

JOANNA CAŁUS-MOSZKO*, BARBARA BIAŁECKA**

Analiza możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni

Wprowadzenie

Pierwiastki ziem rzadkich nazywane powszechnie REE (*Rare Earth Elements*) to grupa 15 lantanowców od lantanu do lutenu, a także skand i itr, które charakteryzują się podobnymi właściwościami chemicznymi ze względu na podobną budowę zewnętrznych powłok elektronowych i niewielkie różnice w rozmiarach atomów i jonów. Pierwszy z tych pierwiastków – itr – odkryty został w 1794 roku przez Gadolina, a ostatni luten w 1904 r. Pierwiastki ziem rzadkich występują w przyrodzie dość powszechnie. Według niektórych źródeł sumaryczna zawartość pierwiastków ziem rzadkich w skorupie ziemskiej wynosi 146 ppm, czyli jest większa niż cynku lub miedzi (Charewicz 1990).

Pierwiastki ziem rzadkich – zarówno metale jak i tlenki – znajdują zastosowanie w nowoczesnych technologiach, zwłaszcza w przemyśle zbrojeniowym, szklarskim (cer), stalowym (cer), chemicznym do produkcji klisz rentgenowskich i katalizatorów (lantan) elektronice (gadolin, erb, europ) oraz przy produkcji źródeł energii odnawialnej i w wielu innych dziedzinach. Autorzy analizy opublikowanej w czasopiśmie w *Environmental Science & Technology* (Alonso i in. 2012) doszli do wniosku, że powszechne przechodzenie z elektrowni węglowych na wiatrowe/słoneczne oraz z samochodów spalinyowych na elektryczne może w ciągu 23 lat nawet 26-krotnie zwiększyć zapotrzebowanie na dwa rzadkie pierwiastki: dysproz i neodym, które są wydobywane niemal

* Mgr inż., ** Prof. dr hab. inż., Główny Instytut Górnictwa w Katowicach, Zakład Ochrony Terenów Poprzemysłowych i Gospodarki Odpadami, Katowice; e-mail: j.moszko@gig.eu; bbialecka@gig.eu

wyłącznie w Chinach. Spośród REE największe znaczenie w stosowanych obecnie technologiach mają:

- **lantan** – drugi REE co do częstości występowania, jest go więcej niż srebra lub ołowiu. Obecnie stosowany w pojazdach o napędzie hybrydowym;
- **europ** – znalazł pierwotnie zastosowanie w produkcji czerwonego fosforu do ekranów telewizorów (CRT), co znacznie polepszyło barwy w porównaniu z wcześniej stosowanymi ekranami. Obecnie używany jest do produkcji energooszczędnego oświetlenia LED;
- **erb** – stosowany do barwienia szkła na różowawy odcień (np. w okularach przeciwsłonecznych), ale także do konstrukcji laserów stosowanych np. w medycynie w operacjach skóry oraz w stomatologii,
- **neodym** – stosowany do wytwarzania silnego pola magnetycznego.

Światowe wydobycie REE kształtuje się aktualnie na poziomie 139 tys. Mg. Rynek metali ziem rzadkich na świecie należy obecnie do Chin, które dysponują 23% zasobów światowych (ok. 55 mln Mg), a dostarczają 93% światowego zapotrzebowania na surowce ziem rzadkich (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012).

W tabeli 1 przedstawiono głównych producentów surowców pierwiastków ziem rzadkich na świecie.

W związku z sytuacją na światowym rynku metali ziem rzadkich, w ostatnich latach rozpoczęto wiele projektów w celu poszukiwania nowych źródeł REE.

W tabeli 2 przedstawiono perspektywiczne obszary, które mogą stać się nowymi źródłami tych pierwiastków w okresie najbliższych kilku lat.

TABELA 1

Główni producenci surowców pierwiastków ziem rzadkich na świecie

TABLE 1

Major producers of rare earth elements in the world

| Producent | Wydobycie [Mg] | Udział w rynku [%] |
|-----------|----------------------|--------------------|
| Chiny | 130 000 ¹ | >93,0 |
| USA | 3 500 ² | 2,5 |
| Indie | 3 000 | 2,1 |
| Rosja | 2 000 ³ | 1,4 |
| Brazylia | 550 ¹ | – |
| Malezja | 30 ¹ | – |

Źródło: opracowanie własne na podstawie:

¹ U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012,

² Molycorp 2011,

³ Castor, Hedrick 2006.

TABELA 2

Perspektywiczne obszary pozyskania pierwiastków ziem rzadkich

TABLE 2

Prospective areas of acquisition of rare earth elements

| Obszar/Państwo | Zasoby | Uwagi |
|--|----------------|--|
| Złóża na dnie Oceanu Spokojnego (Japonia) ¹ | bd | obszar 1 km ² wokół każdego z otworów dostarczyłby 20% rocznego zapotrzebowania na te metale na świecie |
| Mountain Pass Kalifornia (USA, Molycorp, Inc.) ⁵ | ok. 40 mln Mg | Projekt Phoenix kopalnia uruchomiona w 2012 r. Udokumentowane zasoby, rezerwy wynoszą 962 mln Mg |
| Afganistan | bd | złóża odkryte przez USA |
| Syberia (rejon Jakutii, Irkucka i Murmańska, Rosja) ⁴ | 19 mln Mg | bd |
| Araxa, Brazylia ³ | 8,1 mln Mg | zawierają 1,8% tlenków REE |
| Grenlandia | bd | o złóża zabiegają UE oraz Chiny |
| Rejon Korsnas South, Silinjarvi i Laivajoki (Finlandia) | bd | realizowane projekty przez firmę Tasman Metals |
| Mount Weld, Dubbo, Nolans Bore Eneabba (Australia) ³ | ok. 2,5 mln Mg | bd |
| Mrima Hill (Kenia) ³ | 300 tys. Mg | bd |
| Starkwitz Niemcy | 38 tys. Mg | bd |
| Kazachstan | bd | bd |
| Mongolia | bd | bd |
| Surowce wtórne | bd | 17 kg surowców na 1 mieszkańca UE |

bd – brak danych

Źródło: opracowanie własne na podstawie:

