

Jiří BOTULA^{*}, Pavel RUCKÝ^{**}, Vlastimil ŘEPKA^{***}

EXTRACTION OF ZINNWALDITE FROM MINING AND PROCESSING WASTES

ZÍSKÁVÁNÍ CINVALDITU Z ODPADŮ PO TĚŽBĚ A ÚPRAVĚ

Abstract

Lithium is the lightest metal in the periodic table of elements, whose world reserves in the available deposits are estimated to be 20Mt, and in the Czech Republic Li makes up about 1% of the world reserves as the residual element in Sn-W ore mineralization. Significant reserves of Li are also represented in waste from the former mining and processing of Sn-W ores in the Krušné hory region, containing about 0.2% Li. The world consumption of lithium is estimated 6 kt/year and a gradual increase is expected, as well as an increase of the price. With regard to the fact that the consumption of Li in the Czech Republic is covered by the import, it would be suitable to eliminate this dependence to some extent and utilize the Czech resources of Li for production. At the beginning, the easiest method seems to be utilization of the present waste piles from the gravity processing of Sn-W ores in the estimated amount of 3.5 Mt in the former deposit of Čínovec. This paper is devoted to the possibilities of extracting Li-concentrates from raw materials.

Abstrakt

Lithium je nejlehčím kovem periodické soustavy prvků, jehož světové zásoby v dostupných ložiscích se odhadují na 20Mt, přičemž v České republice tvoří Li jako doprovodný prvek Sn-W zrudnění přibližně 1% světových zásob. Nezanedbatelné zásoby Li představují také odpady z předchozí těžby a úpravy Sn-W rud v oblasti Krušnohoří, obsahující zhruba 0,2% Li. Světová spotřeba lithia se odhaduje na 6kt ročně a očekává se, stejně jako u ceny, její postupný vzrůst. Vzhledem k tomu, že spotřeba Li v České republice se kryje dovozem, bylo by vhodné alespoň částečně omezit tuto závislost a využít české zdroje Li pro jeho výrobu. Jako nejschůdnější se v počátcích jeví využití stávajících odvalů odpadů z gravitační úpravy Sn-W rud v odhadovaném množství 3,5 Mt na bývalém ložisku Čínovec.

Key words: wastes, Sn-W ores, lithium, zinnwaldite, magnetic separation.

Introduction

From a chemical point of view, lithium, rubidium and cesium are elements classified in the group of alkali metals. Due to their affinity to oxygen, they do not occur free in weighable amounts, but only as compounds. Lithium is the lightest metal in the periodic table of elements, whose world reserves in available deposits are estimated at 20Mt. The world consumption of lithium is more than 6kt a year and a gradual increase is expected. The most important areas of lithium consumption include in particular the production of light alloys for the automotive and aerospace industries as well as certain cosmetic technologies. Another significant utilization of lithium and its compounds is in electronics and electrotechnics. The largest volume of consumption of lithium and its compounds is represented by glass-making and ceramics applications for the production of materials with higher resistance to heat shock and with minimum thermal expansion [1,7, 8]. The world's largest producers of lithium include Chile with a yearly output of about 5,300 t (in the year 2000), together with Argentina, China and Russia. The prices of lithium on the world market have been skyrocketing since the 1980s of the last century when they almost tripled between 1980 (about USD 15/pound) and 1998 (about USD 45/pound). At present, the price of Li on the world market is approximately EU 95/50g (Li 99% granules), the price of Rb and Cs is even higher (Cs 99.8% EU 67/g; Rb 99.75% EU 104/g) [1, 4, 5]. Cesium and rubidium,

* Doc. Ing., Ph.D., VSB-Technical University of Ostrava, Czech republic

** Ing., Ph.D., Brown Coal Research Institute j.s.c., Most, Czech Republic

*** Ing., Ph.D., VSB-Technical University of Ostrava, Czech republic

due to their high affinity to oxygen are used as ‘gas absorbent’ in electric and photoelectric light sources and as the catalytic agents during the hydrogenation of organic compounds. Thanks to their easy ionization and high weight, Cs and Rb ions can be used in future as propellants in ion motors [7]. At present, the world’s largest producer of Rb and Cs is Canada [5].

