



Możliwości pozyskiwania wysokoprocentowych koncentratów metali ziem rzadkich w Polsce. Aspekty surowcowo-technologiczne pozyskiwania metali ziem rzadkich w warunkach krajowych

Andrzej JAROSIŃSKI¹⁾, Barbara TORA²⁾

¹⁾ Prof. dr hab. inż.; The Mineral and Energy Economy Research Institute of the Polish Academy of Sciences, Kraków, Wybickiego 7

²⁾ Prof. dr hab. inż.; AGH University of Science and Technology, Faculty of Mining and Geoengineering, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland; e-mail: tora.agh@edu.pl

DOI: 10.29227/IM-2017-02-10

Streszczenie

W pracy tej skupiono się na rozwiązaniach technologicznych, w tym innowacyjnych, pozyskiwania koncentratów Metali Ziem Rzadkich zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju. Opracowanie ukierunkowano wokół możliwości technologiczno-technicznych pozyskiwania wysokoprocentowych koncentratów metali ziem rzadkich z alternatywnych źródeł w warunkach krajowych.

Słowa kluczowe: Metale Ziem Rzadkich, przeróbka, technologie

Wprowadzenie

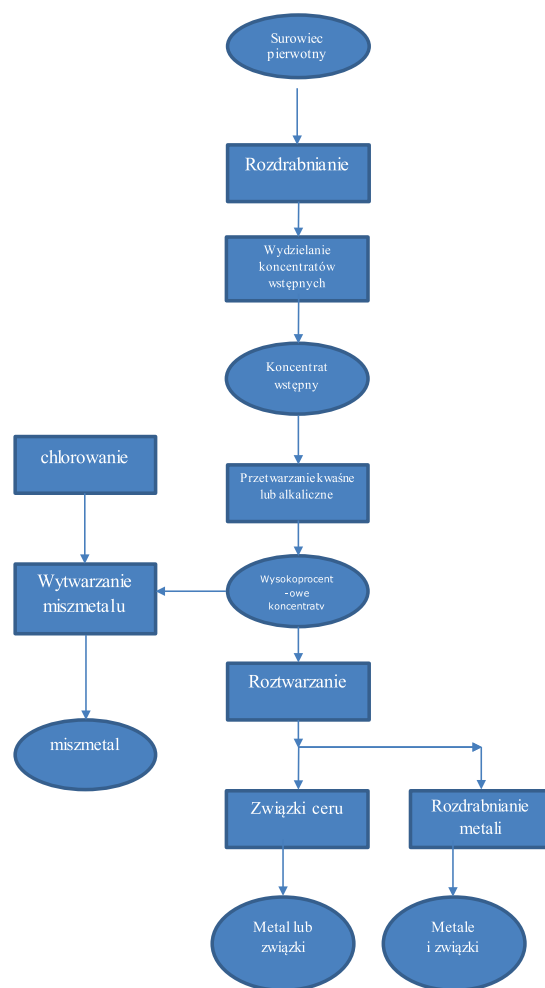
Metale ziem rzadkich (MZRz) to nazwa zwyczajowa przyjęta dla pierwiastków znajdujących się w trzeciej grupie układu okresowego (lantanowce- Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu oraz skandowce – Sc, Y i La). Udział MZRz w litosferze jest zróżnicowany a ich rozmieszczenie jest nierównomierne. W ostatnim 20-leciu metale te odgrywają istotną rolę w nowoczesnych technologiach i produktach „high-tech” i dlatego też uważa się je za mierniki poziomu rozwoju nowoczesnych innowacyjnych technologii.

W celu zapewnienia bezpieczeństwa surowcowego krajów UE podjęto działania nad możliwością pozyskiwania MZRz nie tylko z surowców naturalnych, ale ze źródeł wtórnych. Jest to zgodne ze Strategicznym Planem Wdrażania Europejskiego Partnerstwa Innowacji w Dziedzinie Surowców (EIP RM). Metale ziem rzadkich zalicza się do grupy 20 krytycznych surowców mineralnych cechujących się wysokim ryzykiem niedoboru lub braku podaży tych metali. Ponadto ograniczeniu utraty ryzyka płynności dostaw surowców MZRz można przeciwdziałać poprzez substytucję MZRz oraz poprawę efektywności zagospodarowania surowców wtórnych. Technologie pozyskiwania MZRz są złożone i skomplikowane oddziałujące negatywnie na środowisko głównie ze względu na zawartość substancji radioaktywnych.

