

Možnosti magnetické úpravy odpadů po těžbě a úpravě Sn-W rud

Přijato: 27.10.2006, recenzováno: 30.11.2006

Möglichkeiten der magnetischen Aufbereitung der Abfälle nach der Förderung und Aufbereitung der Sn-W-Erze

Magnetische Scheidung ist ein verbreitetes Verfahren sowohl für die Aufbereitung und Bearbeitung von nutzbaren Bodenschätzen als auch für Recycling und Nutzung von verschiedensten Abfallarten. In der Region Erzgebirge findet man einige Deponien, wo Abfälle aus der Aufbereitung der Sn- und W-Erze gelagert werden, die mit dem erhöhten Inhalt von Lithium, Rubidium und Zäsium gekennzeichnet werden. Diese Elemente sind auf Lithium-Glimmer (Zinnwaldit) gebunden, für deren Gewinnung kann das Verfahren der magnetischen Sortierung genutzt werden. Der Beitrag ist der Analyse der Möglichkeiten der magnetischen Sortierung für Gewinnung des Zinnwaldit-Konzentrats mit erhöhten Gehalten an Li, Rb und Cs gewidmet.

Possibilities of Magnetic Separation for Mine Debris and Sn-W Preparation Tails

Magnetic separation is a process used extensively for mineral resources preparation and processing and also for recycling of various types of waste. In the Krušné Hory area there are several dumping areas where tails from Sn- W ores preparation are deposited which contain increased amounts of lithium, rubidium and caesium. These elements are bound to lithium mica - zinwaldite for recovery by magnetic separation. The article deals with the analysis of magnetic separation alternatives to recover zinwaldite concentrate with increased contents of Li, Rb and Cs.

Возможности магнитной сепарации отходов добычи и обогащения руд Sn-W

Магнитная сепарация является широко распространенным методом как для обогащения и обработки минерального сырья, так и для рециклиции и использования различных сортов отходов. В области Крушных Гор имеется несколько отвалов с укладкой отходов обогащения руд Sn-W, которые характеризованы повышенным содержанием лития, рубидия и цезия. Эти элементы связаны с литиевой слюдой (цинвалдитом), для получения которой можно использовать метод магнитной сепарации. Статья посвящена анализу возможности магнитной сепарации для получения цинвалдитного концентрата с повышенными содержаниями Li, Rb и Cs.

Možnosti magnetické úpravy odpadů po těžbě a úpravě Sn-W rud

Magnetické rozduřování je rozšířenou metodou jak pro úpravu a zpracování nerostných surovin, tak pro recyklaci a využívání nejrozličnějších druhů odpadů. V oblasti Krušných hor se vykytuje několik deponií, na nichž jsou uloženy odpady z úpravy Sn- W rud, charakteristické zvýšenými obsahy lithia, rubidia a cesia. Tyto prvky jsou vázány na lithnou slídu-cinvaldit, pro jejíž získání je možno použít metodu magnetického rozduřování. Příspěvek je věnován analýze možností magnetického rozduřování pro získání cinvalditového koncentráta se zvýšenými obsahy Li, Rb a Cs.

Magnetické rozduřování a jeho aplikace v oblasti nerostných surovin

Magnetická separace je průmyslově aplikována pro zpracování silně magnetických nerostných surovin od počátku XX. století. V současné době se její aplikační oblast rozšířila

i na suroviny slabě magnetické a dokonce i diamagnetické (elektrodynamické rozduřování neželezných kovů). Magnetické rozduřování ve všech svých podobách je v současnosti používáno nejen při zpracování primárních, nerostných surovin, nýbrž, a to v poměrně velké míře, rovněž při recyklaci nejrůznějších druhů odpadů.