Geology and mineralogy

Among the minerals important for the extraction of lithium, and therefore also Rb and Cs, the most important is lithium mica, classified in the group of sheet silicates. These include in particular spodumene, lepidolite, amblygonite, petalite and zinnwaldite. Selected properties of Li minerals are listed in *Table No 1*. Li minerals can be found in deposits of pegmatite, pneumatolytic and hydrothermal types. The latter type also includes deposits of zinnwaldite in the Czech Republic, linked to deposits of Sn-W ores around Činovec and Krupka [3]. Balance deposits of these ores in the Czech Republic are estimated to be more than 53 Mt with the balance content of Li ranging between 0.208% to 0.286%, in some cases even up to 1.26% Li. The latter location, with estimated deposits of 26 Mt is also suitable for opencast mining. If we assess the lithium clark and occurrence of Li minerals in the Czech Republic, the total non-balance deposits in the three locations (Krupka, Činovec and Krásno) make up about 53 Mt of ore with a content of 0.37 – 1.26% Li. From this point of view, the Krušné Hory ore represents a unique location worldwide, in which the deposits of lithium linked to Sn-W ore mineralization constitute almost 1% of the world’s deposits [1].

Table 1: Li minerals

Tabulka 1 : Minerály Li

Mineral	Chemical formula	Li content [%]	Density [g/cm ³]
Lepidolite	$\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}(\text{SiAlO}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	5.9	2.8 - 2.9
Spodumene	$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	8.1	3.2
Amblygonite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	10.1	3.0 - 3.15
Petalite	$(\text{Li},\text{Na})(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$	4.9	2.4 - 2.46
Zinnwaldite	$\text{KLiFeAl}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{F},\text{OH})$	4.12	2.9 - 3.2

Deposits of Sn-W ores in Krušné Hory have been mined intensively in the past. The mined ore was processed by gravity and flotation methods to Sn and W concentrate, and the waste after processing was dumped into dump pits and sludge beds [9]. As a result of the mining recession in the Czech Republic, the deposit is not mined at present, and waste with Li content remains unused, deposited in dump pits and sludge beds. According to the available data, the amount of waste deposited in domestic sludge beds is about 3.5 Mt with an average Li content of 0.2%, while there is about 1Mt of waste in the sludge beds in the Činovec location after the gravity and flotation processing of the Sn-W ores. In addition to this metal, there are significant contents of cesium and rubidium in the waste that could also be extracted under certain conditions. At present, this waste is the easiest available raw material in the Czech Republic for the eventual production of lithium concentrates.

Description of samples

For the experimental work, two large-volume samples of waste material were taken from the former gravity processing of Sn-W ores in the Činovec deposit, differing only visually in the grain composition. A part of each sample was dried and checked in granulometric analysis. Sample 1 was sorted in screens of 0.045 mm, 0.063 mm, 0.16 mm, 0.315 mm, 0.5 mm and 0.8 mm, Sample 2 in screens of 0.16 mm, 0.315 mm, 0.5 mm and 0.8 mm. The results of the granulometric analyses are given in *Tables No 2* and *3* together with the results of the chemical analyses for the lithium content. The mineral composition of the samples was determined by the method of X-ray diffraction. The results are given in *Table 4*.

