

Jan J. Hycnar

Ecocoal Consulting Center, Katowice

Barbara Tora

Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Kraków

Tomasz Szczygielski

Politechnika Warszawska, IBS CIMA, Warszawa

Daria Kadlec

Ecocoal Consulting Center, Katowice

DYSKUSJA NAD MOŻLIWOŚCIĄ I CELOWOŚCIĄ ODZYSKU KONCENTRATÓW METALI ZIEM RZADKICH I ŚLADOWYCH Z UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA WĘGLI

Słowa kluczowe: metale śladowe i lantanowce w węglu i popiołach, koncentraty metali z węgla i popiołów

STRESZCZENIE

Od wielu lat występuje duże zapotrzebowanie na szereg koncentratów pierwiastków śladowych i ziem rzadkich, przy równoczesnym ograniczonym dostępie do nich. W tej sytuacji prowadzone są liczne badania i próby nad oceną możliwości odzysku metali śladowych/rzadkich z węgla i produktów ich tradycyjnego i termicznego wzbogacania. Poprzez selektywny dobór węgla i stosowanie odpowiednio dobranych metod wzbogacania uzyskuje się koncentraty metali o wartości surowcowej dla hutnictwa, gwarantujące znaczące efekty ekonomiczne. W skali przemysłowej, z węgla i jego derywatów wytwarzane są znaczące ilości koncentratów germanu, galu, żelaza i wapienia.

1. WPROWADZENIE

Komisja Europejska [11] przywiązuje ogromną wagę do problematyki surowcowej. W 2014 r. opracowano komunikat w sprawie wdrażania inicjatywy na rzecz surowców. Przedstawiono w nim wykaz surowców krytycznych, a w podsumowaniu zawarto przegląd działań, które mają zostać podjęte w związku z inicjatywą na rzecz surowców, europejskim partnerstwem innowacji w dziedzinie surowców i częścią programu „Horyzont 2020” dotyczącą surowców.

Równoległe przygotowano dokument roboczy, zawierający podsumowanie przeprowadzonych dotychczas prac. W komunikacie w sprawie surowców z 2011 r. Komisja formalnie przyjęła wykaz 14 surowców „krytycznych” (tj. o wysokim ryzyku niedoboru dostaw i dużym znaczeniu gospodarczym).

Celem podjętych działań jest doprowadzenie do wzrostu konkurencyjności gospodarki unijnej, zgodnie z dążeniem Komisji do zwiększenia udziału przemysłu w PKB, nawet do 20% w roku 2020. Powinno to także pomóc w tworzeniu zachęty do pozyskiwania surowców krytycznych w Europie i ułatwianiu inicjowania nowych działań wydobywczych. Wykaz ten jest także wykorzystywany jako pomoc w ustalaniu priorytetów w zakresie zaspokajania potrzeb i realizacji działań. Spełnia on, na przykład, funkcję elementu pomocniczego w negocjowaniu umów handlowych, przeciwdziałaniu środkom wywołującym zakłócenia w handlu czy w promowaniu badań i innowacji.

Warto też podkreślić, że wszystkie surowce, nawet jeśli nie są zaklasyfikowane jako surowce krytyczne, są ważne dla gospodarki europejskiej, w związku z tym nie należy uznawać określonego surowca i jego dostępności dla gospodarki europejskiej za mniej istotne tylko dlatego, że nie jest on zaklasyfikowany jako krytyczny [11].

Problematyka dostępu i zastosowania metali śladowych i ziem rzadkich oraz ich wpływu na rozwój militariów i gospodarki świata jest przedmiotem bardzo wielu analiz, rozpraw i artykułów [4,10,24,25]. Szereg z nich stanowi interesujące, niejednokrotnie sensacyjne zbiory wiedzy nie tylko o nierówności bogactw mineralnych ziemi, ale również o ich znaczeniu strategicznym i trudnościach współpracy międzynarodowej.

2. CZYNNIKI DECYDUJĄCE O ZAINTERESOWANIU ODZYSKIEM METALI Z WĘGLA ORAZ PRODUKTÓW ICH WZBOGACANIA I SPALANIA.

Bardzo duże zainteresowanie związkami metali śladowych i ziem rzadkich (*REE – Rare Earth Element*) wynika z ich specyficznych właściwości nadawania nowych cech fizykochemicznych nowym i dotychczasowym tworzywom. Przykładem takich możliwości są doświadczenia ostatnich lat w zakresie wykorzystania pierwiastków rzadkich i śladowych do niżej wymienionych zastosowań:

