



Ocena możliwości pozyskiwania niektórych surowców krytycznych w Polsce w związku z realizacją koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym

Andrzej JAROSIŃSKI¹⁾, Joanna KULCZYCKA²⁾

¹⁾ Prof. dr hab. inż.; Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

²⁾ dr hab. prof. AGH, WZ AGH, Kraków

<http://doi.org/10.29227/IM-2018-01-44>

Abstrakt

Kraje UE są ubogie w większość surowców mineralnych co wymusza oszczędne gospodarowanie zasobami i uniezależnienie się od monopolistów takich jak Chiny, Rosja, Australia itd. Niezbędne dla funkcjonowania i dalszego rozwoju krajów UE jest zapewnienie ciągłości dostaw surowców nieenergetycznych, w tym surowców krytycznych, poszukiwania nowych złóż lub technologii pozyskiwania surowców z odpadów. Surowce te cechują się ograniczoną bazą surowcową i znacznym rozproszeniem minerałów oraz niewielką możliwością ich substytucji. Komisja Europejska opracowała i po raz drugi zaktualizowała w roku 2017 listę surowców krytycznych, tj. tych niezbędnych dla harmonijnego i zrównoważonego rozwoju gospodarczego oraz postępu technologicznego wszystkich krajów UE. KE wskazując iż wszystkie surowce, nawet jeśli nie są zaklasyfikowane jako surowce krytyczne, są ważne dla gospodarki europejskiej, ponieważ znajdują się na początku produkcyjnych łańcuchów wytypowała aż 27 do grupy surowców krytycznych. W Polsce również opracowano listę surowców kluczowych dla gospodarki w 2016 r. W artykule, uwzględniając przede wszystkim aspekty technologiczne i ekonomiczne, a także biznesowe związane z nową koncepcją gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), dokonano oceny możliwości pozyskiwania wybranych surowców krytycznych/kluczowych z pierwotnych i wtórnych źródeł w warunkach krajowych. Scharakteryzowano takie surowce krytyczne, jak metale ziem rzadkich, platynowce, magnez, gal, ind i german, w aspekcie ich przydatności technologicznej. Ponadto wskazano nowe rozwiązania organizacyjne w obszarze symbiozy gospodarczej, które są coraz częściej stosowane również przez firmy wydobywcze w związku z realizacją koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym i szerszego wykorzystania odpadów.

Słowa kluczowe: surowce krytyczne, gospodarka o obiegu zamkniętym, możliwość pozyskania

Wprowadzenie

Wraz ze wzrostem dynamiki gospodarki krajów UE oraz coraz większym deficytem surowców nieenergetycznych podejmuje się działania mające na celu zapewnienie ciągłości dostaw tych surowców, a tym samym poszukiwania nowych ich złóż lub technologii pozyskiwania surowców z odpadów przy jednoczesnym uniezależnieniu się od dostawców poza UE np. Chin, Rosji itd. Dla harmonijnego i zrównoważonego rozwoju gospodarczego oraz postępu technologicznego niezbędne jest:

- określenie zapotrzebowania na surowce konieczne dla funkcjonowania poszczególnych działów gospodarki a w szczególności tzw. high-tech technologii w odpowiednim horyzoncie czasowym,
- oceny przydatności i zapotrzebowania na surowce pochodzące zarówno ze źródeł pierwotnych, jak i wtórnych. Oceny tej dokonuje się w oparciu o kryteria technologiczne (skład chemiczny i mineralny, właściwości fizyczne itp.) oraz ekonomiczno-techniczne i ekologiczne (zasoby, techniczne możliwości i warunki ich dostaw itp.).

Kryteria te stanowią więc podstawę do prognozowania dalszego rozwoju innowacyjnego i konkurencyj-

ności krajowego przemysłu jak i opracowania założeń projektu procesowego.

Z tych też powodów preferuje się takie rozwiązania, które umożliwiają:

- poprawę efektywności wykorzystania zasobów surowcowych,
- doskonalenie metod wytwarzania produktów,
- wzrost stopnia wykorzystania surowców wtórnych –kopalnie miejskie,
- ustalenie kierunków badań i innowacji w zakresie eksploatacji mineralnych i ich przetwórstwa,
- rozwój inżynierii materiałowej w kierunku stosowania substytutów.

Do zasadniczych zadań zmierzających do wypracowania podstaw wspólnej polityki surowcowej UE w zakresie surowców nieenergetycznych, w tym krytycznych, była ocena potencjału surowcowego w krajach UE [Radwanek-Bąk, 2011]. Przez surowce krytyczne rozumie się takie surowce mineralne dla gospodarki UE, których brak źródeł pierwotnych, jak i wtórnych uniemożliwia rozwój nowoczesnych technologii. Prognozy wskazują, że popyt na te surowce będzie wzrastał wraz z rozwojem innowacyjnych technologii.

