

Lit (łac. *lithium* – **Li**) – pierwiastek reprezentatywny, rozpoczynający główną rodzinę 1A litowce (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). Ma dwa izotopy trwałe ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$. W stanie wolnym jest niezwykle lekkim, bardzo miękkim metalem o barwie srebrzystej i wybitnie zasadowych właściwościach. Średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi $2 \cdot 10^{-3}\%$ wag.

Lit uczestniczy w budowie minerałów fosforanowych, krzemianowych, glinokrzemianowych. Występuje też w solankach, gdzie krystalizuje w formie węglanu Li_2CO_3 (zaubuelit).

Główne minerały litu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Lit – Kopaliny

Nazwa	Wzór chemiczny	Teor. zaw. Li_2O [% wag.]	Ukł. kryst.	Twardość	Gęstość
Amblygonit	$\text{LiAl}[(\text{F}, \text{OH}) \text{PO}_4]$	10,1	trójsk.	5,5–6,0	3,11
Tryfyllin	$\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})[\text{PO}_4]$	9,53–9,47	romb.	4,5–5,0	3,34–3,58
– litiofilit	$\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{PO}_4]$				
Eukryptyt	$\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$		heks.		2,4–2,6
Spodumen	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	8,03	jedn.	6,5–7,0	3,00–3,22
Miki litowe:		2,0–6,0	jedn., trójsk.	2,9–3,0	2,60–3,40
– jasne miki litowe (lepidolity):					
– muskowitzowy	$(\text{K}, \text{Li})\text{Al}_2[(\text{OH}, \text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$				
– polilitionit	$\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Al}(\text{OH}, \text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$				
– ciemne miki litowe:					
– zinnwaldyt	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Li}, \text{Al})[(\text{OH}, \text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$				
Petalit	$\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$	4,9		6,0–6,5	2,30–2,50

Przeróbka mechaniczna

Rudy litu są wzbogacane ręcznie oraz metodami grawitacyjnymi, magnetycznymi, termicznymi i chemicznymi.

Wzbogacanie ręczne stosowane jest tylko do rud o uziarnieniu 30–100 mm, gdyż możliwe jest wówczas wybieranie ziaren minerałów Li na podstawie różnicy w kształcie, barwie i połysku. W przypadku występowania gruboziarnistego spodumenu rozdrobnienie poniżej 6 mm w zasadzie uwalnia go od zrostów. Drobniejsze ziarna usuwa się na zwały odpadów lub w przypadku dużej ilości drobnoziarnistych minerałów Li kieruje się, po dalszym rozdrobnieniu, do wzbogacania flotacyjnego. Wzbogacanie ręczne umożliwia uzyskiwanie koncentratów o dużej czystości, lecz przy niskim uzysku.

Przy wzbogacaniu minerałów Li można stosować wzbogacalniki luminescencyjne, wykorzystujące zdolność niektórych z nich do luminescencji pod wpływem promieni katodowych lub rentgenowskich.

Wzbogacanie grawitacyjne minerałów Li jest utrudnione małymi różnicami gęstości minerałów Li. Tylko niektóre rudy Li można wzbogacać w cieczach

ciężkich. Jako obciążnik stosuje się najczęściej żelazozkrzem i magnetyt. Wzbogaca się ziarna 8–10–40 mm. Układ regeneracyjny cieczy ciężkiej jest typowy: zagęszczanie, wzbogacanie magnetyczne lub w hydrocyklonach.

Wzbogacanie magnetyczne jest stosowane do wydzielenia zinnwaldytu i lepidolitów. Mają one słabe właściwości magnetyczne związane z obecnością żelaza. W praktyce sposób ten jest stosowany do wzbogacania zinnwaldytu zawierającego ponad 10% żelaza. Gdy w rudach występuje magnetyt, wolframit i inne minerały magnetyczne, wzbogacanie takie stosuje się do oczyszczania koncentratu litowego.