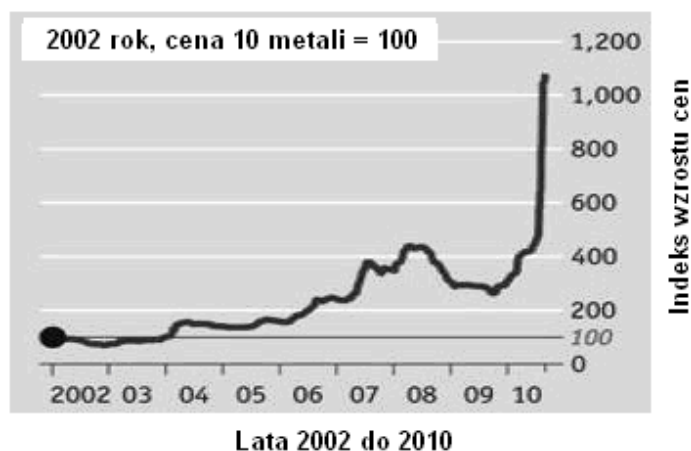
- cer – katalizatory, stopy metali, stabilizator telewizyjnych kolorowych lamp; ścierniwa;
- dysproz – silne magnesy, lasery;
- erb – lasery, wzmacniacze optyczne;
- europ – wyświetlacze ciekłokrystaliczne, oświetlenie fluorescencyjne;
- gadolin – produkcja zielonego luminoforu w ekranach CRT i scyntylatorów w obrazowaniu rentgenowskim;
- gal – diody i tranzystory (ultrafiolet i niebieski), stopy niskotopliwe, materiały smarowe, katalizatory;
- german – elektronika, światłowodowy, stopy metali dla lotnictwa, tworzywa o strukturze grafenu i silicenów;
- holm – silne magnesy;
- iterb – światłowodowy, płyty ogniw słonecznych;
- itr – luminofory, ceramika, stopy metali;
- lantan – baterie, klisze rentgenowskie, katalizatory w procesach przerobu ropy naftowej;
- lit – szkło i ceramika, akumulatory, materiały smarowe, energia jądrowa;
- skand – stopy metali do przemysłu lotniczego i kosmicznego;
- neodym – silne magnesy neodymowe, lasery, katalizatory krakingu ;
- prazeodym – składniki stopów do wyrobu magnesów (zapobiega korozji), katalizatory krakingu;
- promet – źródło promieniowania beta;
- samar – magnesy do pracy w wysokich temperaturach, pręty sterujące (reaktory atomowe);
- terb – luminofory do lamp i wyświetlaczy;
- tul – ceramiczne materiały magnetyczne.

Pomimo powszechnego zainteresowania metalami rzadkimi i śladowymi, dostępność do nich jest ograniczona ze względu na nierównomierne ich występowanie w skorupie ziemskiej. O wzroście zapotrzebowania na omawiane metale świadczy przyrost wydobycia i wzrost rozeznania zasobności REE na świecie. Największymi zasobami i produkcją koncentratów metali ziem rzadkich dysponują Chiny – tabela 1.

Tabela 1. Główni producenci REE na świecie

Kraj	Wydobycie, Mg				Zasoby, Mg		
	1983 [28]	1989 [25]	2006 – 2012 [2]		1985 [28]	1990 – 2006 [2]	
			Wydo- bycie	Udział w rynku %		Zasoby	Udział, %
Chiny	6.500	20.000	130.000	> 93,0	36.000.000	48.000.000	58
USA	17.083	14.000	3.500	2,5	4.900.000	13.000.000	-
Indie	6.000	2.200	3.000	2,1	2.220.000	–	–
Rosja (ZSRR)	(1.500)	(1.500)	2.000	1,4	(450.000)	19.000.000	-
Brazylia	1.100	1.100	550	–	20.000	8.100.000	–
Malezja	187	3.300	30	–	50.000	–	–
Australia	7.975	7.200	-	–	184.000	2.550.000	-
Świat	36.315	50. 000	139.000	100,0	45.000.000	ok. 80.000.000	100,0

Zmonopolizowanie produkcji koncentratów metali rzadkich przez Chiny spowodowało gwałtowny wzrost ceny, co ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Indeks wzrostu cen metali ziem rzadkich styczeń 2002 = 100 [26]

Działania Chin, głównego producenta koncentratów metali ziem rzadkich, nie ograniczyły się tylko do regulacji cen, ale także do regulacji wielkości ich dostaw na rynek światowy [2,9,10, 14].

Działania państw zainteresowanych metalami ziem rzadkich odniosły skutek, gdyż Państwo Środka postanowiło dostosować się do zaleceń wydanych przez WTO. Światowa Organizacja Handlu uznała bowiem, że wprowadzenie kwot eksportowych na wspomniane surowce stanowiło złamanie zasad wolnego handlu. W wytycznych na rok 2015 chińskie ministerstwo handlu uwzględniło szczegóły, dotyczące zniesienia ograniczeń. Wydobywanie cennych metali będzie wymagało licencji eksportowej, ale ilość, którą można sprzedać za granicę, nie będzie już określona.

W tej sytuacji, od kilku lat wzrastało gwałtownie zainteresowanie rozeznaniem wszelkiego rodzaju potencjalnych surowców pierwiastków ziem rzadkich i śladowych oraz ich odzyskiwaniem ze złomu elektronicznego itp.

Ze względu na masowość występowania i stosowania węgla oraz duże ich zróżnicowanie z tytułu różnego pochodzenia geologicznego, szereg węgla, produktów i odpadów z ich wzbogacania oraz produktów ich termicznego wzbogacania (spalania, zgazowania, koksowania) może stać się potencjalnym źródłem koncentratów metali rzadkich i śladowych [13,24].

3. WYSTĘPOWANIE METALI ZIEM RZADKICH I ŚLADOWYCH W WĘGLACH

W węglach kamiennych i brunatnych oraz ich derywatach występują praktycznie wszystkie związki naturalnych pierwiastków chemicznych. Przeprowadzony w latach 80. ubiegłego stulecia przegląd publikacji wykazał, że w węglach i produktach spalania węgla wykryto/oznaczono aż 81 pierwiastków [6].

Aktualnie zainteresowanie pierwiastkami w węglach skupia się głównie na grupie lantanowców i na pierwiastkach śladowych, z punktu widzenia potencjału surowcowego i oddziaływania na środowisko; przy bardzo ograniczonym ich wykorzystaniu do wytwarzania koncentratów metali.