Komisja Europejska opracowała i po raz drugi zaktualizowała w roku 2017 listę surowców krytycznych, tj. tych niezbędnych dla harmonijnego i zrównoważonego rozwoju gospodarczego oraz postępu technologicznego wszystkich krajów UE. KE wskazując iż wszystkie surowce, nawet jeśli nie są zaklasyfikowane jako surowce krytyczne, są ważne dla gospodarki europejskiej, ponieważ znajdują się na początku produkcyjnych łańcuchów wytypowała aż 27 do grupy surowców krytycznych. W Polsce również opracowano listę surowców kluczowych dla gospodarki w 2016 r., tj. to zgodnie z definicją Ministerstwa Rozwoju, te które spełniają jednocześnie następujące kryteria są niezbędne do rozwoju polskiego przemysłu:

- - w perspektywie krótkoterminowej – w szczególności do rozwoju działów przemysłu wytwarzających produkty o najwyższej wartości dodanej (rozumianej jako różnica pomiędzy wartością rynkową dóbr finalnych a wartością zużytych przy ich tworzeniu dóbr pośrednich) oraz działów przemysłu o największej dynamice wzrostu (mierzonej np. jako przyrost wartości dodanej produktów na przestrzeni ostatnich 10 lat);
- - w perspektywie długoterminowej do 2020 r. – w szczególności są niezbędne do rozwoju działów przemysłu zidentyfikowanych w dokumentach rządowych (tj. Krajowych Inteligentnych Specjalizacjach – KIS, Foresight Technologiczny Przemysłu In-Sight 2030, Narodowym Programie Rozwoju Gospodarki Niskoemisyjnej, Raporcie Polska 2050, prognozach OECD, UE etc.) jako istotne dla rozwoju innowacyjnych technologii.

Zapewnienie dostępu do nich może być problematyczne lub wiąże się z ryzykiem (np. w kontekście wielkości i możliwości eksploatacji rodzimych złóż, importu, substytucji) (Kulczycka J. (red.), 2016).

Kolejnym terminem używanym w zakresie surowców krytycznych są surowce strategiczne, które są wykorzystywane w produkcji niezbędnej dla zapewnienia obronności krajów UE (technologie lotnicze, kosmiczne, zbrojeniowe, motoryzacyjne).

Identyfikując istotne z punktu widzenia rozwoju gospodarki polskiej surowce ustosunkowano się do możliwości pozyskiwania niektórych z nich zarówno ze źródeł pierwotnych i wtórnych. Przedstawiono charakterystykę surowców oraz światowe kierunki sposobów ich pozyskiwania i przetwarzania, w tym możliwości odzysku. Skupiono się na takich surowcach krytycznych takich, jak gal, ind i german, platynowce, magnez metaliczny i metale ziem rzadkich.

Możliwości pozyskiwania galu, indu i germanu

Zawartość galu, indu i germanu wynosi odpowiednio 0,002, 0,0005 i 0,0007% wag. Pierwiastki te zali-

czane są do śladowych i niezwykle rzadko koncentrują się na tyle, aby tworzyć samodzielne minerały. Wyjątkiem jest gallit – CuGaS_2 nie tworzący również samodzielnych złóż oraz germanit $\text{Cu}_3(\text{Ge,Fe})\text{S}_4$ zawierający domieszki galu w ilości 0,8%. Do otrzymywania galu stosuje się przede wszystkim boksyty, którym towarzyszą domieszki galu. W Polsce brak jest boksytów.