Wzbogacanie flotacyjne jest obecnie podstawową metodą przeróbki rud litu. Spodumen, lepidolit, amblygonit, zinnwaldyt i petalit można flotować przy pomocy odczynników anionowych – kwasów tłuszczowych i ich mydeł, można też flotować zbieraczami kationowymi. Najdokładniej poznano właściwości flotacyjne spodumenu. Wymaga on wstępnego przygotowania przez mieszanie z NaOH gęstej pulpy (50–70% części stałych) i usunięcia szlamów.

W przypadku rud zawierających kwarc, miki,

skalenie, tlenki żelaza, beryl i inne minerały stosuje się jeden z trzech wariantów flotacji spodumenu:

- flotacja spodumenu, przy pomocy kwasów tłuszczowych lub ich mydeł, po wstępnym przygotowaniu z dodatkiem 1–3 kg NaOH/t,
- flotacja minerałów płonnych przy pomocy zbieraczy kationowych w środowisku zasadowym. Do depresji spodumenu stosuje się dekstrynę. Ziarna nieflotujące tworzą koncentrat litowy i minerałów żelaza. W celu usunięcia żelaza przeemywa się koncentrat, odszlamowuje, miesza z dodatkiem HF, a następnie flotuje minerały Fe przy użyciu soli sodowych kwasów żywicznych. Umożliwia to odzysk pozostałych składników. Koncentrat flotacji minerałów płonnych powtórnie flotuje się w nieznacznie zakwaszonym środowisku zbieraczami kationowymi w celu usunięcia mik. Kwarcowo-skaleniowe odpady przeemywa się, odszlamowuje, miesza z HF w celu zdepresowania kwarcu, a następnie flotuje się skalenie zbieraczami kationowymi,
- kolektywna flotacja spodumenu i muskowitu kwasami tłuszczowymi z dodatkiem zbieraczy kationowych w słabo zasadowym środowisku, a następnie wyflotowanie muskowitu po dodaniu H_2SO_4 . Z odpadów kolektywnej flotacji można wydzielić skałki zbieraczami kationowymi po dodaniu HF. W odpadach pozostaje kwarc.

W przypadku występowania w urobku zwiertzałego spodumenu usuwa się go przed flotacją, gdyż tworząc szlamy pogarsza właściwości flotacyjne spodumenu, zbliżając je do właściwości flotacyjnych minerałów współwystępujących.

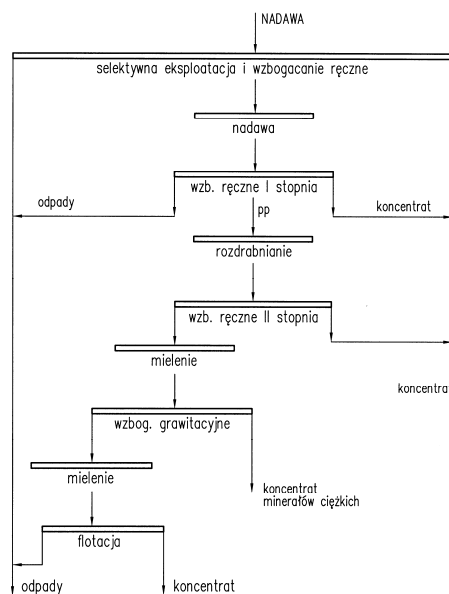
Lepidolit flotować można zbieraczami kationowymi, a po aktywacji anionowymi. Oleinian sodu flotuje lepidolit aktywowany HF; NaOH nie poprawia natomiast wyników flotacji. Jako depresorów można używać Na_2S i krochmal. Przy flotacji lepidolitu oktadecyloaminą aktywatorami są szkło wodne i Li_2SO_4 , depresatorami zaś mieszanina Na_2S i krochmalu, Li_2CO_3 i $CaCl_2$.