Pierwiastki ziem rzadkich występują głównie w drobnych ziarnach minerałów – fosforanów, tlenków, krzemianów, karbonatów itp. – tabela 2; stanowiących niejednokrotnie składniki części mineralnych węgla itp.

Tabela 2. Główne minerały zawierające metale ziem rzadkich [25]

Mineral	Formula	Type	r.e.o. max. %
Bastnaesite	CeFCO ₃	Fluorocarbonate	75
Monazite	(Ce,Y)PO ₄	Phosphate	65
Apatite	(Ca,Ce) ₅ [(P,Si)O ₄] ₃ (O,F)	Phosphate	12
Pyrochlore	(Na,Ca,Ce) ₂ Nb ₂ O ₆ F	Oxide	6
Fergusonite	(Y,Er,Y,Th)(Nb,Ta,Ti)O ₄	Oxide	46
Samarskite	(Y,Ce,Y,Ca)(Nb, Ta,Ti) ₂ O ₆	Oxide	22
Euxenite	(Y,Ca,Ce,U)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	Oxide	30
Allanite	(Ce,Ca,Y) ₂ (Al,Fe) ₃ (SiO ₄) ₃ OH	Silicate	28
Cerite	Ca,Ce ₆ Si ₃ O ₁₃	Silicate	70
Fluocerite	CeF ₃	Fluoride	70
Brannerite	(U,Ca,Fe,Y,Th) ₃ (Ti,Si) ₅ O ₁₆	Oxide	12
Gadolinite	(Y,Ce) ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	Silicate	48
Xenotime	YPO ₄	Phosphate	62
Zircon	(Zr,Th,Y,Ce)SiO ₄	Silicate	—
Eudialyte	(Na,Ca,Fe) ₆ (Zr,Y)(Si ₃ O ₉) ₂ (OH,F,Cl)	Silicate	—

Source: Roskill Information Services, The Economics of Rare Earths, 1988

W wyniku badań składu mineralnego części mineralnej węgla i zawartości związków pierwiastków ziem rzadkich, stwierdzono między innymi [18]:

- związek między obecnością REE w węglu, a zawartością pierwiastków: Si, Al, Na, P, Mn, Cu, Co, Zn;
- związek pomiędzy występowaniem REE, a obecnością kaolinitu, hornblendy, biotyту i muskowitu;
- związek występowania REE z glinokrzemianami.

Występowanie „lotnych” pierwiastków śladowych w węglach jest natomiast związane z masą organiczną węgla (macerałem). Szczególnie interesujące jest występowanie związków germanu i galu w macerale węglowym [12,27].

Dużą rozpiętość w występowaniu i zawartości pierwiastków w węglach, popiołach węgla i popiołach lotnych ze spalania węgla w paleniskach energetycznych, ilustrują dane zawarte w tabeli 3. Analizując prezentowane wartości, widać jasno wzrost ich ilości w popiołach – w tych przypadkach, proces utleniania węgla (spalanie) należy traktować jako jedną z alternatyw ich metod wzbogacania.

Tabela 3. Relacje zawartości związków metali ziem rzadkich i śladowych w węglach i popiołach [13]

Element	Raw Coal ^[a]	Coal Ash ^[b]	Coal Fly Ash ^[c]
Ce	20.9 (0.79-790)	468.78 (151-1784)	-- (405-565)
Dy	2.09 (0.11-28)	61.54 (18-527)	-- (32.1-50.3)
Eu	0.28 (0.025-5.8)	7.64 (2.00-31)	-- (3.9-5.9)
La	9.09 (0.07-230)	259.85 (60-839)	-- (206-286)
Nd	8.48 (0.47-230)	236.02 (70-967)	-- (183-256)
Pr	4.81 (0.17-65)	59.02 (17-239)	-- (49.0-68.4)
Tb	0.54 (0.01-21)	10.29 (3.00-80)	-- (4.9-7.3)
Y	8.18 (0.10-100)	408.34 (94-3540)	-- (191-259)
Total REE	54.9 (0.20-1031)	1723 (721-8426)	-- (1213.6-1667.6)
Ga	5.24 (0.044-41)	limited data	-- (212-299)
Ge	4.23 (0.007-220)	-- (<10-1841)	-- (1.00-356)
In	0.71 (0.025-23)	limited data	limited data
Te	1.82 (8.8-510)	limited data	-- (0.14-2.7)

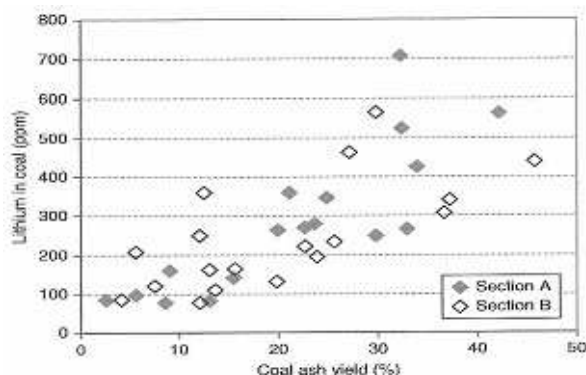
[a] Data represents detectable concentrations from unprocessed coal samples collected throughout the U.S. from 1973 to 1989 as summarized in the USGS COALQUAL.¹²

[b] Rare earth metal content estimated (from laboratory analyses) for ashes from coal deposits in the U.S., Russia, China, and the Middle East summarized by Seredin and Dai (2012).⁷

[c] Range of concentrations measured from coal and coal fly ashes collected from power facilities in the U.S., Europe, Mexico and Spain.^{13,14,15,16}

Przy wyborze węgla, jako potencjalnego surowca danego metalu ziem rzadkich ważna jest znajomość zawartości metalu w popiele węgla. W szeregu przypadków stwierdza się prostą zależność od zawartości popiołu w węglu, co ilustruje przykład zawartości litu w węglach kopalni Guanbanwusu – rys. 2 [21].