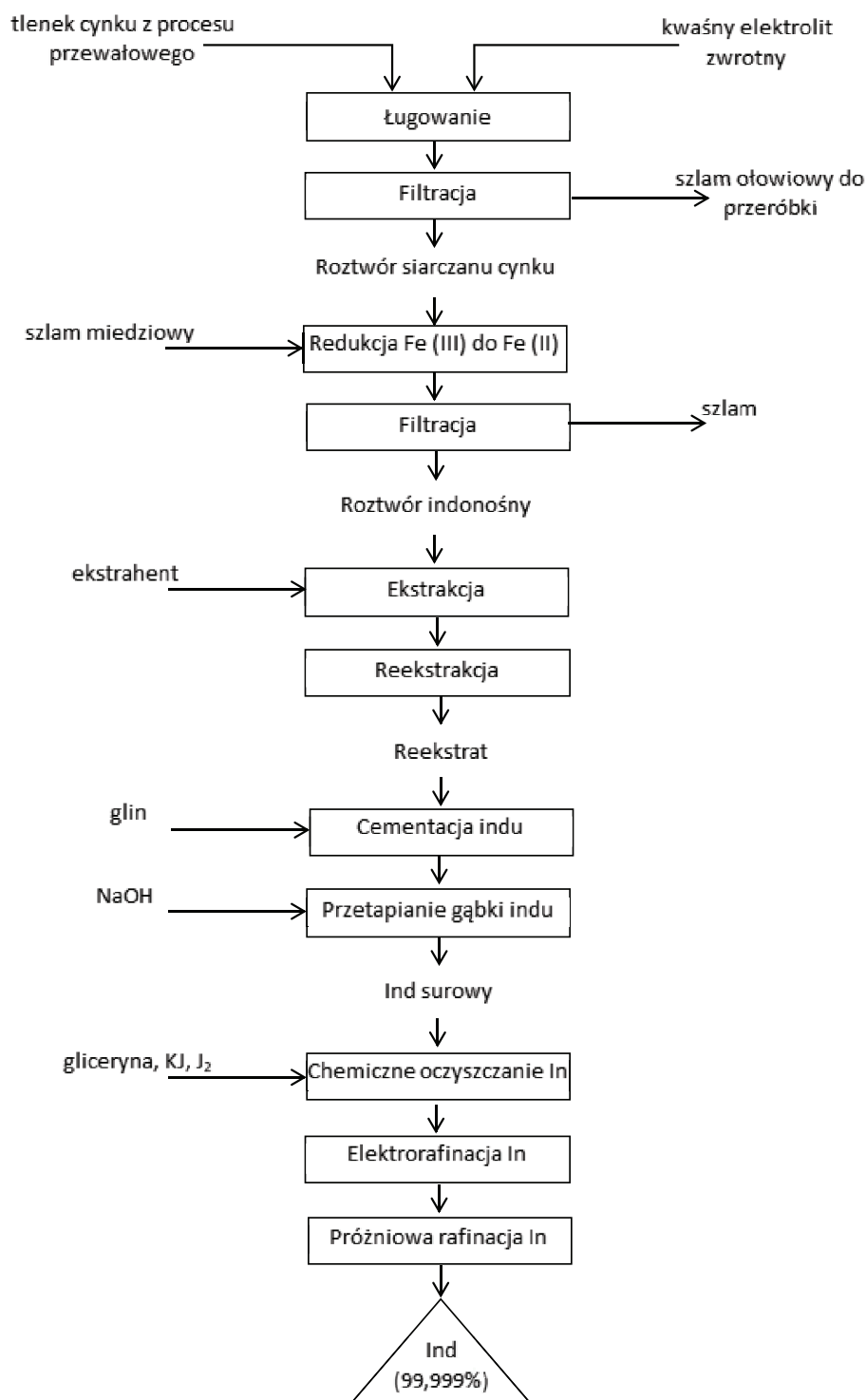
Gal jest stosowany do wytwarzania półprzewodników typu IIIIV. Powszechnie stosowanym półprzewodnikiem jest GaAs, którego właściwości można modyfikować poprzez wprowadzanie takich związków, jak GaP i GaSb. Znajduje on zastosowanie w tranzystorach i układach scalonych dla telekomunikacji bezprzewodowej i łączności satelitarnej. Spinele galu z żelazem, itrem, litem, magnezem cechują się interesującymi właściwościami magnetycznymi, które wykorzystywane są między innymi w technice laserowej.

Pośród surowców krytycznych do najmniej deficytowych należy zaliczyć gal. Zasoby galu w boksytach ocenia się na 1 mln Mg. Podstawowym źródłem pozyskiwania galu są boksyty i nefeliny. W świecie 90% pozyskiwanego galu pochodzi z przeróbki boksytów, w których zawartość wynosi nawet 0,4%. W toku alkalicznego przetwarzania boksytów gal przechodzi do roztworów obiegowych, z których jest on wydzielany. Wady i zalety poszczególnych rozwiązań technologicznych przedstawiono między innymi w pracy [Jarosiński, Kulczycka, Pietrzyk-Sokulska].

Kolejnym realnym źródłem pozyskiwania galu są sfaleryty zawierające przeciętnie 0,002% rzadko 0,1% Ga. W krajowych rudach sfalerytowo-galenowych stwierdzono obecność domieszek między innymi galu i germanu. W hydrometalurgicznym procesie otrzymywania cynku następuje podkoncentrowanie galu w niektórych produktach odpadowych np. w szlamach kadmowych lub szlamach pochodzących z filtrów Larox. Dotychczas w Polsce gal nie jest pozyskiwany z tych surowców głównie z powodu braku technologii. Postuluje się opracowanie koncepcji chemicznej otrzymywania galu z krajowych koncentratów sfalerytowych i wstępne oszacowanie kosztów produkcji galu.