¹ Kato i in. 2011,² USGS,³ Castor, Hedrick 2000,⁴ Charewicz 1990,⁵ Minerals Yearbook, 2011.

1. Występowanie metali ziem rzadkich w węglach na świecie

Znanych jest wiele minerałów, które mogą być potencjalnym źródłem REE. Obecnie największe znaczenie mają trzy główne źródła pierwiastków ziem rzadkich: ruda bastna-

TABELA 3

Zawartość metali ziem rzadkich w węglach w różnych rejonach świata

TABLE 3

The content of rare earth elements in coals in different parts of the world

| Złoże | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Σ REE |
|---|----------|----------|-----------|-------|-----------|-----------|------|-----------|------|-------|------|------|-------|-----------|-------------------------|
| | ppm | | | | | | | | | | | | | | |
| China ¹ Zhuji coal mine | 25 | 45 | 4,9 | 20,9 | 4,8 | 0,86 | 4,2 | 0,2 | 3,7 | 0,8 | 1,54 | bd. | bd | bd | bd |
| Chiny ² | 18 | 35 | 3,8 | 15 | 3 | 0,65 | 3,4 | 0,52 | 3,1 | 0,7 | 2,10 | bd | bd | bd | bd |
| Chiny ³ | 26 | 49 | 5,5 | 22 | 4,3 | 0,87 | 3,7 | 0,67 | 3,1 | 0,65 | 1,9 | 0,27 | 2,1 | 0,3 | 120,36 |
| Chiny ⁴ | 23 | 47 | 6,4 | 22,3 | 4,1 | 0,84 | 4,7 | 0,62 | 3,7 | 1,0 | 1,79 | 0,64 | 2,08 | 0,38 | 136 |
| Chiny Huatbei ⁵ | 32 | 64 | 5,8 | 21,8 | 4,1 | 0,78 | 3,3 | 0,59 | 3,7 | 0,8 | 2,23 | bd | bd | bd | bd |
| Iran Złoże Kisar ⁶ | 26 | 41 | bd | 13 | 5,2 | 0,5 | bd | 0,55 | 4,7 | bd | bd | bd | 2 | 0,27 | 95,22 |
| Chiny Kopalnia Guanbanwusu ⁷ | 32,33 | 57,63 | 6,06 | 21,61 | 3,64 | 0,73 | 3,35 | 0,61 | 3,54 | 18,81 | 0,68 | 1,99 | 0,63 | 1,99 | 154 |
| USA ⁸ | 12 | 21 | 2,4 | 9,5 | 1,7 | 0,4 | 1,8 | 0,3 | 1,9 | 0,35 | 1,0 | 0,15 | 0,95 | 0,14 | bd |
| Australia, złoże Gunnedah, New South Wales (średnia) ⁹ | 11,60 | 27 | 1,68 | 10,67 | 8,96 | bd | bd | bd | bd | bd | bd | bd | 0,37 | | bd |
| Indie (węgiel płukany) ¹⁰ | 39,7-8 | 66,5-3 | 8,59-25,8 | 4 | 4,9 | 1,15 | 3,92 | 0,81 | 3,38 | 0,89 | 1,43 | 0,39 | 1,57 | 0,35 | 192 |
| Indie (węgiel z odkrywki) ¹⁰ | 59,4-0 | 49,3-4 | 19,1-6 | 22-6 | 4,41 | 2,95 | 3,39 | 2,36 | 3,26 | 1,53 | 1,45 | 1,28 | 1,68 | 1,98 | 222 |
| Rosja Zyrjanka-Jakutia ¹¹ | 1,2-14,3 | 2,6-29,3 | bd | 2-15 | 0,35-2,56 | 0,09-0,73 | bd | 0,05-0,41 | bd | bd | bd | bd | 1-1,7 | 0,13-0,26 | 7,4-64,1 (średnia 36,2) |
| Hiszpania ¹² | 14 | 28,9 | 3,4 | 13 | bd | bd | bd | 0,4 | 2 | 0,4 | 1,1 | 0,2 | 1,1 | 0,15 | bd |
| Bułgaria ¹³ | 1,6-7,4 | 5,5-25 | bd | bd | 0,8-4 | 0,2-0,7 | bd | 0,3-1 | bd | bd | bd | bd | 0,8-2 | 0,09-0,16 | bd |
| Górna warstwa skorupy ziemskiej ¹⁴ | 30 | 64 | 7,1 | 26 | 4,5 | 0,88 | 3,8 | 0,64 | 3,5 | 0,8 | 2,3 | 0,33 | 2,2 | 0,32 | bd |
| Świat ¹⁵ | 11 | 23 | 3,5 | 12 | 2 | 0,47 | 2,7 | 0,32 | 2,1 | 0,54 | 0,93 | 0,31 | 1,0 | 0,2 | 60,07 |

bd – brak danych

Źródło: ¹Yang i in. 2012; ²Dai i in. 2011; ³Dai i in. 2012; ⁴Xu i in. 2004; ⁵Zheng i in. 2007; ⁶Moore, Esmaeili 2012; ⁷Dai i in. 2012; ⁸Finkelman 1994; ⁹Ward i in. 1999; ¹⁰Masto i in. 2011; ¹¹Vinokurov i in. 2002; ¹²Querol i in. 1994; ¹³Yossifova i in. 2011; ¹⁴Taylor, Bence 1985; ¹⁵Ketris, Yudovich 2009.

esytywa, monacytowa i ksenotym. Także inne surowce mogą stanowić cenne źródło tych pierwiastków, zwłaszcza wobec wysokich ich cen na rynkach światowych.