Znanych jest ponad 250 minerałów (kopalin) metali ziem rzadkich, a znaczenie gospodarcze mają nie-

liczne z nich. Zazwyczaj pozyskuje się koncentraty metali ziem rzadkich z bastnaesytu, monacytu i kseontymu, które są zróżnicowane pod względem zawartości lekkich i ciężkich metali ziem rzadkich [Jarosiński 2016]. Zasoby metali ziem rzadkich szacowane są na 88 mln ton Ln_2O_3 i rozpoznano w około 200 złożach różnych typów w 20 krajach, z czego eksploatowanych jest kilka [Bilans]. Można wyróżnić dwa zasadnicze kierunki zapotrzebowania na MZRz, a mianowicie: konwencjonalny, w którym niniejsze metale stosowane są w takich procesach technologicznych, jak produkcja miszmetalów, produkcja szkła, proszków polerskich, katalizatorów dla petrochemii itd. drugi wynikający z ich zastosowaniem w takich gałęziach jak przemysł lotniczy, samochodowy, telefonii komórkowej itd. Zapotrzebowanie tych gałęzi przemysłu związane jest ze stosowaniem ultraczystych poszczególnych metali ziem rzadkich, w szczególności ciężkich metali ziem rzadkich (itr i tzw. grupa itrowa). Rozdzielanie poszczególnych metali ziem rzadkich jest procesem czasochłonnym i skomplikowanym.

W pracy tej skupiono się na rozwiązaniach technologicznych, w tym innowacyjnych, pozyskiwania koncentratów MZRz zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju. Opracowanie ukierunkowano wokół możliwości technologiczno-technicznych pozyskiwania wysokoprocentowych koncentratów metali ziem rzadkich z alternatywnych źródeł w warunkach krajowych.



Rys. 1. Schemat ideowy pozyskiwania wysokojakościowych koncentratów metali ziem rzadkich oraz ich metali i związków
 Fig.1. Schematic diagram of acquiring high-quality rare earth metal concentrates and their metals and compounds

Pozyskiwanie koncentratów metali ziem rzadkich

Rudy metali ziem rzadkich (MZRz) tworzą zarówno samodzielne złoża jak i występują jako składniki towarzyszące w złożach innych kopalin takich, jak niobowych, apatytowych, fosforytowych i uranowych [Witkowska-Kita, 2015]. Pomimo, że znanych jest wiele minerałów MZRz, znaczenie przemysłowe mają trzy: bastnaesyt, monacyt i ksenotym. Miarą wartości surowców naturalnych i wtórnych MZRz jest:

- Skład chemiczno-mineralny,
- Zawartość ciężkich metali ziem rzadkich,
- Zawartość zanieczyszczeń, w szczególności substancji radioaktywnych.
- Łatwość pozyskiwania koncentratów MZRz.

Oprócz powyższych kryteriów technologicznych do oceny należy uwzględnić uwarunkowania ekonomiczno-techniczne (zasoby, techniczne możliwości dostaw, warunki dostaw i techniczne możliwości zastosowania odpadów w procesie pozyskiwania koncentratów MZRz.

Monacyt jest głównym źródłem ceru i innych lekkich metali ziem rzadkich (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu

i Gd) i nieznacznych zawartości ciężkich metali ziem rzadkich.

Podobne znaczenie mają kopaliny bastnaesytowe, które stanowią źródło MZRz występujących w postaci fluorowęglańców.

Kolejnym minerałem MZRz jest ksenotym występujący w postaci fosforanów ciężkich metali ziem rzadkich (Tb-Lu oraz Y).