Występowanie metali śladowych i ziem rzadkich w krajowych węglach jest również przedmiotem szeregu prac badawczych i publikacji, ze wskazaniem na możliwość wzrostu ich zawartości poprzez selektywny dobór, wzbogacanie i spalanie węgla [2,6,7,16,20,24,29,32]. W przypadkach powtarzania się tych zależności, źródłem najbogatszych koncentratów metali ziem rzadkich mogą okazać się odpady ze wzbogacania urobku węglowego.

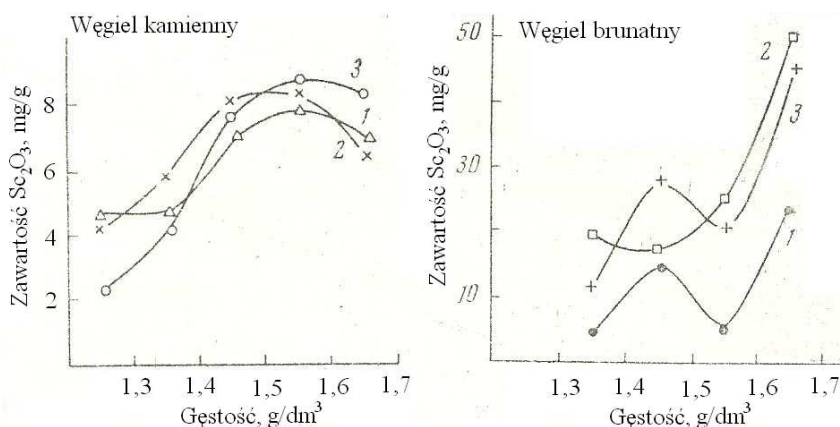


Rys. 2. Zależność zawartości litu w węglu od zawartości popiołu w węglu [21]

Zdobyte doświadczenia przy uruchomieniu produkcji koncentratów germanu, żelaza i wapnia wykazały konieczność rozwiązania szeregu problemów doboru i optymalizacji dostaw węgla, procesu przygotowania i spalania węgla oraz wydzielania popiołów najbogatszych w metale. Wiele z zastosowanych rozwiązań zapewniło uzyskanie dobrych, na ówczesne warunki, rezultatów technicznych, co w dzisiejszych warunkach ekonomicznych i organizacyjnych jest nie do zaakceptowania i kontynuacji.

Dla uzyskania najbogatszych koncentratów metali z węgla istotna jest znajomość postaci ich występowania i ich zasiedlenia w strukturach i składnikach węgla i skał towarzyszących. Wiedza ta umożliwia dokonanie właściwej selekcji surowców i doboru optymalnych metod ich wzbogacania.

Między innymi, interesujące okazują się wyniki wzbogacania węgla w cieczach ciężkich. Najbogatsze koncentraty REE uzyskiwano w obszarach gęstości 1,5 do 1,6 kg/dm³ [17]. W obszarze badanych gęstości (1,4 do 1,8) zmiany zawartości pierwiastków ziem rzadkich miały podobne przebiegi dla grupy lekkich, średnich i ciężkich REE, z tym że największe wzbogacenie wykazują ciężkie pierwiastki TREE. Traktując proces spalania jako termiczną metodę wzbogacania węgla, w omawianym przypadku dla najwyższych wartości uzyskano dodatkowo około sześciokrotny wzrost zawartości REE. Analogiczne wzbogacania rejestrowano dla węgla kamiennego w przypadku tlenku skandu (Sc₂O₃), natomiast inaczej przebiega wzbogacanie w przypadku węgla brunatnych – rysunek 3 [23].



Rys. 3. Wpływ densymetrycznego wzbogacania węgla na zawartość tlenku skandu w węglu kamiennym i brunatnym [23]

W przypadkach doboru węgla dla odzyskiwania „lotnych” metali śladowych, obowiązują inne zasady i wymagają innych sposobów rozwiązywania problemów.

4. ZACHOWANIE SIĘ METALI ZIEM RZADKICH I ŚLADOWYCH W PROCESIE SPALANIA WĘGLA

W zależności od rodzaju związków chemicznych zawartych w węglach, procesu termicznego (spalanie, zgazowanie, koksowanie, spiekanie) i systemu wydzielania stałych produktów termicznej przeróbki węgla, koncentratami metali mogą być popioły lotne, żużle i selektywnie wydzielane frakcje stałych produktów spalania oraz cieki z instalacji odżużlania, odpopielania i odsiarczania spalin.

W zależności od składu i rodzaju spalanego węgla i występujących w nim metali oraz założeń uzyskania możliwie najbogatszych koncentratów ustalonych metali, instalacje spalania węgla i systemy oczyszczania spalin zasadniczo się różnią – rysunek 4.