V oblasti zpracování nerostných surovin je magnetická separace používána jako v zásadě jediná technologie pro získávání silně magnetických užitkových minerálů (silně magnetických rud Fe na bázi magnetitu, jehož magnetická susceptibilita je natolik vysoká, že dovoluje v těchto případech využití rozduřovačů nízkointenzitních). Poměrně široké uplatnění má rovněž při regeneraci magnetitových a ferosiliciových zatěžkáadel, používaných pro přípravu rozduřovacích suspenzí při těžkosuspenzní úpravě uhlí. Magnetické rozduřování může být však používáno rovněž pro zpracování slabě magnetických rud železa (hematit, siderit), manganových a wolframových rud nebo jiných slabě magnetických surovin (některé Cu rudy). V těchto případech je však vysokointenzitní magnetické rozduřování pouze jednou z technologických operací v kombinaci s ostatními rozduřovacími procesy (flotace, gravitační rozduřování apod.). V případě některých nerostných surovin (sklářské a keramické suroviny) se magnetické rozduřování používá k odstranění nežádoucích příměsí. Jde například o zpracování kaolínu, u něhož je nutno snížit obsahy Fe_2O_3 a TiO_2 . To se provádí vysokointenzitní magnetickou separací na polygradientních magnetických rozduřovačích. Jiným případem je úprava sklářských surovin a živců. Podobně jako v předcházejícím případě se z nich oddělují nežádoucí příměsi (oxidy Fe, slídy, ilmenit, granáty apod.).

Magnetické rozduřování odpadů z lokality Cínovec a Horní Slavkov

Charakteristika materiálu

Odkaliště Cínovec bylo založeno počátkem 60. let XX. století a díky poměrně přesně vedené evidenci o těžbě suroviny a množství ukládaných odpadů je možno s dostatečnou přesností stanovit množství uloženého materiálu a obsahy případných užitkových složek. Pro zvýšení reprezentativnosti experimentálních prací byly v průběhu roku 2006 odebrány velkoobjemové vzorky jednak z odkaliště Cínovec (cca 500 kg), jednak ze tří odkališť na lokalitě Horní Slavkov (cca 200 kg). Vzorkování bylo provedeno pomocí kopaných sond o hloubce do jednoho metru.

V tabulkách 1 až 4 jsou uvedeny výsledky granulometrické analýzy odebraných vzorků z lokality Cínovec a Horní Slavkov spolu s distribucí Li, Rb a Cs do jednotlivých zrnitostních tříd. Zrnitostní složení materiálů je velmi podobné, přibližně 80 % suroviny tvoří zrno v rozmezí 0,1 až 0,63 mm. Výjimku tvoří materiál z odkaliště 3, který je mírně hrubozrnější než vzorky ostatní. Rozdělení zájmových kovů do jednotlivých zrnitostních tříd je relativně rovnoměrné a z uvedených údajů není zřejmá významnější kumulace sledovaných kovů do některé ze zrnitostních tříd. Významné rozdíly jsou však zřetelné vzhledem k celkovým obsahům Li, Rb a Cs v jednotlivých materiálech. Odpad z lokality Cínovec vykazuje 3 - 4 krát vyšší obsahy Li a úměrně tomu i Rb a Cs než odpady z Horního Slavkova.

Tab. 1 Granulometrické složení a distribuce zájmových kovů, lokalita Cínovec

Zrnitost	výnos	Li	Rb	Cs
[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
0 - 0,063	6,94	0,184	0,231	0,00785
0,063 - 0,1	10,71	0,197	0,235	0,0077
0,1 - 0,315	52,16	0,215	0,242	0,0086
0,315 - 0,63	27,20	0,223	0,257	0,00885
0,63 - 1,0	2,70	0,258	0,290	0,0104
nad 1,0	0,30	0,246	0,195	0,0073
Celkem	100,00	0,214	0,245	0,0086

Tab. 2 Granulometrické složení a distribuce zájmových kovů, Horní Slavkov, odkaliště 1

zrnitost	výnos	Li	Rb	Cs
[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
0 - 0,063	6,06	0,080	0,014	0,0012
0,063 - 0,1	5,99	0,067	0,011	0,0013
0,1 - 0,315	43,98	0,094	0,054	0,0064
0,315 - 0,63	35,56	0,097	0,043	0,0066
0,63 - 1,0	6,44	0,074	0,011	0,0016
nad 1,0	1,97	0,080	0,017	0,0036
celkem	100,00	0,091	0,042	0,0055