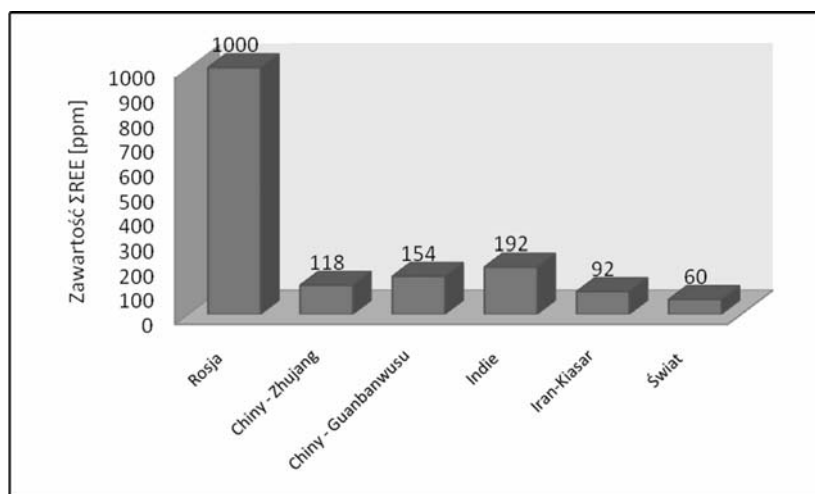
Na świecie, co potwierdza literatura, prowadzi się wiele badań dotyczących zawartości metali ziem rzadkich w węglach. Dane na temat zawartości REE w złożach węgla z różnych rejonów świata zawarto w tabeli 3.

Badania określające zawartość REE w węglach prowadzili między innymi tacy badacze jak: Eskenazy 1987, 1987a, 1999; Birk i White 1991; Coleman i in. 1993; Finkelman 1994; Seredin i Shpirt 1995; Seredin 1996; Hower i in. 1999; Zhang i in. 1999; Pollock i in. 2000; Zhou i in. 2000; Dai i in. 2006, 2008, 2010, 2011, 2012.

Badania prowadzone w Rosji, gdzie występują węgle zawierające wysokie zawartości Σ REE (suma pierwiastków ziem rzadkich), do 1000 ppm (Seredin 1996) oraz w południowo-zachodnich Chinach (Dai i in. 2010, 2011) wykazują, że prawdopodobnie środowisko powstawania pokładów węgla, a także procesy geologiczne miały decydujący wpływ na wysoką akumulację REE.

Masto i inni (2011) prowadzili badania złoża węgla Jharia w Indiach. Średnia suma zawartości Σ REE wynosiła 162–222 ppm i była wyższa od średniej światowej (Ketriss, Yudovich 2009).

Yang i inni (2012) prowadzili badania na próbkach pobranych z nowej kopalni węgla kamiennego Zhujang położonej w prowincji Anhui w Chinach. Analizie poddano ponad 200 próbek węgla, skał i intruzji magmowych z węgla. Średnia zawartość Σ REE w węglach z tej kopalni wynosiła 118 ppm i jest zbliżona do zawartości w innych węglach w Chinach, natomiast znacznie wyższa od średniej zawartości globalnej.



Rys. 1. Średnia zawartość Σ REE w wybranych złożach węgla na świecie

Źródło: opracowanie własne według: Yangi in. 2012; Moore, Esmacili 2012; Dai, Ren i in. 2012; Masto i in. 2011; Seredin 1996; Ketriss, Yudovich 2009

Fig. 1. The average content of Σ REE in selected coal deposits in the world

Dai, Ren i inni (2012) badali węgle z północnych Chin, z regionu Inner Mongolia. Sumaryczna zawartość pierwiastków Σ REE wynosiła w zależności od próbki od 15–936 ppm, przy średniej 154 ppm, co jest wartością wyższą od średniej dla chińskich węgla i dużo wyższą od średniej światowej.

Moore i Esmacili (2012) badali złożę Kiasar w Iranie. Średnie zawartości Σ REE wynosiły od 69–101 ppm i były nieco wyższe od średniej zawartości REE w węglach chińskich i znacznie wyższe od średniej światowej.

Na rysunku 1 przedstawiono średnie zawartości sumy pierwiastków ziem rzadkich w wybranych złożach węgla na świecie.

2. Formy występowania pierwiastków ziem rzadkich w węglach kamiennych

Pierwiastki ziem rzadkich REE występujące w węglach kamiennych związane są głównie z minerałami ilastymi, obecnością drobnych ziarn minerałów – fosforanów, siarczanów, karbonatytów. Mogą być związane z częścią organiczną węgla, na co wskazują inne badania (Eskenazy 1987; Finkelman 1994; Dai i in. 2008, 2011, 2012; Seredin 1996).