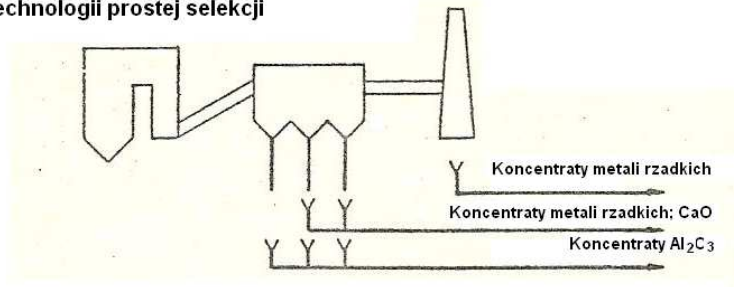
Prowadzone analizy zawartości związków metali ziem rzadkich i śladowych w produktach spalania węgla wykazują różnice w ich zawartości, nie tylko w stosunku do spalanego węgla, ale również ich zawartości w popiołach lotnych do ich zawartości w żużlu/popiołach dennych. Kształtowanie się tych relacji ilustruje rysunek 5.

Częściowe zestawienie wyników badań, wybranych metali w produktach spalania węgla, pobranych z różnych obiektów energetycznych opalanych węglami różnego pochodzenia, przedstawia tabela 4.

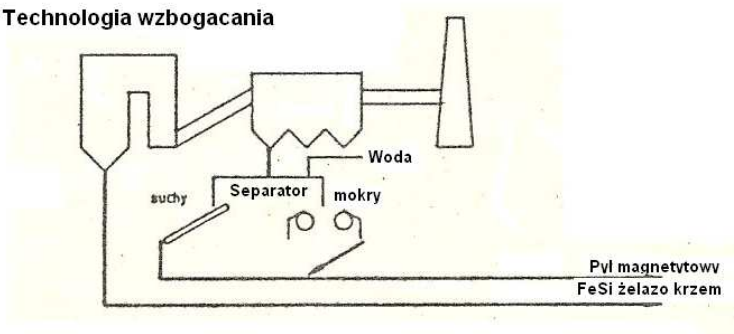
W warunkach dwóch brytyjskich elektrowni (Ironbridge i West Barton), spalających węgiel importowany z Rosji i Republiki Południowej Afryki oraz węgla angielski (rys. 5 „B”), stwierdzono następujące tendencje [18]:

- popioły lotne w porównaniu z żużlem zawierają więcej Ga, W, Mo, In i Sb;
- żużle w porównaniu z popiołami lotnymi zawierają więcej Mn, Fe, Pd, Pt i Pa;
- natomiast w równoważnych ilościach w popiele lotnym i w żużlu występują REE, Nb, Mg i Al.

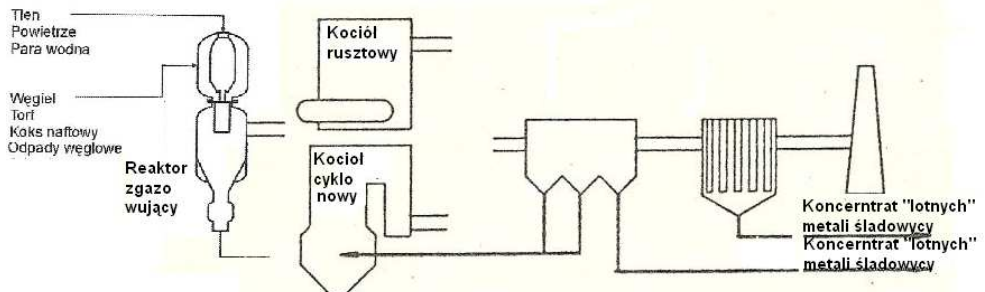
1. Technologii prostej selekcji



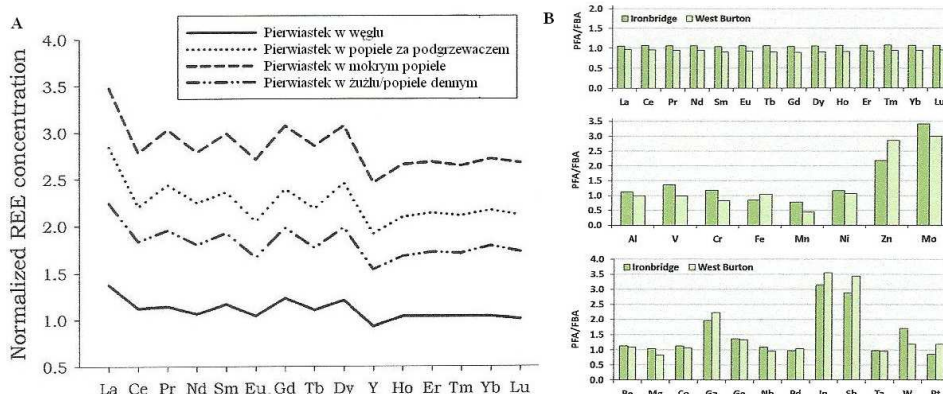
2. Technologia wzbogacania



3. Proces energetotechnologiczny



Rys. 4. Podstawowe schematy wydzielenia koncentratów metali z ubocznych produktów spalania węgla



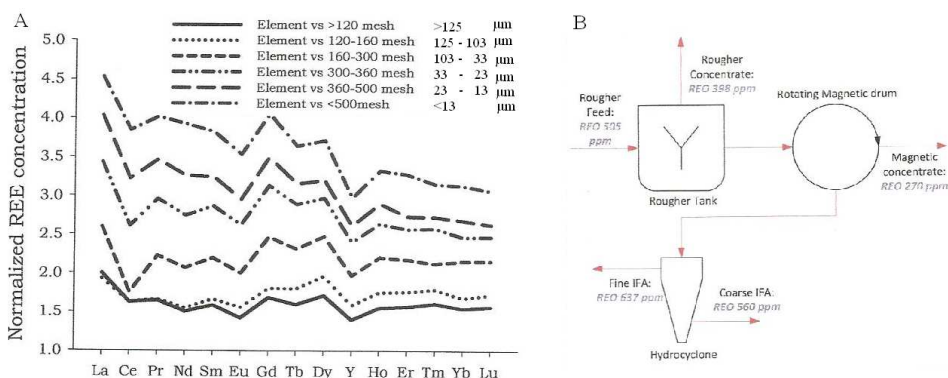
Rys. 5. Przykłady zmian zawartości pierwiastków w węglu, popiołach i żużlu „A” oraz ich stosunek zawartości w popiołach lotnych do żużli „B” [19, 30]

Z przedstawionych wyników badań można wywnioskować, że w przypadku REE największe znaczenie ma spalanie węgla o najwyższych ich zawartościach.