Wzbogacanie termiczne polega na ogrzaniu spodumenu do 1000–1200°C i następnie szybkim ochłodzeniu. Prowadzi to do pęknięcia kryształów i przeobrażenia twardego α -spodumenu o gęstości 3,15 g/cm³ w kruchą odmianę β o gęstości 2,4 g/cm³. Nadawę ogrzewa się w piecach obrotowych, a ochłodzony produkt miele się. Proces ten prowadzi się ostrożnie w młynach kulowych z wykładziną gumową. Otrzymany proszek spodumenu oddziela się od ziaren skały płonnej na przesiewaczach lub w klasyfikatorach powietrznych. Wzbogacanie termiczne (dekrepitację) stosować można tylko przy korzystnym składzie mineralnym. Obecność znacznych ilości albitu, fluorytu, kalcytu, mik mających również wła-

sności dekrepitacyjne może uniemożliwić otrzymanie koncentratów. Nadto skały zasobne w miki stapiają się już w 1100–1200°C. Wzbogacanie termiczne, powodujące powstawanie znacznych ilości drobnych ziaren o dużej powierzchni, stosuje się często w połączeniu z obróbką chemiczną H_2SO_4 .

Wzbogacanie chemiczne stosuje się w przypadku przerabiania solanek zawierających związki litu. Podgrzana do 50°C w krystalizatorach próżniowych solanka przepompowywana jest do wyparek. W czasie odparowywania krystalizują z roztworu: KCl, burkeit $Na_6[CO_3(SO_4)_3]$, uwodniony węgiel sodowy oraz potrójny fosforan sodu i litu $Li_2Na(PO_4)$. Stała sól litu oddziela się od burkeitu ługowaniem przy użyciu niedużej ilości wody, w której burkeit częściowo rozpuszcza się. Związek litu flotuje się następnie przy pomocy oleju opałowego, stosując równocześnie flokulację drobnych cząstek podwójnego fosforanu sodu i litu (flotacja aglomeracyjna). Koncentrat flotacyjny podgrzewa się następnie do 60–70°C w celu usunięcia przez rozpuszczenie resztek burkeitu. Fazę stałą kieruje się do suszenia. Wzbogacaniem chemicznym połączonym z flotacją można z solanki zawierającej 0,021% (0,32 g/l) LiCl, uzyskać koncentrat o zawartości 20–22% Li_2O przy uzysku 90%. Tą drogą związki litu uzyskuje się jako produkt uboczny przy kompleksowej przeróbce solanek.

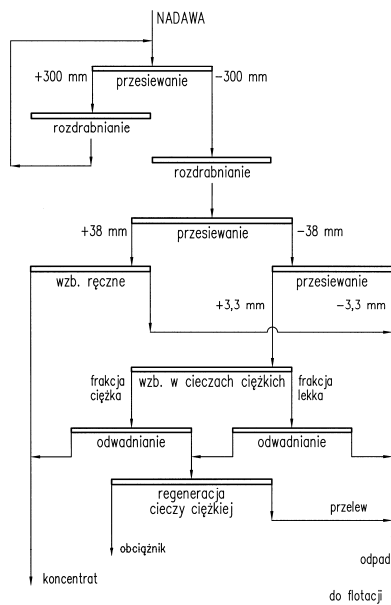
Typowym układem technologicznym wzbogacania ręcznego rud litu jest układ przedstawiony schematycznie na rys. 1. Wstępne wzbogacanie następuje już w trakcie eksploatacji, gdy wybiera się części złoża, zawierające nagromadzenia ziaren minerałów Li, a także przebiera ręcznie urobek. Produkt dostarczony do zakładu przerobczego jest rozdrabniany,



Rys. 1. Schemat układu technologicznego ręcznego wzbogacania rud litu

po czym ponownie wzbogacany przez przebieranie ręczne. Odpady tego wzbogacania kieruje się do mielenia, a następnie wzbogaca grawitacyjnie we wzbogacalnikach zwojowych w celu uzyskania koncentratu minerałów ciężkich: tantalitu, columbitu, kasyterytu, wolframitu, itp. Odpady wzbogacania grawitacyjnego po domieleniu wzbogaca się flotacyjnie. Flotacja, mająca na celu odzyskanie drobnych wprysnięć minerałów Li, odbywa się w środowisku zasadowym przy użyciu kwasów tłuszczowych.