Za potencjalne źródła galu uważa się niektóre węgle kamienne i brunatne oraz ropę naftową, w których przeciętna zawartość galu wynosi odpowiednio 7 ppm i 0,015 ppm'.

W ostatnim dziesięcioleciu wzrosło znacznie zapotrzebowanie na ind. Tlenek indu (III) jako półprzewodnik n-tego typu znajduje zastosowanie jako element rezystancyjny w układach scalonych. Spowodowane to jest głównie przez ITO to jest mieszaninę tlenków In_2O_3 (90%) i SnO_2 (10%) cechującą się doskonałą przewodnością i stabilnością. Z tych też względów znalazł on zastosowanie w wielu technologiach związanych z wyświetlaczami LED i LCD, wyświetlaczami elektroluminescencyjnymi oraz w ekranach dotykowych. Po-



Rys. 1. Otrzymywanie indu ze szlamów pochodzących z procesu wytwarzania cynku elektrolitycznego

Fig. 1. Obtaining indium from sludges from the electrolytic zinc production process

nadto tego typu tlenki wykorzystuje się w powłokach antystatycznych fotowoltaicznych ogniw słonecznych, szyb samolotów itp. Ind jest składnikiem stopów żelazkowych i stali, poprawiającym odporność na korozję.

Znane są nieliczne minerały indu w przyrodzie takie, jak: rokezit CuInS_2 , indit FeIn_2S_4 , gallindit $\text{In}(\text{OH})_3$, kilindrit – $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{S}_2$ (0,1–1,0% In), stannit Cu-FeSnS_4 . Do najbogatszych złóż indu zalicza się złoża

rud cyny, z których zaledwie 5% całkowitej produkcji indu pochodzi z tych surowców. Spowodowane to jest złożonością i trudnościami technologicznymi separacji cynku od indu, przez co metoda pozyskiwania indu z rud cynowych jest nieopłacalna. Światowe zasoby indu szacuje się na 1100 Mg

Zasadniczym źródłem otrzymywania indu są rudy cynkowo-ołowiowe, które przerabiane są metodami

hydrometalurgiczną lub pirometalurgiczną. W koncentraty cynku zawartość indu kształtuje się na poziomie 500 ppm. W toku przeróbki koncentratu cynku i ołowiu ind przechodzi do różnych produktów przykładowo do zgarów i żużli z rafinacji ołowiu, szlamów miedziowo-kadmowych powstających w procesie hydrometalurgicznym otrzymywania cynku. Schemat ideowy przetwarzania szlamów pochodzących z procesu otrzymywania cynku elektrolitycznego podano na rys.1.

Koncepcję chemiczną pozyskiwania indu ze szlików miedziowych powstających w procesie pirometalurgiczne odmiędiowania ołowiu surowego pochodzącego z pieca szybowego ISP i pieców obrotowo-wahadłowych przedstawiono w pracy [Becker]. Szlikry uważane są za jedne z najbogatszych materiałów ubocznych zawierających ind. Zawartość tego pierwiastka wynosi 25 do 2300 ppm. Metoda odzysku indu obejmuje: przygotowanie wsadu, ługowanie kwaśne, oczyszczanie roztworu i pozyskiwanie wstępnego koncentratu indu poprzez strącanie cyny i indu. Uzysk indu wynosi 90%. Następnie z koncentratu tego wydziela się produkt pośredni $\text{In}(\text{OH})_3$, który poddaje się kalcynacji. Otrzymany tlenek redukuje się do indu metalicznego o czystości 99,5% [Zhi-Hua Zhou].

Przeglądu metod otrzymywania indu dokonano w pracy [Piwońska, Becker, Jarosiński, Cholewa 2016].

Krajowe rudy sfalerytowo-galenowe nie zawierają indu w odróżnieniu od przetwarzanych rud pochodzących z importu (z Australii, Kanady itd.). Ocenia się, że obecnie ponad 50% globalnego zapotrzebowania na ind pochodzi z recyklingu odpadów indonośnych. Tylko w Japonii wytwarza się około 350 Mg indu z odpadów ITO w skali roku. Głównym światowym producentem indu są Chiny, natomiast największa konsumpcja tego metalu przypada na Japonię (1/3 światowego zapotrzebowania). W Polsce nie wytwarza się indu.