Tab. 3 Granulometrické složení a distribuce zájmových kovů, Horní Slavkov, odkaliště 2

zrnitost	výnos	Li	Rb	Cs
[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
0 - 0,063	11,75	0,042	0,006	0,0007
0,063 - 0,1	9,64	0,051	0,007	0,0005
0,1 - 0,315	56,59	0,059	0,012	0,0016
0,315 - 0,63	21,03	0,059	0,007	0,0007
0,63 - 1,0	0,99	0,063	0,047	0,0080
celkem	100,00	0,056	0,010	0,0013

Tab. 4 Granulometrické složení a distribuce zájmových kovů, Horní Slavkov, odkaliště 3

zrnitost [mm]	výnos [%]	Li [%]	Rb [%]	Cs [%]
0 – 0,063	3,21	0,097	0,008	0,0011
0,063 - 0,1	4,07	0,087	0,012	0,0014
0,1 -0,315	29,9	0,085	0,015	0,0017
0,315 -0,63	37,82	0,079	0,021	0,0056
0,63 -1,0	17,65	0,077	0,020	0,0053
nad 1,0	7,35	0,068	0,011	0,0018
celkem	100,00	0,081	0,018	0,0038

Výsledky mineralogické analýzy, provedené na Institutu geologického inženýrství HGF, VŠB-TU Ostrava, jsou uvedeny v *tabulkách 5 až 8*. Stanovené obsahy cinvalditu v těchto tabulkách v sobě zahrnují zřejmě i značné podíly muskovitu. Tyto dva minerály není možno použitou metodou RTG difrakce vzájemně odlišit. Tuto skutečnost potvrzuje rovněž výpočet obsahu cinvalditu s využitím racionálního vzorce cinvalditu a chemických analýz na obsah lithia, kdy vypočítané hodnoty jsou přibližně poloviční proti hodnotám stanoveným mineralogickým rozbořem. Z mineralogické analýzy plyne, že majoritní podíl materiálu je tvořen křemenem, který by po odstranění ostatních příměsí mohl sloužit jako přísada do sklářského kmene. Za určitých podmínek by odpady uložené na odvalech mohly sloužit rovněž pro získání produktu s obsahem topazu.

Tab. 5 Mineralogické složení vzorku, lokalita Cínovec

minerál	obsah[%]
chlorit	0,32 ±1,32
plagioklas-albit	4,64 ±2,67
Křemen	68,60 ±8,40
cinvaldit	24,10 ±8,70
topaz	2,34 ±2,67

Tab. 6 Mineralogické složení vzorku, Horní Slavkov, odkaliště 1

minerál	obsah [%]
chlorit	5.83 ±2.04
plagioklas-albit	7.88 ±1.92
křemen	65.80 ±5.10
cinvaldit	16.90 ±6.00
topaz	3.59 ±2.04

Tab. 7 Mineralogické složení vzorku, Horní Slavkov, odkaliště 2

minerál	obsah [%]
chlorit	10.70 ±3.30
plagioklas-albit	14.13 ±2.94
křemen	57.50 ±3.60
cinvaldit	9.50 ±3.30
topaz	8.22 ±2.67

Tab. 8 Mineralogické složení vzorku, Horní Slavkov, odkaliště 3

minerál	obsah [%]
chlorit	2.67 ±1.38
plagioklas-albit	4.27 ±1.92
křemen	68.90 ±4.20
cinvaldit	14.40 ±4.50
topaz	9.81±2.34