Z korelacji pomiędzy Σ REE a głównymi i śladowymi składnikami węgla wynika, że istnieje związek między obecnością REE w węglu a pierwiastkami takimi jak: Si, Al, Na, P, Mn, Cu, Co, Zn, natomiast nie stwierdzono związku obecności REE z Ca i Mg (Moore, Esmacili 2012). Zatem obecność metali ziem rzadkich może wiązać się z obecnością kaolinitu, hornblendy, biotyty i muskowitu. Również badania hiszpańskiego węgla kamiennego potwierdzają związek pierwiastków ziem rzadkich z glinokrzemianami (Querol i in. 1994). Z prowadzonych badań wynika, że zawartość pierwiastków REE we frakcjach gęstościowych 2,2–2,6 kg/m³ była znacznie wyższa niż we frakcjach węglowych 1,3–1,4 kg/m³.

Minerały krzemianowe, takie jak cyrkon, mogą zawierać itr, tantal, niob, tor. Obecność cyrkonu stwierdzono w przerostach tonstainowych pokładów węgla z Washingtonu (USA) (Brownfield i in. 1995), w węglu z Zagłębia Power Rider (USA) (Crowley 1993), a także w węglach bułgarskich.

Hower i inni (1999) sugerowali, że pierwiastki REE są związane w węglu z minerałami fosforu, a pierwszym czynnikiem odpowiedzialnym za obecność REE w pokładach węgla w Kentucky jest rozpuszczanie tonsteinów.

3. Pierwiastki ziem rzadkich w polskich węglach kamiennych

Dotychczas nie wykonano szerszych badań polskich węgla kamiennych dotyczących zawartości w nich pierwiastków ziem rzadkich REE. W literaturze można znaleźć jedynie nieliczne informacje na temat niektórych pierwiastków ziem rzadkich. W badaniach prowadzonych przez Hanak i inni (2011) analizowano węgle z pokładu 405. Spośród metali

TABELA 4

Zawartość metali ziem rzadkich w węglach z wybranych kopalń w Polsce

TABLE 4

The content of rare earth elements in coals from selected mines in Poland

| Obszar | ppm | | | | | | | | | | | | | | Σ REE | |
|---|-------------|--------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|-------|
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | Sc |
| KWK Sośnica-Makoszowy pokład 405 ¹ | n.o. | 78-108 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 17,8-20 | n.o. |
| ghkWK Bielszowice pokład 405 ¹ | n.o. | 84 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 13,5 | n.o. |
| KWK Chwałowice pokład 405 ¹ | n.o. | 65-68 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 11,2-12,7 | n.o. |
| KWK Jankowice pokład 405 ¹ | n.o. | 63-66 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 10,6-12,4 | n.o. |
| Polska Węgiel KWK Pniówek ² | 6,79 | 14,64 | 1,75 | 7,39 | 1,68 | 0,38 | 1,59 | 0,26 | 1,40 | 0,26 | 0,73 | 0,10 | 0,60 | 0,09 | 2,80 | 40,34 |
| Polska Węgiel KWK Ziemowit ² | 8,41 | 14,46 | 1,63 | 6,19 | 1,28 | 0,28 | 1,16 | 0,19 | 1,06 | 0,21 | 0,60 | 0,09 | 0,56 | 0,09 | 3,42 | 39,63 |
| Polska Węgiel KWK Jankowice ² | 14,58 | 28,82 | 3,28 | 12,93 | 2,75 | 0,58 | 2,22 | 0,35 | 1,91 | 0,37 | 1,08 | 0,16 | 1,03 | 0,16 | 6,81 | 77,02 |
| Polska Węgiel KWK Borynia ² | 1,06 | 2,53 | 0,3 | 1,37 | 0,36 | 0,09 | 0,41 | 0,07 | 0,44 | 0,09 | 0,26 | 0,04 | 0,22 | 0,03 | 0,86 | 8,13 |
| Polska Węgiel A ³ | 3,5 | 7,0 | n.o. | 3,0 | 0,7 | n.o. | 0,6 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| Polska Węgiel B ³ | 0,8 | 2,0 | n.o. | 1,7 | 0,4 | n.o. | 0,5 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. |
| LZW pokład 378 ⁴ | 7,72-23,37 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 8,45-20,56 | n.o. |
| LZW pokład 382 ⁴ | 7,67-14,31 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 6,86-15,83 | n.o. |
| LZW pokład 385 ⁴ | 4,07-33,58 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 4,75-12,49 | n.o. |
| LZW pokład 387 ⁴ | 21,59-22,47 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 5,50-8,76 | n.o. |
| LZW pokład 389 ⁴ | 0,17-19,09 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 4,25-9,38 | n.o. |
| LZW pokład 391 ⁴ | 3,70-4,46 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 1,54-7,24 | n.o. |
| LZW pokład 394 ⁴ | 1,54-11,24 | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | n.o. | 4,09-7,00 | n.o. |
| Świat ⁵ | 11 | 23 | 3,5 | 12 | 2 | 0,47 | 2,7 | 0,32 | 2,1 | 0,54 | 0,93 | 0,31 | 1,0 | 0,2 | n.o. | 60,07 |

n.o. – nie oznaczano

Źródło: opracowanie własne na podstawie: ¹ Hanak i in. 2011; ² Calus-Moszek 2012; ³ Smółka-Danielowska 2010; ⁴ Parzenty 2008; ⁵ Ketris, Yudovich 2009.

ziem rzadkich oznaczono jedynie skand i cer w węglach z następujących kopalń: KWK Sośnica-Makoszowy, KWK Bielszowice, KWK Chwałowice oraz KWK Jankowice. W tabeli 4 przedstawiono uzyskane wyniki. W porównaniu z danymi zebranymi w tabeli 3 zwraca uwagę wysoka zawartość w tych węglach ceru w stosunku do średniej zawartości w węglach chińskich oraz średniej światowej.