Na rys.1 przedstawiono ogólny schemat ideowy przeróbki naturalnych surowców zawierających metale ziem (MZRz). Technologie MZRz obejmują dwa zasadnicze etapy. Pierwszy z nich dotyczy pozyskiwania koncentratów wstępnych poprzez wydzielanie minerałów ziem rzadkich z surowców pierwotnych wykorzystując zazwyczaj różnice w takich cechach minerałów, jak różnice w gęstościach, podatności magnetycznej, przewodnictwie elektrycznym lub we właściwościach fizykochemicznych powierzchni minerałów. Należy wyraźnie zaznaczyć, że metody pozyskiwania koncentratów winny być zdeterminowane względną prostotą i łatwością kolejnego etapu to jest pozyskiwania wysokoprocen-towych koncentratów MZRz w postaci wo-

dotrojenków, tlenków względnie halogenków (rys. 1).

Na ogół koncentraty te wykorzystuje się do wytwarzania miszmetalów lub rozdzielania poszczególnych metali ziem rzadkich stanowiące źródło otrzymywania poszczególnych związków i metali. Rudy MZRz zaliczane są do trudno wzbogacalnych. Pozyskiwanie koncentratów MZRz jest procesem wielostadialnym, złożonym i technologicznie trudnym. Podstawową trudnością przy pozyskiwaniu koncentratów wstępnych jest niska zawartość MZRz w przetwarzanej rudzie oraz tworzenie plejady, która odpowiedzialna jest za konfigurację ilościową, charakterystyczną tylko dla danej partii danego złoża. Stosunek ilościowy pomiędzy lekkimi i ciężkimi metalami ziem rzadkich ma istotny wpływ na różnice we właściwościach magnetycznych i fizykochemicznych powierzchni minerałów zatem na efektywność procesu wzbogacania. Wraz ze wzrostem udziału ciężkich metali ziem rzadkich obserwuje się wzrost podatności magnetycznej minerałów. Zmienność składu mineralnego wymusza więc częstą modyfikację technologii pozyskiwania koncentratów MZRz.

Przykładowo na rys. 2. zamieszczono schemat technologiczny przeróbki rud ze złoża Bayan Obo (Chiny). Podstawowymi składnikami rud z tego złoża są minerały żelaza hematyt i magnetyt. Oprócz tych minerałów zawiera ona bastnaesyty i monacyty oraz minerały niobu i tantalum. Skałę płonną stanowią fluoryt, baryt, kalcyt, kwarc itp.

Postęp w pozyskiwaniu wstępnych koncentratów MZRz na drodze separacji grawitacyjnej, magnetycznej czy flotacyjnej sprowadza się do doboru między innymi składu ziarnowego i parametrów wzbogacania magnetycznego, rodzaju czynników flotacyjnych i ich ilości itp.

W Polsce złoża MZRz występują na Dolnym Śląsku i związane są głównie z monacytem, ksenotymem, apatytem lub karbonatytami. Mają one znaczenie wyłącznie mineralogiczne.

Na uwagę zasługuje opracowanie w Politechnice Wrocławskiej technologii wzbogacania rud ze złoża Nam-Nam Xe oraz Ługin-Goł, w których minerałem użytecznym jest mieszanina bastnaesyty – parisyty. Powyższe metody różnią się nieznacznie i obejmują rozdrabnianie i mielenie rudy, klasyfikację, agitację, flotację główną oraz flotację czyszczącą. Zawartość MZRz w koncentracie wynosi 30–40% Ln_2O_3 przy uzysku 75–85%.

W obrocie międzynarodowym na ogół spotyka się takie koncentraty MZRz, jak bastnaesyty o zawartości 60–85% Ln_2O_3 , monacytowe – 55–60% Ln_2O_3 , ksenotym $\geq 25\%$ Ln_2O_3 oraz bastnaesytyowo-monacytowe (gatunki 30%, 60% oraz 70% Ln_2O_3).