Laboratorní zkoušky magnetického rozdružování

Vzhledem k tomu, že Li je ve sledovaných materiálech vázáno na cinvaldit, obsahující teoreticky asi 13% Fe, je možno uvažovat o magnetickém rozdružování jako o jedné z efektivních metod pro získání užitkového produktu s obsahem lithia. *Cagaš (1982)* a *Tillé (1965)* uvádějí, že při magnetickém rozdružování přechází cinvaldit do magnetického produktu v poměrně širokém rozmezí magnetické indukce $(3500 \div 7200) \cdot 10^{-4}$ T. Pásmo nejvyššího přechodu do magnetického produktu je přitom vymezeno hodnotami magnetické indukce $(3800 \div 4700) \cdot 10^{-4}$ T. Tato skutečnost byla orientačně ověřována a také potvrzena v roce 2005 [*Botula a kol., 2005, 2006*] na máloobjemových vzorcích z odkaliště dolu Cínovec. Na tyto práce navázal kolektiv autorů dalšími laboratorními zkouškami, provedenými s velkoobjemovými vzorky z výše uvedených lokalit. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 9 až 12. Rozdružování bylo provedeno za sucha na indukčním magnetickém rozdružovači se spodním přívodem (extrakčním) v rozmezí magnetických indukcí 0,12 až 0,84 T. Hodnoty v těchto tabulkách ukazují, že nejvyšší obsah Li je v „prostředních frakcích“ magnetického spektra (magnetická indukce 0,2 až 0,4 T). Zdá se tedy, že pro získání koncentráту s nejvyšším obsahem Li bude nutno vést dělicí řezy od nejkovnatějších částic na obě strany magnetického spektra. Z hlediska maximální účinnosti procesu magnetického rozdružování (vzhledem k obsahu Li v koncentráту) se v případě lokality Cínovec jako optimální jeví rozdružování v magnetickém poli s indukcí 0,84 T, kdy je dosaženo výnosu magnetického produktu přibližně 20 % s obsahem Li asi 0,8 % (tab. 13). V případě odpadů, uložených na lokalitě Horní Slavkov, jsou dosažené výsledky méně příznivé. Jako optimální z hlediska účinnosti se jeví rozdružování při indukci 0,6-0,7 T, kdy bylo dosaženo výnosu magnetického produktu přibližně 30 % při obsahu Li 0,2 % (tab. 14).

Tab. 9 Frakční magnetické rozdružování, Cínovec

indukce	výnos	Li	výtěžnost Li	Rb	výtěžnost Rb	Cs	výtěžnost Cs
[T]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
-0.12	0.72	0.232	0.967	0.112	0.712	0.0039	1.123
0,12-0,20	1.88	0.763	8.353	0.258	4.310	0.0054	4.087
0,20-0,30	3.13	0.896	16.348	0.277	7.713	0.0058	7.317
0,30-0,40	6.01	0.888	31.054	0.210	11.207	0.0040	11.847
0,40-0,50	5.09	0.842	24.965	0.218	9.864	0.0048	9.840
0,50-0,60	2.19	0.692	8.838	0.234	4.561	0.0043	3.797
0,60-0,70	1.10	0.399	2.548	0.234	2.280	0.0065	2.870
0,70-0,84	1.07	0.229	1.421	0.204	1.931	0.0047	2.016
+ 0,84	78.81	0.012	5.506	0.082	57.420	0.0018	57.103
celkem	100.00	0.172	100.000	0.113	100.000	0.0025	100.00

Tab. 10 Frakční magnetické rozdělování, Horní Slavkov, odkaliště 1

indukce	výnos	Li	výtěžnost Li	Rb	výtěžnost Rb	Cs	výtěžnost Cs
[T]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
-0.12	2.21	0.099	2.904	0.012	1.442	0.0017	0.989
0,12-0,20	2.69	0.173	6.190	0.011	1.613	0.0038	2.696
0,20-0,30	5.87	0.250	19.503	0.023	7.353	0.0129	19.957
0,30-0,40	8.92	0.250	29.622	0.041	19.908	0.0136	31.956
0,40-0,50	7.07	0.168	15.767	0.036	13.845	0.0053	9.864
0,50-0,60	4.24	0.093	5.237	0.017	3.923	0.0029	3.238
0,60-0,70	3.71	0.074	3.646	0.012	2.423	0.0020	1.954
0,70-0,84	4.51	0.057	3.410	0.013	3.187	0.0018	2.136
+ 0,84	60.78	0.017	13.721	0.014	46.305	0.0017	27.210
celkem	100.00	0.075	100.000	0.018	100.000	0.0038	100.00