Inne badania prowadzone przez Smółkę-Danielowską (2010) na dwóch próbkach węgla oraz Całus-Moszko (2012) (tab. 4) wykazują znacznie niższe zawartości pierwiastków ziem rzadkich w tych węglach. Węgłe pokładów 378, 382, 387, 389, 391, 394 Lubelskiego Zagłębia Węglowego badań Parzenty (2008). Oznaczył w nich pierwiastki ziem rzadkich, takie jak lantan i skand, a także pierwiastki śladowe: uran i tor. W uzyskanych wynikach zwraca uwagę wyższa od średniej światowej zawartość lantanu, natomiast zawartość w tych węglach skandu jest porównywalna z wynikami uzyskanymi dla pokładów 405 GZW w badaniach Hanak i inni (2012).

W polskich węglach kamiennych występują minerały pierwiastków ziem rzadkich takie jak: ksenotym (Y)Y[PO₄], monacyt (Ce, La, Nd) [PO₄]₂ (Rożkowska, Parzenty 1990) i apatyt. Z minerałami tymi związany jest również fosfor. Szerokie badania w tym zakresie podjął w 2012 roku Główny Instytut Górnictwa w Katowicach (Całus-Moszko 2012). W wytypowaniu 22 próbek węgla do badań brano pod uwagę między innymi zawartość fosforu w węglach z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, która zmienia się w granicach 0–5000 ppm. Zawartość fosforu wykazuje bowiem duże zróżnicowanie regionalne i stratygraficzne. Najwięcej fosforu występuje w węglach serii mułowcowej, a najmniej w węglach serii krakowskiej i piaskowcowej (Olkuski i in. 2010; Morga 2007; Rożkowska, Parzenty 1990; tab. 5). W przypadku węgla koksowego z kopalń Jastrzębskiej Spółki Węglowej SA najmniejszą zawartością fosforu charakteryzuje się węgiel wydobywany w kopalni Jas-Mos, a największą węgiel z kopalń Borynia i Krupiński (Olkuski i in. 2010).

TABELA 5

Zawartość fosforu w węglach kamiennych w GZW

TABLE 5

Phosphorus content in hard coals in the Upper Silesian Coal Basin

| Zbiorowość próbna | Liczba próbek | Zakres koncentracji [ppm] | Średnia [ppm] |
|--|---------------|---------------------------|---------------|
| GZW ogółem | 1 129 | 0–>5 000 | 404 |
| Węgłe z krakowskiej serii piaskowcowej | 47 | 0–536 | 86 |
| Węgłe z serii mułowcowej | 567 | 20–5 000 | 522 |
| Węgłe z górnośląskiej serii piaskowcowej | 193 | 0–2 638 | 306 |
| Węgłe z serii paralicznej | 227 | 0–3 156 | 231 |
| Węgłe z pokładów bilansowych ogółem | 608 | 0–3 972 | 424 |
| Łupki węglowe ogółem | 22 | 56–669 | 224 |

Źródło: Rożkowska, Parzenty 1990

TABELA 6

Średnie zawartości wybranych pierwiastków REE w popiołach i żużlach paleniskowych z elektrowni

TABLE 6

Average concentrations of rare earth elements (ppm) in fly ash and slag from power plants

| Odpad | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Sc | Y |
|------------------------------------|-------|--------|------|-------|------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| | ppm | | | | | | | | | | | | | | | |
| Popioły GOP ¹ | 16-86 | 39-186 | | 27-87 | 4-19 | 0,4-3,5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 11-25,8 |
| Popiół El. Łągisza ² | 39,3 | 79,6 | 9,3 | 35,8 | 7,43 | 1,74 | 6,64 | 0,98 | 5,54 | 1,06 | 2,85 | 0,36 | 2,18 | 0,31 | 15,6 | 26,5 |
| Popiół lotny ³ | 56,5 | 117,6 | 13,7 | 52,3 | - | - | - | 1,6 | 9,5 | 1,9 | 5,3 | 0,72 | 4,8 | 0,69 | - | 43,8 |
| Żużel paleniskowy ³ | 55,1 | 112,2 | 13,2 | 50,3 | - | - | - | 1,5 | 9,0 | 1,7 | 5,1 | 0,72 | 4,6 | 0,64 | - | 43,6 |

Źródło: ¹ Smółka-Danielowska 2010; ² Catus-Moszek 2012; ³ Querol i in. 1995

4. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w popiołach z węgla kamiennych

Perspektywnym kierunkiem wykorzystania odpadów elektrownianych ze spalania węgla kamiennego jest odzysk z nich metali, w tym pierwiastków ziem rzadkich. W popiołach elektrownianych stwierdzono występowanie związków aż 81 metali (Hycnar 1987). Koncentracje pierwiastków w popiołach są od kilku do kilkudziesięciu razy wyższe w stosunku do ich zawartości w węglach kamiennych.