Table 2: Granulometric Analysis Sample No 1

Tabulka 2: Granulometrická analýza vzorek č. 1

Grain size [mm]	Return [%]	Undersize [%]	Li content [%]	Li yield [%]
0-0.045	4.45	4.45	0.188	2.85
0.045-0.063	6.83	11.27	0.257	5.99

Grain size [mm]	Return [%]	Undersize [%]	Li content [%]	Li yield [%]
0.063-0.16	25.36	36.64	0.275	23.80
0.16-0.315	40.42	77.06	0.315	43.45
0.315-0.5	16.85	93.90	0.304	17.47
0.5-0.8	5.47	99.37	0.335	6.25
Over 0.8	0.63	100.00	0.089	0.19
Total	100.00		0.293	100.00

Table 3: Granulometric Analysis Sample No 2

Tabulka 3: Granulometrická analýza vzorek č. 2

Grain size [mm]	Return [%]	Undersize [%]	Li content [%]	Li yield [%]
0-0.16	2.36	2.36	0.323	2.53
0.16-0.315	7.37	9.72	0.106	2.60
0.315-0.5	16.96	26.68	0.382	21.53
0.5-0.8	42.87	69.55	0.32	45.60
Over 0.8	30.45	100.00	0.274	27.74
Total	100.00		0.301	100.00

Table 4: Mineral Composition of Samples

Tabulka 4: Mineralogické složení vzorků

Mineral	Content [%]	
	Sample No 1	Sample No 2
Orthoclase	X	9.97+-1.86
Calcite	2.00+-0.69	X
Plagioclase Albite	3.34+-1.68	6.89+-2.01
Quartz	68.98+-2.70	61.40+-2.88
Topaz	2.79+-1.11	1.19+-1.17
Zinnwaldite 1M	22.89+-2.25	20.56+-2.34

Methods of lithionite processing

For processing lithionite, there are, in general three possible methods [10]. The first is **gravity separation** based on the different densities of individual components of the processed ore. With regard to relatively major differences in the densities of the gangue fractions (light fraction) in the monitored waste (calcite - 2.71; firestone – 2.60; orthoclase-2.50; plagioclase (albite) -2.60; and the ratio of useful ore (zinnwaldite 2.9-3.2; topaz 3.5-3.6), the extraction of the heavy lithium fraction by some methods of gravity separation (particularly on shaking tables) is possible. However, the basic prerequisite is sorting the material into equal-falling classes [9]. **Flotation methods** of processing silicone minerals are another solution for their extraction. Generally, silicates are varied with regards to flotability. The selective separation of individual silicates is very difficult because all the minerals have very similar flotation capabilities. The conditions for the selectivity of the silicate flotation can be created by selective activation or deactivation of the separated minerals in an acid or alkaline environment. Reverse flotation is used relatively often, in particular in case of silicates with a layer structure which include zinnwaldite [2,9]. In the case of zinnwaldite (contrary to other lithionites), the most suitable method for its extraction seems to be the process of **magnetic separation** in some of the known types of magnetic separators. Zinnwaldite has significant magnetic properties due to a relatively high content of iron (12%) which enables its transformation into a magnetic product. In magnetic separation tests carried out in laboratories of VSB-TU Ostrava in the COOK magnetic analyzer (Frantz-Isodynamic) it was discovered that zinnwaldite is transformed into a magnetic product in a relatively broad range of magnetic induction of 3500-7200 $\cdot 10^{-4}$ T and shows relatively strong magnetic properties. Based on the findings, basic experiments dealing with the extraction of lithium concentrates from waste after processing and mining the Sn-W ores were aimed toward this area.

Magnetic separation

Based on the fact stated above, the waste samples were monitored with regard to the extraction of Li by magnetic separation. First, both samples underwent fractional magnetic separation in the COOK magnetic analyzer. The results of the analyses are given in **Tables Nos 5 and 6**.

Table 5: Fractional Magnetic Analysis, Sample No 1

Tabulka 5: Frakční magnetická analýza, vzorek č. 1

Induction [T]	Return [%]	Li content [%]	Li yield [%]
-0.3	1.70	1.372	7.48
0.3 – 0.4	5.69	1.501	27.45
0.4 – 0.5	7.81	1.455	36.53
0.5- 0.6	2.93	1.269	11.94
0.6 – 0.7	2.05	1.062	7.02
0.7 – 0.8	1.45	0.703	3.28
+ 0.8	78.38	0.025	6.30
Total	100.00	0.311	100.00