Natomiast, znaczne wzrosty zawartości REE można uzyskać rozsiewając popioły lotne na frakcje ziarnowe [30] lub poddając je obróbce polem magnetycznym, a następnie klasyfikacji w hydrocyklonie [1], co ilustruje rysunek 6.

Węgle zawierające metale tworzące lotne produkty (chlorki, siarczki, tlenki m.in. Ga, Ge, As, Hg itd.) w warunkach termicznej obróbki (spalanie, zgazowanie), będą koncentrować się głównie na powierzchni ziaren popiołów lotnych wydzielanych w elektrofiltrach, filtrach workowych lub ceramicznych oraz częściowo w wodach (ściekach) z instalacji mokrego odsiarczania spalin itp [3,6,12,18]. Powstające w paleniskach lotne związki metali, w ciągu spalinowym ulegają ochłodzeniu i kondensują na powierzchni ziaren popiołów lotnych.

Jeżeli odpylanie spalin jest prowadzone w elektrofiltrach wyposażonych w strefowe odbiory (2 do 5), wydzielane popioły lotne bardzo się różnią zawartością metali. Najwyższa zawartość występuje w najdrobniejszych popiołach lotnych wydzielanych w ostatniej strefie lub w filtrze, instalowanym po elektrofiltrze. Wzrost zawartości metali w popiołach zależy od wielkości ziaren popiołowych i ma przebieg skokowy w zakresie ziaren poniżej 10 μm [19]. Z tych to powodów duże znaczenie ma sprawność elektrofiltru i skuteczność selektywnego odbioru popiołu z elektrofiltru.



Rys. 6. Przykłady zwiększania zawartości REE w popiołach lotnych poprzez ich klasyfikację ziarnową oraz obróbkę magnetyczną [1,30]

Duże znaczenie dla uzyskiwania bogatych koncentratów metali „lotnych” z węgla ma wybór rodzaju paleniska, które decyduje o temperaturach spalania oraz o rodzajach i ilościach stałych produktów spalania. Najwyższe temperatury spalania węgla, nawet do 1800°C, gwarantują generatory zgazowujące i kotły z paleniskami cyklonowymi, w których części mineralne węgla ulegają głównie stopieniu w żużel, a tylko mała ilość popiołów lotnych (3 do 10 %) jest wydzielana z syntez gazu/spalin na filtrach lub w elektrofiltrach. W takich warunkach dochodzi do „pełnej” sublimacji lotnych pierwiastków i następnie ich kondensacji na ziarnach popiołowych, stanowiących zaledwie do 10% balastu zawartego w węglu [6,7,12]. W tym zakresie, duże efekty technologiczne i ekonomiczne osiągnięto w Hiszpanii, gdzie popiół lotny z instalacji zgazowania mieszaniny węgla z koksem naftowym stanowi koncentrat germanowy [3,22].

Z punktu widzenia możliwości zmniejszenia ilości popiołu lotnego w procesach odzysku metali lotnych znaczenie ma także stosowanie kotłów rusztowych, w których temperatury dochodzą do 1400-1600°C, a ilość powstających popiołów lotnych (pyłów dymnicowych) stanowi zazwyczaj poniżej 30% balastu zawartego w węglu. Instalacja taka, dla odzysku metali śladowych, wymaga stosowania skutecznego systemu odpylania spalin (elektrofiltr, filtr tkaninowy). Palenisk takich używano do wytwarzania koncentratów galu i germanu w Czechach, Węgrzech i w Rosji.

Największy odzysk metali śladowych i REE gwarantują metody chemicznego odsiarczania i demineralizacji węgla [5].

Tabela 4. Zestawienie wyników wybranych zawartości związków metali ziem rzadkich i szkodliwych w stałych produktach spalania węgla