Drugi etap procesu pozyskiwania wysokoprocenowych koncentratów MZRz obejmuje takie procesy,

jak przetwarzanie kwaśne lub alkaliczne z jednoczesnym usuwaniem radioaktywnego toru, rozdzielanie poszczególnych metali ziem rzadkich oraz otrzymywanie MZRz i ich związków. Rozdzielanie poszczególnych metali ziem rzadkich należy do najtrudniejszych procesów nie tylko technologicznych, ale także nieorganicznej preparatyki chemicznej. W praktyce stosuje się metody klasyczne i fizykochemiczne. Do pierwszych z nich zalicza się frakcjonowaną krystalizację oraz frakcjonowane strącanie. Rozdzielanie metali ziem rzadkich metodą frakcjonowanej krystalizacji sprowadza się do wykorzystania niewielkich różnic w rozpuszczalności niektórych soli na przykład podwójnych azotanów lantanowca i amonu $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Brzyska]. Do nowoczesnych metod zalicza się metody fizykochemiczne tj. chromatografię jonowymienną oraz ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi z fazy wodnej. Metody te cechują się dużą efektywnością i umożliwiają odzysk MZRz z roztworów rozcieńczonych oraz pozwalają na eliminację kosztownego i czasochłonnego procesu filtracji. Wydzielanie metali ziem rzadkich związane jest ze składem rozdzielanej mieszaniny i od postulowanego stopnia czystości produktu. Przykładowo metody jonowymiennie zezwalają na otrzymywanie metali ziem rzadkich o czystości 99,99%.

Źródła alternatywne

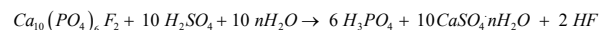
Do źródeł alternatywnych zalicza się koncentraty apatytowe i fosforytowe, złoża węgla kamiennego oraz wtórne surowce to jest odpady przemysłowe lub produkty uboczne powstające w toku procesów technologicznych, fosfogipsy, popioły elektrowniane, zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (ZSEE).

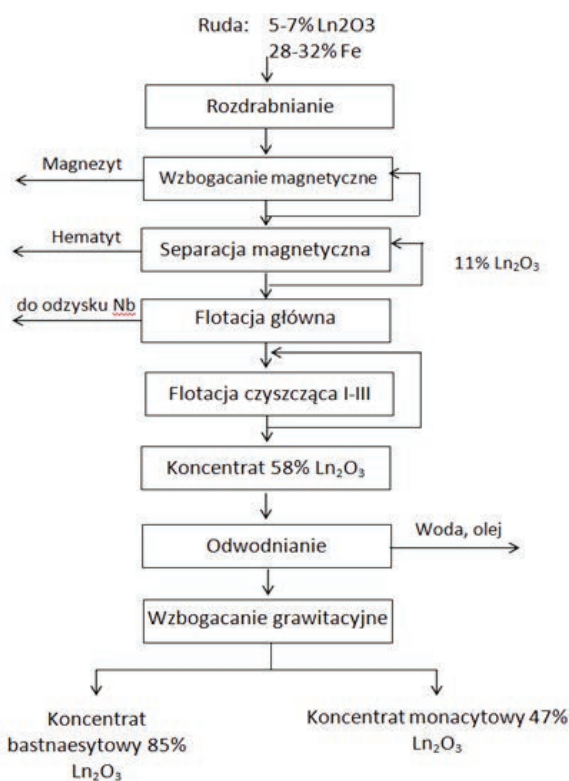
Z surowców fosforonośnych do odzysku MZRz preferuje się koncentraty apatytowe lub fosfogipsy apatytowe ze względu na zazwyczaj wyższe zawartości tych metali oraz nieznaczne zawartości substancji radioaktywnych w stosunku do koncentratów fosforytowych. W tabeli 1 zamieszczono zawartości MZRz dla surowców fosforytowych.

W toku wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego powstają produkty uboczne, w których koncentrują się MZRz. Wyróżnia się dwie grupy technologii wytwarzania tego kwasu:

- poprzez rozkład surowców fosforytowych kwasem siarkowym,
- poprzez rozkład surowców fosforytowych kwasem azotowym.

Rozkład koncentratów apatytowych i fosforytowych kwasem siarkowym opisuje reakcja sumaryczna:





Rys. 2. Schemat technologiczny pozyskiwania koncentratów MZRz z rud ze złoża Bayan Obo
 Fig. 2. Technological scheme for obtaining rare earth metals (REM) concentrates from ore from the Bayan Obo deposit

gdzie n przyjmuje wartość 0, 0,5 lub 2 w zależności od warunków technologicznych.