Table 6: Fractional Magnetic Analysis, Sample No 2

Tabulka 6: Frakční magnetická analýza, vzorek č. 2

Induction [T]	Return [%]	Li content [%]	Li yield [%]
-0.3	0.29	1.326	1.14
0.3 – 0.4	1.01	1.586	4.71
0.4 – 0.5	1.43	1.670	7.02
0.5- 0.6	5.15	1.644	24.77
0.6 – 0.7	5.88	1.639	28.20
0.7 – 0.8	4.52	1.461	19.32
+ 0.8	81.72	0.062	14.84
Total	100.00	0.341	100.00

From the results it is obvious that in both cases lithium is transformed significantly into a useful product of processing – Li concentrate. Yet the most significant transformation of the metal happens between 0.3 to 0.7 T. This also corresponds to the achieved effectiveness of magnetic separation which is shown in **Figures 1 and 2**, in both cases about 70%. With reference to the results we can say that magnetic separation seems to be a suitable method for the extraction of Li fractions from waste after mining and processing Sn-W ores, ensuring maximum utilization of the raw material.

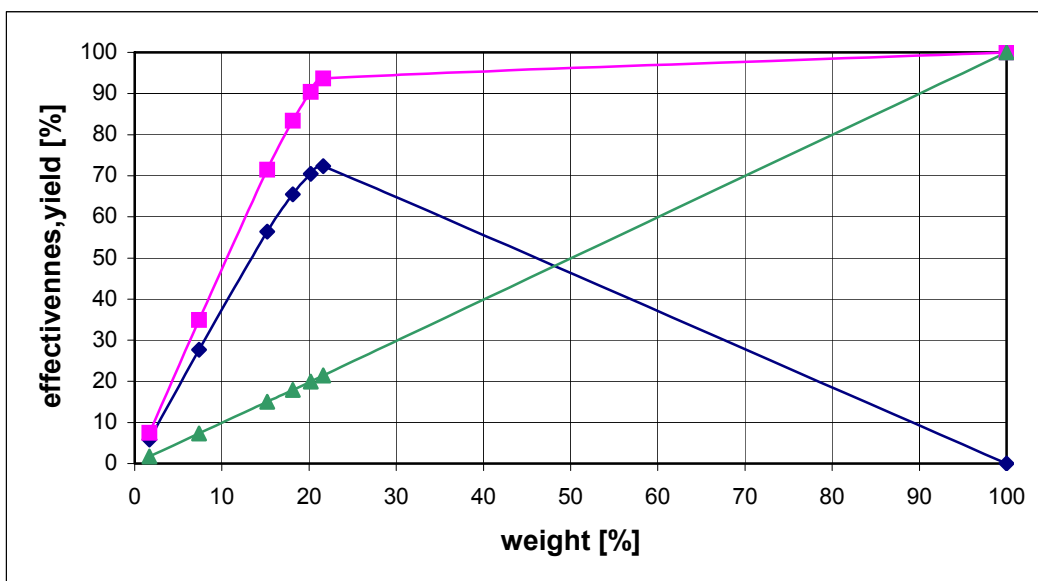


Figure 1: Chart of Yield and Effectiveness, Sample No 1

Obr. 1: Graf účinnosti a výtěžnosti, vzorek č. 1

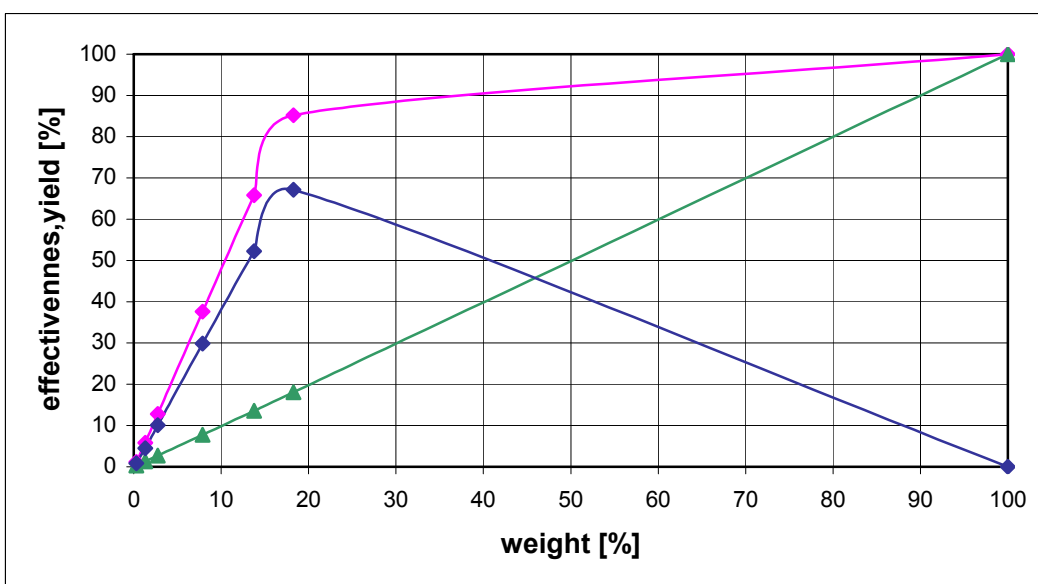


Figure 2: Chart of the Yield and Effectiveness, Sample No 2

Obr. 2: Graf účinnosti a výtěžnosti, vzorek č. 2

Conclusion

In the experimental works aimed at the utilization of waste after the mining and processing of the Sn-W ores for the extraction of Li, a number of tasks were carried out in the field of magnetic separation. It was stated that magnetic separation seems to be a suitable method for processing these types of waste. By the technological process of