L.p.	Pierwotak/ pierwiaszka	Zawartość związków wybranego metalu w węglu, ubocznych produktach spalania i odsiarczania spalin, ppm										Indeks wzrostu	Źródło
		Węgiel	Popiół lotny				Popiół tony		Filtr tkanino- wy/cera- miczny	Kormin	Pro- bitki odsar- czania spalin		
			Zużel/ popiół denny	Mieszanka (za podgrze- waczem)/ [mokrzy]	I str.	II str.	III str. (cyklon)	II str.					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1.	Y, Ir	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.1.	- Chiny	180	184	(203)/[212]	253	259	238	-	-	-	-	7:3 = 1,41	30
1.2.	- Chiny	20,4	33,8	(42,1)/[51,9]	-	-	-	-	-	-	-	5:3 = 2,51	30
1.3.	- Rosja	120	120	(100)	-	-	-	140	-	-	-	9:3 = 1,17	31
2.	Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.1.	- Chiny	510	419	(502)/[535]	487	535	458	-	-	-	-	7:3 = 1,05	30
2.2.	- Chiny	71,8	117,4	(141)/[178]	-	-	-	-	-	-	-	5:3 = 2,48	30
2.3.	- Rosja	290	300	(250)	-	-	-	280	-	-	-	2:3 = 1,03	31
3.	Nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.1.	- Chiny	226	186	(223)/[197]	211	235	211	-	-	-	-	7:3 = 1,04	30
3.2.	- Chiny	27,6	46,8	(58,5)/[72,5]	-	-	-	-	-	-	-	5:3 = 2,63	30
4.	LREE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.1.	- Chiny	1103	909	(10810)/[1144]	1046	1155	1006	-	-	-	-	7:3 = 1,05	30
4.2.	- Chiny	154,9	255,5	(341,2)/[392,2]	-	-	-	-	-	-	-	8:3 = 2,76	30
5.	HREE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.1.	- Chiny	142	110	(135)/[140]	141	160	148	-	-	-	-	7:3 = 1,17	30
5.2.	- Chiny	15,8	25,9	(34,4)/[31,9]	-	-	-	-	-	-	-	5:3 = 2,18	30
6.	Arsen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6.1.	- Rosja	36	17	-	-	-	(100)	710	-	-	-	9:3 = 19,7	31
7.	Gal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.1.	- Rosja	24	13	-	-	-	(28)	80	-	-	-	9:3 = 3,33	31
7.2.	- Rosja	25	33	-	-	-	(41)	140	-	-	-	9:3 = 5,6	31
7.3.	- Hiszpania IGCC	14,5	-	-	-	-	-	212 - 284	-	-	-	9:3 = 17,1	22
8.	German	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.1.	- Rosja	64	20	-	-	-	(93)	680	-	-	-	9:3 = 10,6	31
8.2.	- Rosja	170	80	-	-	-	(240)	1600	-	-	-	9:3 = 9,41	31
8.3.	- Hiszpania IGCC	16,6	-	-	-	-	-	174 - 268	-	-	-	9:3 = 13,3	22

5. DOŚWIADCZENIA KRAJOWE W ZAKRESIE OTRZYMYWANIA KONCENTRATÓW METALI

Prowadzone w Polsce badania pozwoliły na wdrożenie technologii produkcji koncentratów metali, m.in.:

- *koncentratu tlenku germanu i galu*, poprzez dobór węgla wysokogermanowych i ich spalanie w palenisku ze stołem stapiania popiołów i następnie wydzielenia najdrobniejszych frakcji popiołów lotnych w elektrofiltrze o wysokiej sprawności (>99,5%). Przy pomocy wdrożonej technologii energetyka przekazała hutnictwu metali kolorowych kilka tysięcy ton popiołowego koncentratu germanu [6];
- *koncentratu tlenków żelaza*. Poprzez selekcję węgla, procesu spalania i segregację popiołów lotnych opracowano metodę wydzielenia frakcji ferromagnetycznej z popiołów lotnych. Wyniki badań i uzyskane wdrożenia pozwoliły na produkcję magnetytu do 20 000 ton/rok [6, 8];
- *tlenku glinu* (instalacja doświadczalna IMMB wydajności 6000 t/a, inwestycja przemysłowa w Cementowni Nowiny przerwana). Technologia opracowana przez prof. J. Grzymka i jego zespół pozwala na otrzymywanie tlenku glinu z popiołów lotnych z El. Turów i z ilów KWB Turów metodą spiekowo-rozpadową [15];
- *koncentratu tlenku wapnia*, jako samodzielnego nawozu mineralnego (wapniowo-magnezowego) i materiału do wapniowania kwaśnych gleb, których źródłem były wyselekcjonowane popioły lotne ze spalania węgla brunatnego z rejonu Konina i Bełchatowa.

6. PODSUMOWANIE

By uzyskać obiektywną ocenę znaczenia surowcowego krajowych węgla i ich pochodnych dla odzysku metali śladowych i ziem rzadkich, celowe jest przeprowadzenie badań i prób weryfikujących w pełnym cyklu węglowym, obejmujących: złożę, urobek, produkty wzbogacania, produkty spalania i ich klasyfikacji w ciągu spalinowym oraz odpady nagromadzone na składowiskach/hałdach. Jednocześnie konieczne jest rozeznanie faktycznych wymagań jakościowych i ilościowych na popiołowe koncentraty określonych metali.