Tab. 11 Frakční magnetické rozdělování, Horní Slavkov, odkaliště 2

indukce	výnos	Li	výtěžnost Li	Rb	výtěžnost Rb	Cs	výtěžnost Cs
[T]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
-0.12	2.00	0.085	3.185	0.012	1.230	0.0015	1.064
0,12-0,20	2.05	0.111	4.253	0.011	1.153	0.0031	2.249
0,20-0,30	4.88	0.241	21.988	0.029	7.238	0.0121	20.904
0,30-0,40	5.60	0.248	25.964	0.031	8.879	0.0136	26.960
0,40-0,50	3.93	0.158	11.613	0.026	5.228	0.0051	7.097
0,50-0,60	2.47	0.075	3.462	0.017	2.147	0.0021	1.836
0,60-0,70	2.00	0.062	2.323	0.01	1.025	0.0022	1.561
0,70-0,84	4.29	0.051	4.093	0.011	2.415	0.0015	2.279
+ 0,84	72.76	0.017	23.118	0.019	70.685	0.0014	36.049
	100.00	0.054	100.000	0.020	100.000	0.0028	100.00

Tab. 12 Frakční magnetické rozdělování, Horní Slavkov, odkaliště 3

indukce	výnos	Li	výtěžnost Li	Rb	výtěžnost Rb	Cs	výtěžnost Cs
[T]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
-0.12	1.74	0.068	1.797	0.014	1.237	0.0017	0.918
0,12-0,20	2.22	0.123	4.159	0.012	1.357	0.0039	2.693
0,20-0,30	5.85	0.281	25.014	0.025	7.442	0.0125	22.724
0,30-0,40	6.08	0.279	25.847	0.03	9.293	0.0139	26.298
0,40-0,50	3.78	0.196	11.279	0.026	5.003	0.0050	5.876
0,50-0,60	1.92	0.087	2.546	0.019	1.859	0.0028	1.673
0,60-0,70	1.72	0.072	1.884	0.012	1.050	0.0024	1.282
0,70-0,84	4.03	0.069	4.239	0.012	2.465	0.0019	2.384
+ 0,84	72.66	0.021	23.234	0.019	70.293	0.0016	36.152
	100.00	0.066	100.000	0.020	100.000	0.0032	100.00

Tab. 13 Frakční magnetické rozdružování a výpočet účinnosti, Cínovec

ukazatel	Frakce									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
indukce T	-0.12	0,12 - 0,20	0,20 - 0,30	0,30 - 0,40	0,40 - 0,50	0,50 - 0,60	0,60 - 0,70	0,70 - 0,84	+ 0,84	
výnos (%) v(i)	0.72	1.88	3.13	6.01	5.09	2.19	1.1	1.07	78.81	
kovnatost (%) c(i)	0.232	0.763	0.896	0.888	0.842	0.692	0.399	0.229	0.012	1.58
Množství kovu C(i)=v(i).c(i)	0.167	1.434	2.804	5.337	4.286	1.515	0.439	0.245	0.946	17.174
součet množství kovu C	0.167	1.601	4.406	9.743	14.029	15.544	15.983	16.228	17.174	
součet výnosů v(c)	0.72	2.60	5.73	11.74	16.83	19.02	20.12	21.19	100.00	
obsah kovu v koncentráte c(k)	0.232	0.616	0.769	0.830	0.834	0.817	0.794	0.766	0.172	
výtěžnost kovu do koncentráte	0.97	9.33	25.66	56.73	81.69	90.51	93.07	94.49	100.00	
obsah cinvalditu	14.68	38.98	48.67	52.52	52.76	51.72	50.28	48.47	10.87	
obsah jaloviny	85.32	61.02	51.33	47.48	47.24	48.28	49.72	51.53	89.13	
Množství jaloviny	61.428	158.641	294.142	557.365	795.113	918.196	1000.418	1091.909	8913.054	8913.05
výtěžnost jaloviny do koncentráte	0.69	1.78	3.30	6.25	8.92	10.30	11.22	12.25	100.00	
Účinnost	0.28	7.55	22.36	50.48	72.77	80.21	81.84	82.24	0.00	