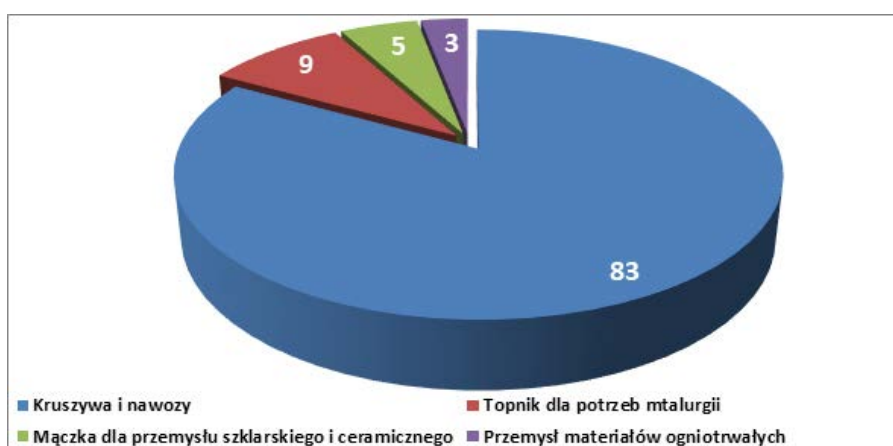
German podobnie jak wcześniej omawiane pierwiastki nie tworzy samodzielnych złóż. Występuje on w przyrodzie w postaci minerałów: germanitu Cu_2FeGe_2 na ogół zanieczyszczony galem, molibdenem i arsenem, argirodytu $4. \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ oraz briartytu $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{GeS}_4$ ze śladowymi zawartościami galu i cyny. Źródłem podaży germanu w Polsce jest import rzędu 30-40 kg. Szacuje się, że już w najbliższych latach zapotrzebowanie istotnie wzrośnie. Zakłada się, że wielkość zapotrzebowania na german wyniesie 60kg/r [Kulczycka]. Wskazuje to, że zapotrzebowanie w Polsce było stosunkowo niewielkie, co świadczyłoby o niewielkiej liczbie nowoczesnych gałęzi przemysłu, w których znajduje on zastosowanie. Jednakże najnowsze dane wskazują na dużą dynamikę wzrostu zużycia głównie ditlenku germanu w takich gałęziach produkcji, jak wytwarzanie detektorów podczerwieni, światłowodów i w elektronice. Światowa produkcja germanu opiera się o produkty uboczne pochodzące z

przeróbki rud sfalerytowo-galenowych. Brak jest danych o wielkości produkcji germanu rafinowanego. Na ogół wskaźnik ten określa się w oparciu o zapotrzebowanie na rudy cynku i ołowiu. Alternatywnym źródłem germanu są niektóre węgle a zasoby te ocenia się na 1-5 mln ton Ge. Coraz większe znaczenie mają źródła wtórne to jest złom elektroniczny i zużyte urządzenia optyczne.

Dobór metod przeróbki produktów ubocznych pochodzących z procesu wytwarzania cynku zależy od składu chemiczno-mineralnego. Stosuje się metody pirometalurgiczne względnie hydrometalurgiczne [Moskalyk, Jarosiński, Kulczycka, Pietrzyk-Sokulska]. Na metodę pirometalurgiczną składają się takie procesy, jak: spiekanie materiału germanonośnego z sodą, ługowanie spieku wodą i wytrącanie ditlenku germanu (zawartość w koncentracji 10%), przeprowadzenie GeO_2 w lotny GeCl_4 . Obecnie preferuje się metody hydrometalurgiczne ze względu na niewielkie zagrożenia dla środowiska i niższe straty germanu. Zasadniczymi procesami jednostkowymi metod hydrometalurgicznych są ługowanie kwasami mineralnymi i strącanie, hydroliza i otrzymywanie bezwodnego ditlenku germanu oraz redukcja GeO_2 do germanu metalicznego. Innowacyjnym rozwiązaniem technologicznym otrzymywania germanu na drodze hydrometalurgicznej jest zastosowanie selektywnych metod ekstrakcyjnych. Dobór czynnika ekstrakcyjnego w układzie ciecz-ciecz zależy od stężenia germanu w roztworze i innych składników. Przykładowo dla stężenia 1g Ge/L stosuje się KELEX -100, natomiast dla niższych stosuje się tanię [Kul].

Dynamiczny rozwój popytu na omawiane surowce, a w szczególności na surowce indu i germanu, oraz stosunkowo wysokie ceny tych metali przemawiają za ponownym przeanalizowaniem możliwości pozyskiwania tych metali w warunkach krajowych uwzględniając, przyjazne dla środowiska możliwości technologiczne. Decyzja o procesie wytwarzania poszczególnych metali musi być poprzedzona rzetelną analizą ekonomiczną, wykonaną o wiarygodne dane eksperymentalne.