dry magnetic processing, an effectiveness of 70% was achieved, with an amount of Li in the useful product that enables the further chemical production of metal lithium. Further works will be aimed at optimization of the process with regard to the maximization of the yield and effectiveness.

References

- [1] BROŽEK, V. et al.: Vytvořme u nás Lithium Valey. *CHEMagazín*, 2/2002, ISSN 1210-7409, s. 14-15.
- [2] KMEŤ, S.: Flotácia. Bratislava, 1992, ISBN 80-05-00971-2, 350 s.
- [3] ZORKOVSKÝ, V. a kol.: Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie. Bratislava, 1972, 450 s.
- [4] MATTHEY, J.: Alfa Aesar, All-in-One 2003-2004 Catalogue. 650 s.
- [5] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2003, www.usg.com.
- [6] PHONSAMAY, S.: Ověření gravitační a flotační separace kasiteritu z lokality Horní Slavkov a Cínovec. *Diplomová práce, VŠB Ostrava*, 1990, 35 s.
- [7] VACHTL, P.: Lithium. Published at www.pes.internet.cz/veda/.
- [8] REMY, H.: Anorganická chemie. Praha, 1971, 831 s.
- [9] AMARANTE, M. M. et al. Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for the glass and ceramics industries. In *5th International conference on environment and mineral processing, Ostrava, 2001*, s. 85-89
- [10] POLKIN, S. I., ADAMOV, E.V.: Obogašenie rud cvetnych i redkich metallov. Moskva, 1975, 460 s.

The authors of the paper would like to thank the Grant Agency of the Czech Republic for funding the GA 105/05/0329 project titled 'Research of the Possible Utilization of Waste Materials for the Extraction of Lithium, Rubidium and Cesium', a part of which was formed by the present paper.

