumného ústavu anorganické chemie Ústí nad Labem výzkumné **navázaly výzkumné a laboratorní studie na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství (ÚKMKI) VŠCHT Praha.**

Výsledky prací na ÚKMKI, VŠCHT Praha

Příprava Li-koncentrátu

- Reprezentativní vzorek cinvalditového odpadu po gravitační úpravě Sn-W rud z odkaliště na Cínovci.
- Odpad podroben magnetické separaci.
- Oddělení frakce < 0,1 mm.

Vzorek	Průměrné prvkové složení (hm.%)						
	Li	Rb	K	Si	Al	Fe	Ca
Odpad	0,21	0,20	1,1	37,5	5,8	1,1	0,62
Koncentrát	1,36	0,94	6,1	29,1	13,8	6,1	0,22

Mineralogické složení koncentrátu

63 % cinvaldit, 9 % polytionit, 28 % SiO₂

Cíle prací na ÚKMKI, VŠCHT Praha

- Stanovit vliv obsahu Li v cinvalditovém koncentrátu, teploty transformace cinvalditu a množství chemikálií na rozložení cinvalditu za použití sádrové a vápencové metody na základě účinnosti extrakce Li a Rb do vodného výluhu.
- Proces transformace charakterizovat chemickým a fázovým rozbořem vznikajících mineralogických fází.
- Stanovit účinnost extrakce a kinetiku rozpouštění lithia a rubidia z praženců - produktů termického rozkladu cinvalditu, v závislosti na stupni rozemletí, teplotě a poměru kapalně a pevné fáze (k:p).
- Určit optimální podmínky separace Li_2CO_3 z vodných výluhů s ohledem na jeho výtěžnost a čistotu.
- Navrhnout vhodnou metodu izolace rubidia z matečných roztoků po vysrážení nebo krystalizaci Li_2CO_3 .

Experimentální podmínky

- **Mletí cinvalditového koncentrátu na velikost zrna $< 0,1$ mm.**
- **Termický rozklad** směsi cinvalditu koncentrátu a vápenatých solí;
sádrová metoda: poměr koncentrátu: $\text{CaSO}_4:\text{Ca}(\text{OH})_2=6:3,5-4,2:0-2$; teplota rozkladu : $900-975$ °C.
- **Vápencová metoda:** poměr koncentrátu: $\text{CaCO}_3 = 1:4-6$;
teplota rozkladu $800-875$ °C.
- **Loužení** jemně mletých praženců (velikost zrna $<0,5-0,1\text{mm}$)
v míchané termostatované nádobě: $20-90$ °C, $k:p = 3:1-10:1$.
- **Separace Li_2CO_3** z kondenzovaných výluhů při $90-95$ °C.
- **Izolace rubidia** jako $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2$ z matečných roztoků po oddělení Li_2CO_3 roztokem $\text{Al}_2(\text{SO})_4$ při 90 °C.

Sádrová metoda

Termický rozklad: poměr koncentrát:CaSO₄:Ca(OH)₂= 6:4,2/2; 950 °C.

95% účinnost extrakce Li, 25% extrakce Rb, jemně mleté spečence (< 0,1mm)

Uhličitan lithný obsahuje téměř 99,5% Li₂CO₃.

Průměrné složení výluhů, 90 °C, k:p = 10:1

Koncentrace prvků						
(g/l)			(mg/l)			
Li	Rb	K	Ca	Na	Al	Si
0,70	0,11	6,6	165	52	9	3

Zpracování výluhů:

- Odstranění Ca uhličitanovým srážením za použití K₂CO₃.
- Kondenzace výluhu do ~ 8 g Li/l.
- Srážení Li₂CO₃ za použití K₂CO₃ při 90 °C.
- Promývání uhličitanové sraženiny vodou.

Vápenková metoda

Termický rozklad: poměr koncentrát:CaCO₃= 1:5; 825 °C.

Konverze alkalického výluhu na uhličitanový probubláváním CO₂.

90% účinnost extrakce Li a Rb; jemně mleté spečence (< 0,1mm).

Uhličitan lithný obsahuje téměř 99,5% Li₂CO₃.

Průměrné složení uhličitanového výluhu, 90 °C, k:p = 10:1

Koncentrace prvků						
(mg/l)						
Li	Rb	K	Ca	Na	Al	Si
391	325	2415	2	200	<0,01	<0,01

Zpracování uhličitanového výluhu:

2-stupňová kondenzace při 90 °C:

1. stupeň: odpaření 75 % objemu – odstranění Ca, Al, Si.

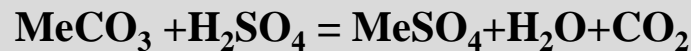
2. stupeň: odpaření 98 % objemu H₂O – krystalizace Li₂CO₃.

Vápenková metoda

Izolace rubidia:

- Vysrážení nerozpustného rubidného alumu $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2$.
- Směs $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2$ a $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.
- Opakovaná frakční krystalizace – čistý $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2$.

Uhličitanový matečný roztok
(14,5 g/l Rb, 103 g/l K, 2 g/l Li)



Síranový matečný roztok



Směs $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2$ a $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

Závěry

Sádrová metoda:

- **95 % extrakce Li, 25 % extrakce Rb; ~ 99,5% Li_2CO_3 .**
- **Koncentrované výluhy (~ 2,2 g Li/l; 0,6 g Rb/l) i při loužení za laboratorní teploty (94 % extrakce Li; 23 % extratrakce Rb).**
- **Termální rozklad při 950 °C, nízký výtěžek Rb.**

Vápencová metoda:

- **90 % extrakce Li, Rb; ~ 99,5 % Li_2CO_3 .**
- **Vysoká extrakce Rb; rozklad při 825 °C.**
- **Vyloučení Li_2CO_3 bez zvyšování koncentrace K ve výluhu.**
- **Vysoká spotřeba CaCO_3 .**
- **Zředěné roztoky (0,3 g Li/l; 0,2 g Rb/l) i při teplotě loužení 90 °C.**

Závěry

- **Sádrová metoda je perspektivní metodou získávání Li z cinvalditu z lokality Cínovce, použití vápencové metody výhodné pouze při zvýšeném zájmu o Rb.**
- **Zpracování surovin obsahujících cinvaldit se stává ekonomicky perspektivní zejména při použití odpadních chemikálií a získávání cenných vedlejších produktů jako jsou sloučeniny draslíku a rubidia.**
- **Světová výroba rubidných sloučenin a kovového rubidia je v důsledku omezeného využití a vysoké ceně velmi nízká.**
- **Roste použití rubidia jako standardu atomových hodin nebo v systémech GPS a s výhodou by mohlo být používáno ve fotovoltaických panelech, pokud by se zvýšila jeho produkce a tím klesla jeho cena.**

Děkuji za Vaši pozornost