Należy rozważyć powrót do koncepcji pozyskiwania galu, indu i germanu w Polsce. Decyzja o wdrożeniu powinna być zweryfikowana o dane eksperymentalne otrzymane przy tworzeniu koncepcji chemicznej i uwzględniającej analizę LCA i zagadnienia ekonomiczne opłacalności produkcji. Takie rozwiązania wpisują się w modele biznesowe tworzone zgodnie z koncepcją gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) realizowaną już w krajach UE. Proponowane rozwiązania modelowe GOZ dotyczą wielu obszarów, tj. ekonomii współdzielenia, oceny i promowania trwałości i energooszczędności produktów, zwiększenia roli usług, napraw, ponownego użycia, wprowadzania rozszerzonej odpowiedzialności producenta, oceny cyklu życia produktu, symbiozy gospodarczej a przede wszystkim



Rys. 2. Struktura zużycia dolomitów w Polsce; źródło: opracowanie własne na podstawie GUS i Bilansu zasobów

Fig. 2. Structure of dolomite consumption in Poland

zwiększenia recyklingu. Przyczyni się to zarówno do rozwoju nowych miejsc pracy, pozwoli na szerszy dostęp do surowców, a także sprzyjać rozwiązywaniu problemów środowiskowych. Promowanie i wdrażanie rozwiązań w obszarze GOZ wymaga nie tylko działań inwestycyjnych, ale również organizacyjnych i legislacyjnych. Istotną barierą jest brak jasno zdefiniowanego w dokumentach legislacyjnych pojęcia surowce wtórne, a przez to wskazania działań ułatwiających możliwości ich zagospodarowania. Wszelkie proponowane rozwiązania pozyskiwania cennych surowców z recyklingu podlegają procedurom dotyczącym odpadów, co z jednej strony pozwala na zapewnienie szerszej kontroli, a z drugiej utrudnia współpracę np. w zakresie rozwoju symbiozy gospodarczej. Dlatego wskazane jest poszukiwanie nowych modeli biznesowych w sektorze surowcowym uwzględniając całych łańcuch wartości. Takie rozwiązania są proponowane np. w projekcie Lego realizowanym w ramach KIC Raw Material.

Platynowce

W skład grupy platynowców wchodzi pierwiastki z grupy VIII B układu okresowego. Zastosowanie platynowców oraz ich stopów wynika ze szczególnych właściwości fizycznych i chemicznych (znaczna odporność chemiczna, wysokie temperatury topnienia, właściwości katalityczne). Zwyczajowo dzieli się je na lantanowce lekkie (ruten, rod, pallad) oraz lantanowce ciężkie (osm, iryd, platyna). Głównym kierunkiem zastosowania technicznego platynowców jest kataliza, ponieważ metale te silnie chemisorbują gazy umożliwiając obniżenie energii aktywacji takich procesów, jak: utlenianie amoniaku do NO (technologia – wytwarzanie kwasu azotowego), do usuwania związków organicznych emitowanych do atmosfery w gazach odlotowych, w reakcjach uwodornienia aldehydów itp. Ponadto używa się tych pierwiastków do wyrobu: sprzętu laboratoryjnego, termoelementów, biżute-

rii, powłok galwanicznych, w technice dentystycznej. Sumaryczne zużycie platynowców ocenia się na około 1000 kg/r.

Pierwotnym źródłem tych pierwiastków w Polsce są miedzionośne rudy łupkowe. Praktyka przemysłowa wskazuje, że metale szlachetne, w tym platynowce, prawie w całości przechodzą do ostatniego etapu procesu technologicznego otrzymywania miedzi to jest elektrorafinacji. Metale szlachetne (Ag, Au, Pt) przechodzą do szlamu anodowego, z którego otrzymuje się poszczególne metale. Metody otrzymywania tych metali omówiono w pracy [Kucharski].

Szacuje się, że 10% podaży światowej pochodzi ze źródeł wtórnych. Źródłem wtórnym pozyskiwania platynowców w warunkach krajowych są zużyte siatki katalityczne (PtRh 10) i katalityczno – wychwytyjące (PdAu 20) i PdAu10%) pochodzące z przemysłu azotowego. Ponadto wraz z rozwojem GOZ coraz większy udział w otrzymywaniu tych metali przypada na źródła wtórne – złomy i odpady produkcyjne w szczególności zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (ZSEE0, np. zużyte katalizatory samochodowe (Jarosiński 2014). Opracowano i wdrożono w Polsce metodę hydrometalurgiczną otrzymywania metali szlachetnych, w tym platynowców ze ZSEE. Potencjalnym źródłem alternatywnym platynowców mogą być niektóre węgle kamienne. Kompleksowa przeróbka popiołów lotnych pochodzących ze spalania tych węgli w celu odzysku platynowców z jednoczesnym pozyskiwaniem metali ziem rzadkich wpływa korzystnie na ekonomikę otrzymywania tych metali.