W Polsce badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich w popiołach lotnych z procesu spalania węgla kamiennego w elektrowniach GOP prowadziła D. Smółka-Danielowska (2010). W popiołach tych wykazała obecność fosforanów ziem rzadkich, głównie monocytu cerowego i w śladowych ilościach cyrkonu i ksenotymu. Stwierdziła korelacje pomiędzy zawartością toru a lekkimi pierwiastkami ziem rzadkich: cerem, lantanem i neodymem. Całus-Moszek (2012) oznaczała pierwiastki ziem rzadkich w popiołach fluidalnych z elektrowni Łagisza. Popioły i żużle elektrowniane badane były również przez Querol i innych (1995). Wyniki zebrano w tabeli 6. We wszystkich badanych odpadach ze spalania węgla kamiennego zwraca uwagę dość wysoka zawartość ceru (39–186 ppm) oraz lantanu (16–86 ppm), co może być nowym, alternatywnym i perspektywnym źródłem ich pozyskiwania.

Podsumowanie

Pierwiastki ziem rzadkich stanowią surowce uznane przez UE za jedne z listy 14 surowców krytycznych, o znaczeniu strategicznym dla rozwoju nowoczesnych, wysoko zawansowanych technologii. Wobec panującego na światowym rynku metali ziem rzadkich monopolu Chin, ograniczeń dostępności, jak również wysokich cen, konieczne jest znalezienie nowych, alternatywnych źródeł tych pierwiastków. Oprócz głównych rud, z których otrzymuje się pierwiastki REE, trwają poszukiwania nowych możliwości i metod ich pozyskania. Prowadzone badania węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni wykazują obecność w nich pierwiastków ziem rzadkich. W Polsce dotychczas nie prowadzono na ten temat szerszych badań, a fragmentaryczne dane nie pozwalają na określenie zasobności polskich węgla w REE. Wobec bogatych zasobów węgla kamiennego, które posiada Polska, należałoby określić zawartość metali ziem rzadkich w polskich węglach kamiennych, obejmując analizą wszystkie etapy łańcucha węglowego. Za najbardziej perspektywny kierunek można by uznać pozyskanie pierwiastków REE z popiołów lotnych z elektrowni, w których koncentracje REE są wyższe niż w węglach. Biorąc pod uwagę roczną produkcję odpadów z elektrowni wynoszącą około 7,5 mln Mg oraz stopień ich wykorzystania na poziomie 70%, pozostaje do zagospodarowania około 2,25 mln Mg popiołów lotnych i żużli z elektrowni rocznie, jednak tym etapie trudno przewidzieć efektywność ekonomiczną procesu odzysku.

Podsumowując należy dodać, że zwiększenie możliwości wykorzystania popiołów lotnych z elektrowni jest jednym z najważniejszych kierunków strategicznych związanych

z wdrażaniem dyrektywy odpadowej Parlamentu Europejskiego i stanowić może element czystych technologii węglowych, pozwalając na ochronę naturalnych zasobów i zmniejszenie ilości odpadów.

LITERATURA

- Alonso E. i in. 2012 – Alonso E., Sherman A.M., Wallington T.J., Everson M.P., Field F.R., Roth R., Kirchain R.E., 2012 – Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (6), s. 3406–3414.
- Birk D., White J.C., 1991 – Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney basin, Nova Scotia – elements sites, distribution, mineralogy; *International Journal of Coal Geology*, 19, s. 219–251.
- Brownfield i in. 1995 – Brownfield M.E., Affolter R.H., Stricker G.D., Hildebrand R.T., 1995 – High chromium contents in tertiary coal deposits of Northwestern Washington – a key to their depositional history; *International Journal of Coal Geology*, 27(2–4), s. 153–169.
- Castor B., Hedrick J.B., 2006 – Rare Earth Elements. *Industrial Minerals and Rocks*. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, s. 769–792.
- Całus-Moszek J., 2012 – Działalność statutowa (2012): Występowanie metali ziem rzadkich w warunkach polskich węgla kamiennych.
- Charewicz W., 1990 – Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce i technologie, zastosowanie, WNT, Warszawa.
- Coleman i in. 1993 – Coleman L., Bragg L.B., Finkelman R.B., 1993 – Distribution and mode of occurrence of selenium in US coals; *Environmental Geochemistry and Health*, 15(4), s. 215–227.
- Crowley i in. 1993 – Crowley S.S., Ruppert L.F., Belkin H.E., Santon R.W., Moore T.A., 1993 – Factors Affecting The Geochemistry Of A Thick, Subbituminous Coal Bed In The Powder River Basin – VOLCANIC, DETRITAL, AND PEAT-FORMING PROCESSES; *ORGANIC GEOCHEMISTRY*, 20(6), s. 843–853.
- Dai i in. 2006 – Dai S.F., Ren D.Y., Chou C.L., Li S.S., Jiang Y.F., 2006 – Mineralogy and geochemistry of the No. 6 coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 66, s. 253–270.
- Dai i in. 2008 – Dai S., Tian L., Chou C., 2008 – Mineralogical and compositional characteristics of Late Permian coals from an area of high lung cancer rate in Xuan Wei, Yunnan, China: Occurrence and origin of quartz and chamosite. *International Journal of Coal Geology*, 76(4), s. 318–327.
- Dai i in. 2010 – Dai S., Wang X., Chen W., 2010 – A high-pyrite semianthracite of Late Permian age in the Songzao Coalfield, south western China: Mineralogical and geochemical relations with underlying mafic tuffs. *International Journal of Coal Geology*, 83(4), s. 430–445.
- Dai i in. 2011 – Dai S., Wang X., Zhou Y., 2011 – Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China; *Chemical Geology*, 282(1–2), s. 29–44.
- Dai i in. 2012 – Dai S.F., Zou J., Yao J., Ward C., 2012 – Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Modes of occurrence and origin of diasporite, gorceixite, and ammonian illite. *International Journal of Coal Geology*, 94, s. 250–270.
- Dai i in. 2012 – Dai S., Ren D., Chou C.L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y., 2012 – Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 94, s. 3–21.
- Dai i in. 2012 – Dai S., Wang X., Seredin V.V., Hower J.C., Ward C.R., O’Keefe J.M.K., Huang W., Li T., Li X., Liu H., Xue W., Zhao L., 2012 – Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications. *International Journal of Coal Geology*, 90, s. 72–99.