Powstający osad siarczanu wapnia cechuje się dużą wilgotnością oraz zawartością zanieczyszczeń, w tym MZRz, nosi nazwę fosfogipsu. Dominującymi metodami wytwarzania kwasu fosforowego są metody półwodzianowe i dwuwodzianowe. W pierwszej z nich MZRz całkowicie przechodzą do fosfogipsu, natomiast w drugiej ponad 80% MZRz przechodzi do fosfogipsu. Krajowa hałda fosfogipsu apatytowego jest dobrze rozpoznana i zawiera 8,28 tys. ton metali ziem rzadkich o średniej zawartości 0,8–1,0 w przeliczeniu Ln_2O_3 . Na uwagę zasługuje fakt, że fosfogipsy te zawierają ponad 200 ton itru oraz 33 ton europu.

Z krajowych hałd fosfogipsu największe jest składowisko w ZCh. Police, na którym zdeponowano ponad 83 mln ton fosfogipsu. Niestety większość fosfogipsu na tym składowisku to fosfogipsy pochodzenia fosforytowego. Na hałdach w okolicach Gdańska zdeponowano ponad 17 mln ton fosfogipsu powstałego wyłącznie z przetwarzania fosforytów. Cechuje się on niską zawartością MZRz i zawiera znaczne ilości toru.

Krajowy przemysł fosforowy nie był do tej pory zainteresowany pozyskiwaniem koncentratów MZRz. Pod koniec ubiegłego wieku została opracowana metoda bezodpadowego przetwarzania fosfogipsu apatytowego. Metoda ta obejmuje otrzymywanie koncentratu MZRz i całkowity odzysk fosforu w toku wytwarzania anhydrytu – cementu anhydrytowego. Obecnie realizacja tego procesu technologicznego jest mało praw-

dopodobna (likwidacja ZCh. „Wizów”). Możliwa jest realizacja technologii jednoczesnego wytwarzania koncentratu ziem rzadkich i spoiwa gipsowego. Należy podkreślić, że przedstawione warianty technologii przetwarzania fosfogipsu apatytowego zostały zweryfikowane w warunkach przemysłowych.

Obecnie prowadzone są badania nad pozyskiwaniem koncentratów MZRz poprzez konwersję fosfogipsu apatytowego w amoniakalnych roztworach węglanu amonu. Wyniki wskazują, że ten wariant technologiczny cechuje się wyższym stopniem odzysku MZRz.

W przypadku rozkładu surowca fosforonośnego kwasem azotowym metale ziem rzadkich przechodzą całkowicie do fazy ciekłej. Uzyskane stężenia MZRz w roztworze są dość wysokie i wynoszą 0,5 Ln_2O_3 . Jednakże wydzielanie koncentratów MZRz z takich roztworów metodami strąceniowymi jest kłopotliwe, ze względu na zawartość wapnia. Z tych też względów preferuje się metody kombinowane to jest metody strąceniowe i metody ekstrakcyjne (TBF).

Węgle kamienne i odpady stałe z elektrowni

Perspektywnym źródłem MZRz są złoża węgla kamiennego i brunatnego. Zawartość MZRz w niektórych węglach kamiennych ilustruje rys.1. Z danych tych wynika, że szczególnie bogate w MZRz są złoża węgla pochodzącego z Rosji. Panuje pogląd, że potencjalnym źródłem MZRz są złoża węgla kamiennego o zawartości powyżej średniej światowej to jest powy-

Tabela 1. Zawartość metali ziem rzadkich w surowcach fosforytowych pochodzących z różnych złóż [19Habashi]

Table 1. The content of rare earth metals in phosphate rock from different deposits [19Habashi]

Pochodzenie	Rodzaj surowca	Zawartość [% Ln ₂ O ₃]
Kola	Apatyt	0,8- 1,0
Floryda	Fosforyt	0,06 – 0,29
Algieria	Fosforyt	0,13 – 0,18
Maroko	Fosforyt	0,14 – 0,16
Tunezja	Fosforyt	0,14
Al-mahmeed (Egipt)	Fosforyt	0,028
Lao Kai (Wietnam)	Apatyt	0,031

zej 60 ppm. W krajowych węglach kamiennych MZRz występują w postaci monacytu, ksenotymu i apatytu [Różankowska, Parzenty, Całus-Moszek]. Zasoby MZRz w krajowych złóżach węgla kamiennego szacuje się na 1400 ton, natomiast w odpadach stałych ze spalania węgla kamiennego ocenia się 630 ton.