Magnez

Pod względem zawartości w skorupie ziemi magnez zajmuje ósme miejsce. Do najważniejszych surowców zalicza się magnezyty ($MgCO_3$), dolomity ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), karnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) oraz biszofit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Źródłem biszofitu są wody morskie,

wody jezior słonych i niektóre solanki. Pozyskiwanie magnezu z tych wód jest ekonomicznie uzasadnione. Większość surowców należy do minerałów skałotwórczych. Z przedstawionych przykładów wynika, że baza surowcowa jest bogata. Polska zasobna jest w dolomity, które zazwyczaj dzieli się na dolomity przemysłowe (dla potrzeb hutnictwa, przemysłu ceramicznego i materiałów ogniotrwałych) oraz na dolomity z przeznaczeniem dla drogownictwa i budownictwa. Zasoby krajowych złóż dolomitów przemysłowych ocenia się na około 335 mln Mg. Krajową strukturę zapotrzebowania na dolomity ilustruje rys. 2.

Magnez metaliczny używany jest do wytwarzania lekkich stopów z glinem, krzemem, cynkiem, manganem i miedzią. W Polsce produkuje się przede wszystkim stopy odlewnicze. Ponadto stosuje się magnez jako silny reduktor i odtleniacz w procesach otrzymywania i rafinacji innych metali, przykładowo tytanu, cyrkonu itp. Magnez metaliczny otrzymuje się metodą termoelektrolizy względnie przez redukcję jego tlenku. Zasadniczym mankamentem obu metod jest duża energochłonność procesu (18 kWh/kg Mg). W przypadku otrzymywania magnezu z dolomitu preferuje się redukcję dolomitów prażonych. W Polsce opracowano metodę otrzymywania magnezu metalicznego z dolomitów jednakże nie została wdrożona ze względów ekonomicznych (wysoka energochłonność, wyższa materiałochłonność w stosunku do przeróbki magnezytu). Metoda ta obejmuje takie procesy, jak: proces kalcynacji dolomitu, przygotowanie wsadu i redukcję magnezu (np. silikotermia). Magnez otrzymuje się tylko w krajach dysponujących tanimi źródłami energii elektrycznej. W nowoczesnych zakładach preferuje się kalcynowanie dolomitu w układzie zawieszinowo-gazowym (GSC), który to proces cechuje się niższymi kosztami eksploatacyjnymi w stosunku do innych rozwiązań technologicznych.

Wtórny źródłem magnezu jest złom (puszki aluminiowe, złom samochodowy itp.). Udział tego surowca w globalnej podaży szacuje się na około 15%. Proces przeróbki tych surowców obejmuje sortowanie złomu i wytwarzanie stopów magnezu spełniających warunki bezpośredniego zagospodarowania np. w branży samochodowej. Wtórny źródłem różnych metali są pojazdy wycofywane z eksploatacji. Ocenia się, że około 85% całkowitej masy pojazdu jest ponownie przetwarzana. Na 1000 mieszkańców przypada w kraju 502 szt. samochodów. Przewiduje się w najbliższym okresie ilość złomowanych samochodów wyniesie 500 tys. Sztuk/r. Uchodzi za pewnik, że pozyskiwanie stopów cynku i aluminium, w tym magnezu, z wtórnych surowców wpłynie na poprawę opłacalności procesu recyklingu i w zakresie ochrony środowiska [Pietrzyk-Sokulska]. Jednakże ilości pozyskiwanych metali w procesie recyklingu zależy od rodzaju i marki przerabianego samo-

chodu i stosowanych metod recyklingu. Z powyższych danych wynika, że produkcja magnezu metalicznego w Polsce jest mało prawdopodobna.

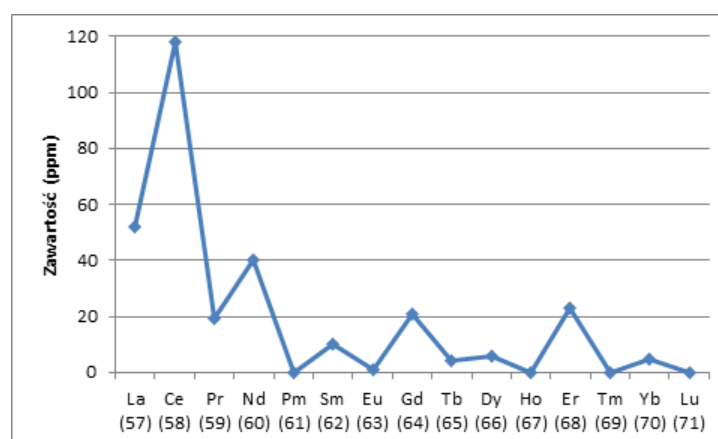
Metale ziem rzadkich

Pomimo, że znanych jest ponad 250 minerałów metali ziem rzadkich w praktyce wykorzystuje się tylko nieliczne minerały. Na ogół metale ziem rzadkich pozyskuje się z koncentratów bastnaesytu, monacytu oraz ksenotymu. W Polsce brak jest złóż tych pierwiastków o znaczeniu gospodarczym. Surowce te zazwyczaj zawierają pierwiastki radioaktywne co wymusza zachowanie odpowiednich warunków pracy. Łączne zasoby tych metali szacuje się na 88 mln ton Ln_2O_3 . Szczegółowe informacje można znaleźć w pracy [Jarosiński 2016].