Tab. 14 Frakční magnetické rozdělování a výpočet účinnosti, Horní Slavkov, odkaliště 1

ukazatel	Frakce									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
indukce T	-0.12	0,12 - 0,20	0,20 - 0,30	0,30 - 0,40	0,40 - 0,50	0,50 - 0,60	0,60 - 0,70	0,70 - 0,84	+ 0,84	
výnos (%) v(i)	2.21	2.69	5.87	8.92	7.07	4.24	3.71	4.51	60.78	
kovnatost (%) c(i)	0.099	0.173	0.250	0.250	0.168	0.093	0.074	0.057	0.017	1.58
množství kovu C(i)=v(i).c(i)	0.219	0.465	1.468	2.230	1.188	0.394	0.275	0.257	1.033	7.529
součet množství kovu C	0.219	0.684	2.152	4.382	5.569	5.964	6.238	6.495	7.529	
součet výnosů v(c)	2.21	4.90	10.77	19.69	26.76	31.00	34.71	39.22	100.00	
obsah kovu v koncentráte c(k)	0.099	0.140	0.200	0.223	0.208	0.192	0.180	0.166	0.075	
výtěžnost kovu do koncentráte	2.91	9.09	28.58	58.20	73.98	79.21	82.86	86.28	100.00	
obsah cinvalditu	6.27	8.84	12.64	14.08	13.17	12.18	11.38	10.48	4.76	
obsah jaloviny	93.73	91.16	87.36	85.92	86.83	87.82	88.62	89.52	95.24	
množství jaloviny	207.153	446.699	940.819	1691.680	2323.505	2722.548	3076.172	3510.902	9523.506	9523.506
výtěžnost jaloviny do koncentráte	2.18	4.69	9.88	17.76	24.40	28.59	32.30	36.87	100.00	
účinnost	0.73	4.40	18.70	40.44	49.58	50.63	50.56	49.41	0.00	

Závěr

V rámci experimentálních prací, zaměřených na možnosti získávání Li magnetickým rozdělováním, byla provedena řada experimentů, jejichž cílem bylo zhodnotit možnosti zpracování odpadů uložených na lokalitách Cínovec a Horní Slavkov. Provedenými analýzami bylo zjištěno, že materiály uložené na výše uvedených odkalištích se od sebe co do obsahu zájmových kovů významně liší. Laboratorní zkoušky magnetického rozdělování prokázaly vhodnost použití této metody pro zpracování odvalových materiálů, zejména pokud jde o suroviny, uložené na lokalitě Cínovec. Další práce budou zaměřeny na možnost nasazení vysokointenzitní magnetické separace s polygradientním polem, která by měla zajistit lepší podmínky pro získání užitkového produktu s obsahem Li a Rb.

Autoři děkují Grantové agentuře ČR za finanční podporu, která je realizována udělením grantového projektu 105/05/0329

Literatura

1. Cagaš, Z.: Fyzikální způsoby úpravy II. VŠB Ostrava, 1982
2. Cagaš, Z.: Magnetická upravitelnost, její zjišťování a vyhodnocování. In "X. úpravnická konference", Košice, 1972
3. Tillé, R.; Panou, G.: Méthodes de détermination des minéraux. Presses universitaires de Bruxelles, Brusel, 1965
4. Botula, J.; Rucký, P.; Řepka, V.; Samková, R.; Kecir, M.: Possibilities of utilizing waste for extraction of lithium. In "Recovery-Recycling-Reintegration, R'05" Peking, září 2005.
5. Botula, J.; Rucký, P.; Samková, R.: Příspěvek k možnosti využití materiálu z odkaliště bývalého dolu Cínovec. In "ODPADY 2006", Spišská Nová Ves, 9-10. listopad 2006
6. Botula, J.; Rucký, P.; Řepka, V.: Extraction of zinnwaldite from mining and processing wastes. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava. Č. 2, 2005 (LI), řada hornicko-geologická.
7. Botula, J.; Rucký, P.; Řepka, V.; Samková, R.; Kecir, M.: Obtention de Li à partir des déchets de l'extraction et de traitement des minerais de Sn – W. In "3rd International Symposium on hydrocarbon and chemistry". Ghardaia, 27.-19.3.2006, Alžírsko.