Zawartości poszczególnych MZRz w krajowych węglach kamiennych zamieszczono w tabeli 2.

W ostatnich latach podejmuje się badania nad możliwością podkoncentrowania MZRz we frakcjach węgla wzbogacanego głównie na drodze flotacji między innymi w Głównym Instytucie Górnictwa.

W toku spalania węgla kamiennego powstają produkty stałe, np. popioły lotne, podkoncentrowane w MZRz, głównie lantanu, ceru, neodymu i itru. Z technologicznego punktu widzenia popioły do pozyskiwania MZRz są tym cenniejsze im więcej metali zawierają metali deficytowych oraz im wyższa sumaryczna ich zawartość. Do oszacowania opłacalności pozyskiwania MZRz z popiołów lotnych zaproponowano współczynnik „Seredina”, który uwzględnia zapotrzebowanie na każdy metal z osobna. Współczynnik ten wyraża stosunek udziału wagowego krytycznych metali ziem rzadkich do tego udziału metali nadmiarowych [Seredin]:

$$C = \frac{(Nd + Eu + Tb + Dy + Er + Y)}{(Ce + Ho + Tm + Yb + Lu)}$$

Metale ziem rzadkich zostały arbitralnie zaszeregowane do trzech grup:

- Metale krytyczne (duże zapotrzebowanie i trudno dostępne na rynku (Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Y))
- Metale nie uznawane za krytyczne (La, Pr, Sm, Gd),
- Metale nadmiarowe dla których brak możliwości całkowitego zagospodarowania (Ce, Ho, Tm, Yb, Lu).

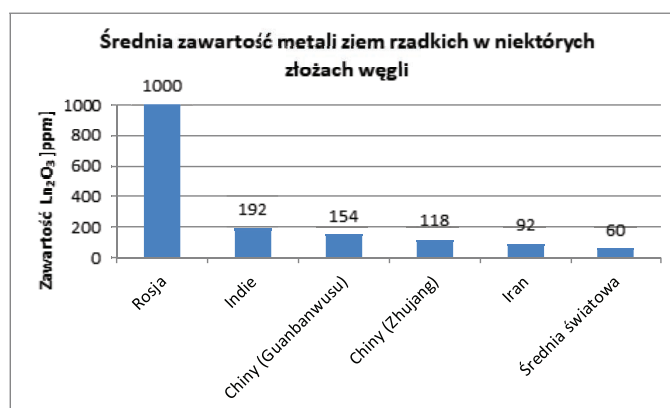
Opłacalność pozyskiwania MZRz z popiołów lotnych jest tym większa im wyższą wartość przyjmuje wskaźnik Seredina przy założeniu, że sumaryczna zawartość tych metali w popiele wynosi 1000 ppm. Kra-

jowe popioły zaliczono do drugiej grupy, w których sumaryczna zawartość MZRz kształtuje się na poziomie 250–300 ppm, rzadko 500 ppm. Rozkład lantanowców w popiołach lotnych pochodzących z różnych elektrowni ilustruje rys. 4.

Popioły lotne zawierają substancje radioaktywne, które w toku procesu odzysku MZRz muszą być usunięte. Dodatkowo wydzielany koncentrat toru wymaga budowę składowiska spełniającego wymagania jego przechowywania. Z analizy powyższych danych wynika, że opłacalność pozyskiwania MZRz z krajowych popiołów lotnych jest wątpliwa.

W ostatnich latach opracowano koncepcje technologiczne pozyskiwania MZRz z popiołów lotnych zazwyczaj są to metody kwaśne [Jarosiński wyd. IG-SMiE PAN]. Obejmują one takie następujące po sobie etapy: ługowanie MZRz z popiołu i oczyszczanie oraz wydzielania koncentratu MZRz. Wielorakie sposoby dobierane są do konkretnych układów technologicznych. W GIG-u prowadzone są badania nad innowacyjnym alkalicznym sposobem wydzielania MZRz z krajowych popiołów lotnych. Metoda ta cechuje się wyższą efektywnością odzysku MZRz w stosunku do metod kwaśnych.