- Eskenazy G.M., 1987 – Rare-earth elements in a sampled coal from pirin deposit. Bulgaria. *International Journal of Coal Geology*, 7, s. 301–314.
- Eskenazy G.M., 1987a – Rare earth elements and yttrium in lithotypes of Bulgarian coals. *Org. Geochem.*, 11(2), s. 83–89.
- Eskenazy G.M., 1999 – Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach. *International Journal of Coal Geology*, 38, s. 285–295.
- Finkelman R.B., 1994 – Modes of occurrence of the potentially hazardous elements in coal levels of confidence. *Fuel processing technology*, 39, s. 21–34.
- Hanaki in. 2011 – Hanak B., Kokowska-Pawłowska M., Nowak J., 2011 – Pierwiastki śladowe w łupkach węglowych z pokładu 405. *Górnictwo i Geologia*, 6 (4), s. 27–38.
- Hower i in. 1999 – Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F., 1999 – Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed. Eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 39, s. 141–153.
- Hycnar J., 1987 – Metody wydzielenia koncentratów metali z popiołów elektrownianych. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 19, s. 243–257.
- Kato i in. 2011 – Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori, H., 2011 – Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, 4 (8), s. 535–539.
- Ketris M.P., Yudovich Y.E., 2009 – Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals.; *International Journal of Coal Geology*, 78(2), s. 135–148.
- Mastoi in. 2011 – Masto R.E., Ram L.C., Verma S.K., 2011 – Rare earth elements in Soils of Jahria Coal Field Impacts of opencast coal mine and mine fire on the trace elements' content of the surrounding soil vis-a-vis human health risk. *TOXICOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY*, 93(4), s. 223–237.
- Moore F., Esmaili A., 2012 – Mineralogy and geochemistry of the coals from Karmozd and Kiasar coal mines. Mazandran province, Iran, *International Journal of Coal Geology* 96–97, s. 9–21.
- Morga R., 2007 – Struktura zmienności fosforu w eksploatowanych pokładach węgla kamiennego KWK Pniówek. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 23(1), s. 29–48.
- Olkuski i in. 2010 – Olkuski T., Ozga-Blaschke U., Stala-Szlugaj K., 2010 – Występowanie fosforu w węglu kamiennym. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 26(1).
- Palmer i in. 1995 – Palmer C.A., Finkelman R.B., Krasnow M.R., Eble C.F., 1995 – Laboratory leaching of environmentally sensitive trace-elements from fly-ash and bottom ash samples. *Abstracts of papers of the American Chemical Society* 210(75).
- Parzenty H., 2008 – Variability of La, Sc, Th and U contents in bituminous coals of formation in coal basin (LCB). *TRANSACTIONS of the VSB Technical University of Ostrava Civil Engineering Series 2*, s. 203–212.
- Pollock i in. 2000 – Pollock S.M., Goodarzi F., Riediger C.L., 2000 – Mineralogical and elemental variation of coal from Alberta. Canada: an example from the No. 2 seam, Genesee Mine, *International Journal of Coal Geology* 43(1–1), s. 259–286.
- Rożkowska A., Parzenty H., 1990 – Zawartość fosforu w węglach kamiennych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Kwartalnik Geologiczny* t. 34(4), s. 611–622.
- Seredin V.V., Shpirt M.Y., 1995 – Metalliferous coals: A new potential source of valuable trace elements as by-products. *Coal Science and technology* 24, s. 1649–1652.
- Seredin V.V., 1996 – Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits. *International Journal of Coal Geology* 30, s. 101–129.
- Smakowski T.J., 2011 – Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 81, s. 59–68.
- Smółka-Danielowska D., 2010 – Rare earth elements in fly ashes created during the coal burning process in certain coal-fired power plants operating in Poland – Upper Silesian Industrial Region. *Journal of Environmental Radioactivity* 101/11, s. 965–968.
- Taylor B.E., Bence A.E., 1985 – Rare-earth element systematics of west-shasta metavolcanic rocks – petrogenesis and hydrothermal alteration. *Economic Geology* 80(8), s. 1730–1743.