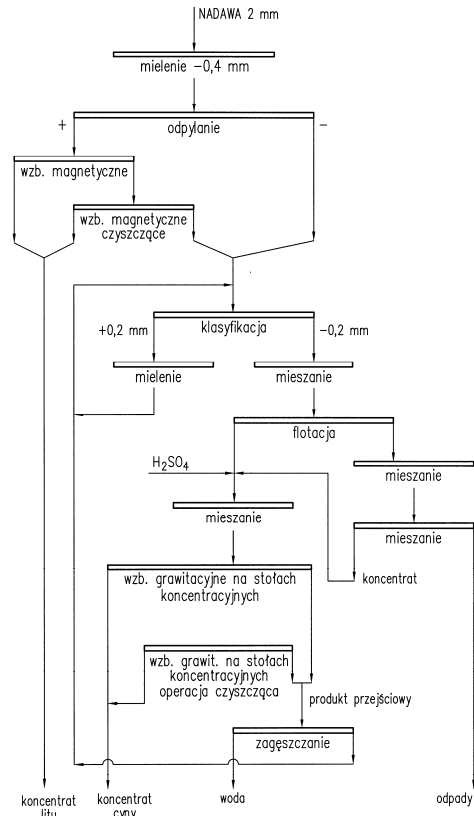
Układ technologiczny stosowany przy wzbogacaniu w cieczach ciężkich składa się z następujących operacji: kruszenia nadawy, klasyfikacji mającej na celu wydzielenie klasy do wzbogacania grawitacyjnego w cieczach ciężkich i ręcznego wzbogacania ziaren grubych. Schemat układu obrazuje rys. 2, a parametry jakościowe koncentratu są zestawione w tabeli 2.



Rys. 2. Schemat układu wzbogacania rud litu w cieczach ciężkich

Schemat technologiczny kombinowanego sposobu wzbogacania rud Li-Sn przedstawiono na rys. 3.

Nadawę rozdrabnia się na sucho do 0,4 mm, odpyła, a następnie wzbogaca elektromagnetycznie. Koncentrat lepidolitowy kieruje się do operacji czyszczącej. Frakcja niemagnetyczna rozdrabniana jest na mokro do <0,2 mm, a następnie po wstępnym przygotowaniu powierzchni przy użyciu H₂SO₄ kierowana do flotacji. Koncentrat flotacyjny wzbogacany jest na stołach koncentracyjnych. Pozwala to na uzyskanie handlowych koncentratów Sn. Parametry jakościowe produktów zestawiono w tabeli 3.



Rys. 3. Schemat technologiczny wzbogacania rud litowocynowych

Wzbogacanie rud spodumenowych według pierwszego wariantu flotacji przedstawiono przykładowo na rys. 4. Nadawa jest rozdrabniana i odszlamo-

Tabela 2. Wzbogacanie minerałów Li w cieczach ciężkich

Typ rudy	Produkt	Wychód, %	Zawartość Li ₂ O, %	Uzysk Li ₂ O, %
I	Nadawa (klasa 38–0 mm)	100,0	0,80	100,0
	Koncentrat cieczy ciężkich	7,1	5,36	47,2
	Odpady cieczy ciężkich	66,5	0,16	13,4
	Klasa 3,3–0 mm	26,4	1,19	39,2
II	Nadawa (klasa 25–0 mm)	100,0	1,22	100,0
	Koncentrat cieczy ciężkich	34,1	2,41	67,2
	Odpady cieczy ciężkich	52,9	0,47	20,2
	Klasa 2,4–0 mm	13,0	1,10	12,6