Interesującym źródłem MZRz jest zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (ZSEE). Ocenia się, że na jednego mieszkańca UE przypada 17 kg ZSEE a przyrost roczny tych odpadów szacuje się do 5% na rok. Szacuje się, że w Europie powstaje 11 mln ton ZSEE co stanowi 22% całkowitej ilości elektrośmieci wytwarzanego w świecie. Istotnym argumentem za recyklingiem metali deficytowych w UE, w tym MZRz, jest: brak źródeł naturalnych surowców MZRz, deficyt metali w UE, dominacja Chin (90% metali ziem rzadkich pochodzi z Chin), zaostrzenie przepisów ochrony środowiska wynikających ze składowania odpadów niebezpiecznych, względy ekonomiczne – otrzymywanie metali jest zazwyczaj mniej energochłonne i materiałochłonne, brak substancji radioaktywnych, eliminacja uciążliwego i czasochłonnego rozdzielania metali ziem rzadkich. W ostatnich

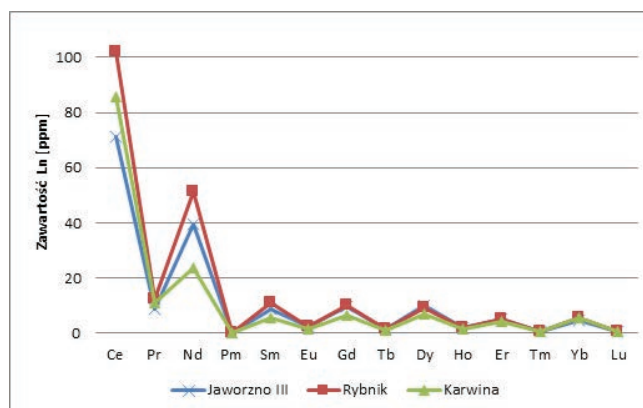


Rys.3. Średnia zawartość MZRz pochodzących z niektórych złóż
Figure 3. The average content of REM from some deposits

Tabela 2. Zawartość poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w węglach [Catus-Moszeko 2013]

Table 2. The content of individual rare earth elements in coals [Catus-Moszeko 2013]

Obszar	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Σ REE
	ppm															
KWK Sotnica-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.
ghrKWK 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 Pnówek 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



Rys.1. Rozkład lantanowców w popiołach lotnych pochodzących z różnych elektrowni

Fig. 4. Distribution of lanthanides in fly ash from different power plants

latach opracowana wiele metod pozyskiwania MZRz z takich odpadów jak magnesy, luminofory, baterie niklowo-wodorkowe. Procesy odzysku metali obejmują etapy: selektywny demontaż urządzeń, rozdział poszczególnych elementów na metale, tworzywa ceramiczne, rozdrabnianie frakcji metalicznej, separacja magnetyczna i prądowo-wirowa (rozdzielanie żelaza od frakcji nieżelaznej i niemetalicznej itp. Magnesy neodymowe znajdują (Fe14Nd2B) zastosowanie między innymi w takich urządzeniach jak dyski twarde, klimatyzatory, podzespoły nowoczesnych samochodów hybrydowych itd.

Źródłem ciężkich metali ziem rzadkich są luminofory w lampach fluorescencyjnych.

Wiele przykładów odzysku MZRz z wymienionych materiałów można znaleźć między innymi w pracy [Jarosiński wyd. IGSMiE PAN]]. Część tych metod odzysku MZRz spełnia warunki innowacyjności. Należy podkreślić, że kilka metod odzysku MZRz z ZSEE zostało opracowanych w kraju.

Podsumowanie

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że procesy pozyskiwania koncentratów metali ziem rzadkich z surowców naturalnych są dobrze poznane a ich przerób w chwili obecnej jest praktycznie zagadnieniem ekonomicznym. W Politechnice Wrocławskiej opracowano kilka metod pozyskiwania

koncentratów MZRz z surowców pochodzących np. z Wietnamu.