Resumé

Lithium je nejlehčím kovem periodické soustavy prvků, jehož světové zásoby v dostupných ložiscích se odhadují na 20 Mt. Světová spotřeba lithia se pohybuje nad hranicí 6 kt ročně a očekává se její postupný růst. Mezi nejvýznamnější oblasti spotřeby lithia patří především výroba lehkých slitin pro automobilový a letecký průmysl, jakož i některé kosmické technologie. Další významné užití lithia a jeho sloučenin se nabízí v elektronice a elektrotechnice a pro sklářské a keramické aplikace. Cesium a rubidium jsou díky velké afinitě ke kyslíku používány jako „pohlcovač plynu“ v elektrických a fotoelektrických světelných zdrojích a jako katalyzáční činidlo při hydrogenaci. V budoucnosti mohou být ionty Cs a Rb využity ve funkci propelentu v iontových motorech [6]. Mezi největší světové producenty lithia patří Chile s přibližně 5300 t roční produkce (r.2000), dále pak Argentina, Čína a Rusko. Největším světovým producentem Rb a Cs je v současné době Kanada. Cena Li na světovém trhu se pohybuje kolem hodnoty 95 Eu/50g (Li 99 % granule), cena Rb a Cs je však ještě podstatně vyšší (Cs 99,8 % 67 Eu/g; Rb 99,75 % 104 Eu/g). Mezi minerály, důležité pro získávání lithia a potažmo i Rb a Cs patří zejména tzv. litné slidy, řazené do skupiny fylosilikátů. V České republice je Li, Rb a Cs vázáno na cinvaldit, vyskytující se v ložiscích Sn-W rud v oblasti Krupky a Cínovce. Po útlumu rudného hornictví České republiky se v současné době ložiska netěží a nevyužitě zůstávají rovněž odpady s obsahem Li, uložené na odvalech a odkalištích. Podle dostupných údajů činí množství odpadů, uložených v tuzemských odkalištích, přibližně 3,5 Mt s průměrným obsahem 0,2 % Li, přitom na odkališti lokality Cínovec je uloženo cca 1Mt odpadu z gravitační a flotační úpravy Sn-W rud. Kromě tohoto kovu jsou v odpadech rovněž zajímavé obsahy cesia a rubidia, které by za určitých okolností bylo rovněž možno získat. Pro experimentální práci byly odebrány dva velkobjemové vzorky odpadního materiálu z dřívější gravitační úpravy Sn-W rud no ložisku Cínovec. V případě cinvalditu se (na rozdíl od ostatních Li slíd) jako nejvhodnější metoda pro jeho získání jeví proces **magnetického rozdělování** na některém ze známých typů magnetických rozdělovačů. Cinvaldit díky poměrně vysokému obsahu železa (12 %) vykazuje významné magnetické vlastnosti, které umožňují jeho převedení do magnetického produktu. Zkouškami magnetické separace, prováděnými v laboratorích VŠB-TU Ostrava na magnetickém analyzátoru COOK (Frantz-Isodynamic) bylo zjištěno, že cinvaldit přechází do magnetického produktu v poměrně širokém rozmezí magnetické indukce $3500-7200 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ a vykazuje poměrně silné magnetické vlastnosti. Na základě těchto poznatků byly základní experimenty, prováděné s cílem získávání lithných koncentrátů z odpadů po úpravě a těžbě Sn-W rud zaměřeny na tuto oblast. Oba vzorky byly nejprve podrobeny frakční magnetické separaci na magnetickém analyzátoru COOK. Výsledky magnetické analýzy jsou uvedeny v tabulkách č. 5 a 6. Z údajů v těchto tabulkách je zřejmá výborná magnetická upravitelnost sledovaného materiálu. Výsledky experimentálních prací jsou vyhodnoceny graficky na obrázcích č.1 a 2 ve formě křivek výtěžností a účinností. Dosahované účinnosti procesu magnetické separace se v obou

případech pohybují kolem hodnoty 70 %. Z těchto výsledků je zřejmé, že magnetické rozdělování se jeví pro získávání Li podílů z odpadů po těžbě a úpravě Sn-W rud jako vhodná metoda, zaručující maximální využití této suroviny. Samozřejmě je nutno celý proces dále optimalizovat a sledovat jej rovněž z hlediska získávání dalších prvků, jmenovitě Rb a Cs.

Recenzenti: Prof. Ing. Jiří Grygárek, CSc., Ostrava,
Prof. Ing. Jiří Nováček, CSc., VŠB-TU Ostrava.