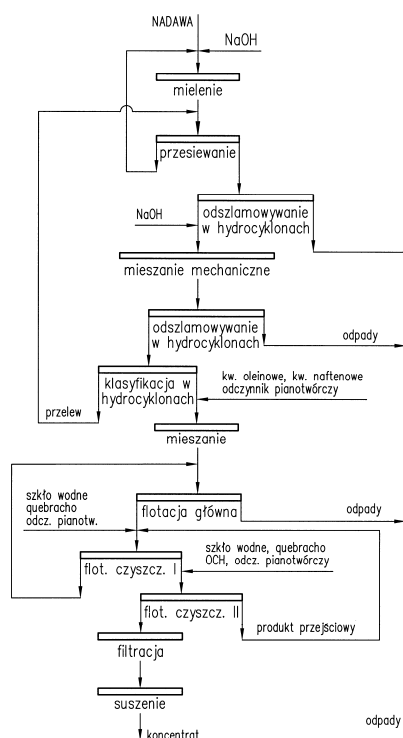
Tabela 3. Wzbogacanie urobku Li-Sn metodą kombinowaną

Produkt	Wychód, %	Zawartość, %		Uzysk, %	
		Sn	Li ₂ O	Sn	Li ₂ O
Nadawa	100,00	0,36	0,28	100,00	100,00
Koncentrat litowy	7,95	0,27	2,04	5,97	58,53
Koncentrat cynowy	0,50	52,32	0,10	72,52	0,19
Produkt pośredni	3,66	0,66	0,62	6,71	8,45
Szlamy ze stołów koncentracyjnych	4,63	0,76	0,26	0,77	4,50
Odpady flotacyjne	83,26	0,02	0,09	4,63	28,33

Tabela 4. Przykład wzbogacania rud Li metodą flotacji

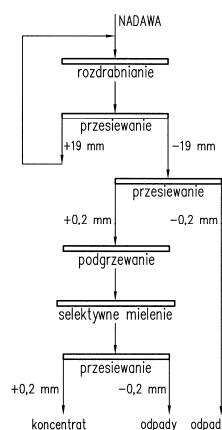
Produkt	Ruda								
	twarda, niezwięzła			częściowo zwięzła			zwięzła		
	Wychód %	Zawartość Li ₂ O, %	Uzysk Li ₂ O, %	Wychód %	Zawartość Li ₂ O, %	Uzysk Li ₂ O, %	Wychód %	Zawartość Li ₂ O, %	Uzysk Li ₂ O, %
Nadawa	100,0	0,82	100,0	100,0	1,26	100,0	100,0	1,21	100,0
Koncentrat	14,2	3,94	66,4	15,9	4,92	63,5	13,1	5,13	57,1
Odpady	65,4	0,27	21,0	52,3	0,46	19,3	48,6	0,46	18,8
Szlamy	20,4	0,53	12,6	31,8	0,68	17,2	38,3	0,75	24,1

wywana, następnie mielona z dodatkiem NaOH. Po ponownym odszlamowaniu materiał mieszany jest z odczynnikami i kierowany do flotacji. Układ ten obejmuje flotację główną oraz flotacje czyszczące produkty. Końcowe koncentraty są filtrowane i suszone. Parametry jakościowe produktów uzyskiwanych w wyniku zastosowania takiego układu dla trzech typów nadawy zestawiono w tabeli 4.



Rys. 4. Schemat technologiczny wzbogacania rud litu metodą flotacji

Układ technologiczny wzbogacania spodumenu metodą dekrepitacyjną przedstawia rys. 5. Nadawę rozdrabnia się do 19 mm, następnie usuwa się z niej ziarna 0–0,2 mm. Ziarna większe ogrzewa się do temperatury 1185°C przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu produkt ten poddaje się selektywnemu mieleniu. Produkt zmielony przesiewa się na sitach wibracyjnych o otworach 0,2 mm, otrzymując jako produkt dolny koncentrat litowy, a jako produkt górny – odpady. Parametry jakościowe tych produktów zestawiono w tabeli 5.



Rys. 5. Schemat technologiczny termicznego wzbogacania rud litu

Tabela 5. Wzbogacanie minerałów Li metodą dekrepitacji

Produkt	Wychód, %	Zawartość Li ₂ O, %	Uzysk Li ₂ O, %
Nadawa	100,00	1,85	100,0
Koncentrat	35,45	4,89	85,0
Odpady +0,2 mm	63,39	0,43	14,2
Odpady -0,2 mm	1,16	1,33	0,8