Naturalne źródła MZRz występują w Polsce, ale nie mają znaczenia gospodarczego. Za przydatny surowiec z technologicznego punktu widzenia należy uważać fosfogips apatytowy zdeponowany na składowisku byłych ZCh. „Wizów”. Zawiera on średnio 0,69 Ln₂O₃ a zasoby tylko itru określa się na 200 ton a europu co najmniej 33 tony. Decyzja o wdrożeniu metod pozyskiwania koncentratów MZRz z fosfogipsu apatytu powinna być poprzedzona rzetelną analizą ekonomiczną dla poszczególnych wariantów.

Z alternatywnych źródeł MZRz należy wymienić ZSEE. Wielorakie metody odzysku MZRz z powyższych surowców dostosowane są do konkretnych układów technologicznych. Pozyskiwanie koncentratu tych metali w Polsce z omawianego surowca wtórnego na skalę przemysłową jest obecnie zagadnieniem ekonomicznym. Niestety około 70 % zebranych odpadów ZSEE jest przetwarzanych w Chinach.

W licznych publikacjach za perspektywiczny surowiec do otrzymywania koncentratu MZRz uważa się popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego. Badania nad odzyskiem MZRz z tych popiołów mają charakter badań wstępnych i zmierzają do opracowania koncepcji chemicznej pozyskiwania koncentratu.

Literatura

1. Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2013, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Państwowy Instytut Geologiczny, Instytut Badawczy, Warszawa 2015
2. Brzyska W., Lantanowce i aktynowce . Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996
3. Całus-Moszek J., Białecka B., Analiza możliwości pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 29,1, 67-80, 2013
4. Całus-Moszek J., Białecka B., Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie i w Polsce. Artykuł przeglądowy, Prace Naukowe GIG, 4, 61-71, 2012
5. Habashi F., The recovery of the lanthanides from phosphate rocks. Department of Mining and Metallurgy, Quebec City 1984
6. Jarosiński A., Możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich w Polsce. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN 92, 75-88, 2016
7. Jarosiński Andrzej, Wybrane zagadnienia z technologii pozyskiwania metali ziem rzadkich, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2016
8. Parzenty H., Variability of La, Sc, Th and U contents of bituminous coal of formation in coal basin (LCB) Transactions of the VSB Technical University of Ostrava, Civil Engineering, 2, 203-212, 2008
9. Różankowska A., Parzenty H., Zawartość fosforu w węglach kamiennych Górnosląskiego Zagłębia Węglowego, Kwartalnik Geologiczny 34, 4, 611-612, 1990
10. Seredin V.V., Dai S., Coal deposit as potential alternative sources for lanthanides and yttrium, International Journal of Coal Geology 94, 67-93, 2012
11. Witkowska-Kita B., Surowce krytyczne i strategiczne w Polsce. Monografia, Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego 2015.
12. H.N. VU, T.D. PHAM, J. FORMÁNEK, P. DVOŘÁK, 2017 – Odzysk Eu i Y z odpadów lamp fluorescencyjnych, Inżynieria Mineralna z. 1(39), Wyd. Polskiego Towarzystwa Przeróbki Kopalni, Kraków, s. 23– 28.
13. J. CAŁUS MOSZKO, B. BIAŁECKA, M. CEMPA-BALEWICZ, A. BAUEREK, 2017 – Zawartości pierwiastków ziem rzadkich i ich występowanie w mieszaninach popiołowo-żużlowych zdeponowanych na składowisku Gardawice, Inżynieria Mineralna z. 1(39), Wyd. Polskiego Towarzystwa Przeróbki Kopalni, Kraków, s. 103–110.

Material and Technological Aspects of Rare Earth Metals Acquisition in Poland

This work focused on technological solutions, including innovative ones, obtaining concentrates of Rare Earth Metals in accordance with the principles of sustainable development. The study was focused on the technological and technical possibilities of obtaining high-percentage rare earth concentrates from alternative sources in polish conditions.

Key words: Rare Erths Metals, processing, technologies