- Ward i in. 1999 – Ward C.R., Spears D.A., Booth C.A., Staton I., Gurba L.W., 1999 – Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah basin, new South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology* 40, s. 281–308.
- Querol i in. 1994 – Querol X., Turiel J.L.F., Soler A.L., 1994 – The Behavior Of Mineral Matter During Combustion Of Spanish Subbituminous And Brown Coals. *Mineralogical Magazine* 58(390), s. 119–133.
- Querol i in. 1995 – Querol X., Fernandez-Turiel J.L., Lopez-Soler A., 1995 – Trace elements in coal and their behaviour during combustion in large power station. *Fuel* 74 (3), s. 331–343.
- Vinkurov i in. 2002 – Vinokurov S.E., Koporulin V.I., Stukalova I.E., 2002 – Rare earth elements in coal-bearing deposits: Distribution Features and geochemical significance. *Litology and Mineral Resources* 37, s. 447–553.
- Yang i in. 2012 – Yang M., Liu G.J., Sun R.Y., Chou C.L., Zheng L.G., 2012 – Characterization of intrusive rocks and REE geochemistry of coals from the Zhuji Coal Mine, Huainan Coalfield, Anhui, China. *International Journal of Coal Geology* 94, s. 283–295.
- Yossifova i in. 2011 – Yossifova M.G., Eskenazy G.M., Valceva S.P., 2011 – Petrology, mineralogy, and geochemistry of submarine coals and petrified forest in the Sozopol Bay, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 87, s. 212–225.
- Zhang i in. 1999 – Zhang J.Y., Ren D.Y., Xu D.W., 1999 – Distribution of arsenic and mercury in Triassic coals from Longtoushan syncline, southwestern Guizhou, P. R. China. *Prospect for coal science in 21st century Vols I, II*, s. 153–156.
- Zheng i in. 2007 – Zheng L., Liu G., Chou Ch.L., Qi C., Zhang Y., 2007 – Geochemistry of rare earth elements in Permian coals from the Huaibei Coalfield, China. *Journal of Asian Earth Sciences* 31, s. 167–176.
- Zhou i in. 2000 – Zhou Y.P., Bohor B.F., Ren Y.L., 2000 – Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China. *International Journal of Coal Geology* 44(3–4), s. 305–324.
- Xu i in. 2004 – Xu C., Zhang H., Huang Z.L., Liu C.Q., Qi L., Li W.B., Guan T., 2004 – Genesis of the carbonatite-syenite complex and REE deposit at Maoniuping, Sichuan Province, China. Evidence from Pb isotope geochemistry. *Geochemical Journal*, 31(1), s. 67–76.
- 2010 Minerals Yearbook, 2012 – Rare earths (advance release).

ANALIZA MOŻLIWOŚCI POZYSKANIA PIERWIĄTKÓW ZIEM RZADKICH Z WĘGLI KAMIENNYCH
I POPIOŁÓW LOTNYCH Z ELEKTROWNI

Słowa kluczowe

Metale ziem rzadkich, węgiel kamienny, popioły lotne

Streszczenie

Pierwiastki ziem rzadkich nazywane powszechnie REE (*Rare Earth Elements*) to grupa 15 lantanowców od lantanu do lutenu, a także skand i itr, które charakteryzują się podobnymi właściwościami chemicznymi. Stanowią surowce uznane przez Unię Europejską za jedne z listy 14 surowców krytycznych, o znaczeniu strategicznym dla rozwoju nowoczesnych wysoko zawansowanych technologii. Światowe wydobycie REE kształtuje się aktualnie na poziomie 139 tys. Mg, a głównym producentem są Chiny, które dostarczają około 93% światowego zapotrzebowania na surowce ziem rzadkich. W związku z sytuacją na światowym rynku metali ziem rzadkich (REE), w ostatnich latach rozpoczęto wiele projektów w celu poszukiwania nowych źródeł REE. W artykule omówiono znaczenie ziem rzadkich w gospodarce światowej. Głównym celem pracy było określenie potencjału i form występowania pierwiastków ziem rzadkich w węglach kamiennych i odpadach z energetycznego wykorzystania węgla, jako alternatywnego źródła ich pozyskania. Na podstawie analizy literatury oraz przeprowadzonych badań własnych wytypowanych próbek polskich węgla kamiennych i popiołów z elektrowni, przedstawiono zawartości pierwiastków ziem rzadkich REE w wybranych węglach i popiołach lotnych z elektrowni na świecie i w Polsce.

Średnia zawartość Σ REE w węglach na świecie wynosi 60 ppm natomiast w badanych węglach polskich z KWK Jankowice Σ REE wynosiła 77 ppm, dla pozostałych węgla uzyskano niższe zawartości od 8 do 40 ppm. Ponadto praca przedstawia perspektywiczne światowe zasoby tych pierwiastków, które mogą stać się ich cennym, alternatywnym źródłem w ciągu najbliższych lat.

ANALYSIS OF THE POSSIBILITIES OF RARE EARTH ELEMENTS OBTAINING FROM COAL AND FLY ASH

Key words

Rare Earth Elements, coal, fly ash

Abstract

Rare earth elements commonly called REE (Rare Earth Elements) it is a group of 15 Lanthanides, from lanthanum to lutetium, and yttrium, and scandium which have similar chemical properties. Rare earth elements are the materials considered by the European Union as one of a list of 14 critical raw materials of strategic importance for the development of new highly advanced technology. World production of shaped REE is currently at the level of 139 thousand Mg, and the main producer is China, which supplies about 93% of the global demand for rare earth materials. Considering the situation on the world market of rare earth elements (REE) in recent years, many projects started to look for new sources of REE. This article discusses the importance of rare earths in the world economy. The main objective of this study was to determine the potential and forms of occurrence of rare earth elements in hard coals and waste from energy use of coal as an alternative source of acquisition. On the basis of literature overview and own research on selected samples of Polish hard coals and ash from power stations this work shows the content of rare earth elements in some coals and power plant fly ashes in Poland and around the world. The average content of coals Σ REE in the world is 60 ppm while in researched Polish coals from the coal mine Jankowice Σ REE is 77 ppm, for the other coals a lower content from 8 ppm to 40ppm was obtained. Moreover, the world's perspective resources of these elements, which may become valuable resource in the next few years, are presented.