Bibliografia

- [1] Blissett R.S., Smalley N., Rowsion N.A., 2014, An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content, *Fuel* 119.
- [2] Całus Moszko J., Białecka B., 2012, Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce. *Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko*, nr 4.
- [3] Font O., Querol X., Plana F., López-Soler A., Chimenos J.M., Marc J.M., Espiell F., Burgos S., 2001, Occurrence and distribution of valuable metals in fly ashes from Puertollano IGCC power plant, Spain. *International Ash Utilization Symposium, Kentucky*.
- [4] <http://polskirynekmetaliziemrzadkich.pl/>
- [5] Hycnar J., Mokrzycki E., 1995, Technologie czystego węgla – odsiarczanie i demineralizacja za pomocą silnych zasad, *PAN CPPGSMiE, Studia Rozprawy Monografie* 40, Kraków.
- [6] Hycnar J., 1987, Metody wydzielenia koncentratów metali z popiołów elektrowniowych, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 19, s. 243-257.
- [7] Hycnar J., 2003, Produkty uboczne procesu zgazowania [w:] *Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy*, red. M. Ścieżko i H. Zieliński, *ICHPW Zabrze i IGSMiE PAN Kraków*.
- [8] Hycnar J.J., Kocharński B., Tora B., 2012, Otrzymywanie i właściwości pyłu magnetytowego z ubocznych produktów spalania węgla, *Inżynieria Mineralna*, styczeń-czerwiec.
- [9] Hycnar J.J., Tora B., 2015, *Metale w węglach i produktach ich spalania*, KOMEKO, ISBN 978-83-60708-85-9.
- [10] Klupa A., 2012, Cenniejsze niż złoto? Metale ziem rzadkich w światowej strategii gospodarczej, *Przegląd Strategiczny*, nr 1.
- [11] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie przeglądu wykazu surowców krytycznych dla UE i wdrażania inicjatywy na rzecz surowców Bruksela, 26.05.2014 r., COM(2014) 297 final.
- [12] Lebediew W.W., Ruban W.A., Szpirt M.J., 1980, *Kompleksnoje ispolzowanie uglej*. Niedra, Moskwa.
- [13] Mayfield D.B., Lewis A.S., 2013, *Environmental Review of Coal Ash as a Resource for Rare Earth and Strategic Elements*, WOCA Lexington, April 22-25
- [14] *Metale Ziem Rzadkich, strategiczne surowce w rękach Chin*, *New Times News* 2014-06-11.
- [15] Rajczyk K., Kosacka E., 1974, Metoda spiekowo-rozpadowa J.J. Grzymka wytwarzania tlenku glinowego i cementu z surowców krajowych, *Przegląd Geologiczny*, nr 5.
- [16] Róg L. 2005, Promieniotwórczość naturalna węgla kamiennych i frakcji gęstościowych węgla o zróżnicowanej budowie petrograficznej i chemicznej, *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko*, nr 3.

- [17] Seredin V.V. from Jashi P.B., 2013, A low-cost rare earth elements recovery Technology. WOCA Lexington, April 22-25.
- [18] Shaw R., Wood S. 2012: Pulverised fly ash (PFA) and furnace bottom ash (FBA) – potential sources of critical metals?, University of Exeter. *17th Extractive Industry Geology Conference 2012, Ormskirk, Lancashire, 5-8 Sept*
- [19] Smith R.D., Campell J.A., Felix W.D., 1980, Atmospheric trace element pollutants from coal combustion, *Mining Engineering*, November.
- [20] Srogi K., 2007, Pierwiastki śladowe w węglu, *Wiadomości Górnicze*, nr 2.
- [21] Sun Y., Zhao C., Li Y., Wang J., Liu S., 2012, Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam # 6 from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, northern China, *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 30, nr 1.
- [22] Arroyo F., Font O., Chimenos J.M., Fernandez-Pereira C. 2014: IGCC fly ash valorization. Optimisation of Ge and Ga recovery from industrial application. *Fuel Processing Technology* nr 124
- [23]. Borisowa T.F., Gurien G.F., Komissarowa Ł.N., Szackij W.M. 1976 : Raspriedielenie skandia w uogolnom wieszcziestwie. *Chimija Twiordowo Topliwa* 1976, nr 3
- [24]. Judowicz Ja.E. 1989 : Gram dorozie tonny. Riedke elementy w uglach. Nauka . Moskwa
- [25]. Spooner J., Kenneth A. G., Robjohnon N. 1991: The economics of the rare earth elements. *CIM Bulletin*, March
- [26] <http://www.economist.com/node/16944034> (29.12.2010)
- [27]. Łosiew B.I. 1972 : Issliedowanie form swjazi giermania z uglem i jewo powiedienija pri pirolizie i sziganii. Nauka. Sibirskoje Otdielenie. Nowosybirsk 1972
- [28]. Hedrick J.B.1985 : Rare-earth Elements and Yttrium. *Mineral Facts and Problems. Edition. Bureau of Mines Bulletin 675*
- [29]. Widawska-Kuśmierska J. 1981: Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. *Przegląd Górniczy* nr 7-8
- [30]. Hower J.C., Dai S., Seredin V.V., Zhao L., Kostova I.J., Silva L.F.O., Mardon G. 2013 : A Note on the Occurrence of Ittrium and Rare Earth Elements in Coal Combustion Products. *Coal Combustion and Gasification Products* no 5
- [31]. Szpirt M.Ja., Żujkow B.Ł., Itkin Ju.W., Żurawlewa Je.Ł., Kulkina Ł.P., Wołodarskij I.Ch.: Koncentrowanie elementow w produktach szigania uglej. *Chimija Twiordowo Topliwa* 1985, nr 3
- [32] Bradło D., Żukowski W., Czupryński P., Jura K.: Potential of Metal Recovery from Coal Combustion Products. Part I. Physicochemical Characterization. *Inżynieria Mineralna* 2015, Styczeń-Czerwiec

DISCUSSION ON THE POSSIBILITY AND USEFULNESS OF RARE-EARTH AND TRACE-METALS CONCENTRATES' RECOVERY FROM COMBUSTION SIDE PRODUCTS

Key words: trace metals and lanthanides in coal and ashes, metal concentrates from coal and ashes

ABSTRACT

In recent years, there has been a strong demand for a number of trace elements and rare earths' concentrates, with a concurrent limited access to them. In this situation, numerous studies and trials have been conducted on the assessment of the possibility of trace and rare metals' recovery from coals and their traditional and thermal enrichment products. Through a careful selection of coals and the use of appropriately selected enrichment methods there have been obtained metal concentrates with a raw material value for the metallurgical industry that provide a substantial economic impact. On an industrial scale, significant quantities of germanium, gallium, iron and calcium concentrates are produced from coal and its derivatives.