Metale ziem rzadkich (MZRz) znajdują zastosowanie zarówno w technologiach tradycyjnych (metalurgia, szkło, proszki polerskie) oraz w nowoczesnych gałęziach przemysłu (katalizatory, luminofory, magnesy itp.). Rynek MZRz jest uważany za jeden z najbardziej wrażliwych na zmiany koniunktury. Prognozuje się, że do roku 2020 poziom zużycia MZRz w Polsce wyniesie około 120 Mg/r. Około 25% MZRz wytwarzana jest w postaci metali. Na ogół koncentraty wysokojakościowe z koncentratów pozyskuje się poprzez ługowanie kwaśne lub alkaliczne. Metody te omówiono między innymi w pracach [Jarosiński, Charewicz].

Z alternatywnych surowców tych metali należy wymienić fosfogipsy apatytowe, ZSEE oraz popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego. Zasadniczą zaletą fosfogipsów apatytowych i ZSEE jest brak substancji radioaktywnych. Materiały te są znacznie zróżnicowane pod względem zawartości metali ziem rzadkich (od kilkuset ppm do kilkudziesięciu procent). Szacuje się, że zawartość MZRz na składowisku byłych ZCh. Wizów wynosi 0,69%. Na składowisku tym jest zdeponowane ponad 2 mln ton fosfogipsu apatytowego zawierającego 8 tys. MZRz. Opracowano metodę pozyskiwania koncentratów MZRz obejmującą wydzielanie koncentratu i wytwarzanie spoiw. Wydaje się, że na chwilę obecną przetwarzanie fosfogipsu jest przede wszystkim zagadnieniem ekonomicznym (Kulczycka, J., 2016)

Ważnym źródłem MZRz jest ZSEE. Analizy europejskiego rynku recyklingu ZSEE wskazuje, że w roku 2012 przychody z tego tytułu stanowiły kwotę 1,3 mld USD i do 2020 mogą wzrosnąć do 1,79 mld USD. Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego poziom zbierania ZSEE do dnia 14 sierpnia 2021 powinien wynosić co najmniej 11kg na mieszkańca. Obecnie wskaźnik ten w Polsce wynosi 4 kg na mieszkańca. Według danych na rok 2013 do Polski sprowadzono ponad 486 tys. Mg sprzętu elektrycznego i elektronicznego. W Polsce przetwarzany jest ZSEE ale



Rys. 3. Rozkład lantanowców w popiele pochodzącym z Elektrowni Jaworzno

Fig. 3. The distribution of lanthanides in ash from the Jaworzno Power Plant

efektywność odzysku jest niższa niż przykładowo w Japonii czy we Włoszech [Kulczycka]. W niektórych krajowych zakładach podjęto kompleksowy odzysk metali, w tym metali ziem rzadkich. Na ogół są to metody hydrometalurgiczne. Zaletą metod odzysku MZRz z ZSEE jest otrzymywanie metali o dużej czystości. Metody odzysku są dostosowane do konkretnych układów techniczno-technologicznych. Należy zaznaczyć, że metody wydzielania tych metali i ich rozdzielania są czasochłonne i złożone. Metody odzysku metali ziem rzadkich przedstawiono między innymi w pracach [Jarosiński, Kucharski].

Wraz z nastaniem kryzysu w dostawach MZRz (2009 r) wzrosło zainteresowanie alternatywnymi surowcami MZRz do których zaliczają się popioły lotne ze spalania węgla kamiennych. Zawartość metali ziem rzadkich wynosi zazwyczaj do 2500 ppm. W rosyjskich węglach zawartość omawianych metali jest wysoka i osiąga wartość w popiołach od 800 do nawet 8500 ppm. W krajowych popiołach lotnych ze spalania węgla kamiennych kształtuje się na poziomie 300–360 ppm, rzadko 500ppm. Zawartość MZRz w popiołach krajowych jest porównywana z zawartościami w angielskich popiołach (250–500) ppm. Pomimo, że sumaryczna ilość MZRz jest niższa od dolnej arbitralnej granicy opłacalności (1000 ppm) to popioły z krajowych uznawane są za perspektywiczne źródła metali ziem rzadkich. Na rys. 3 zamieszczono zawartość lantanowców wraz z lantanem w Elektrowni.

Jaworzno, z którego wynika, że rozkład pierwiastków jest zgodny z regułą Harkinsa (pierwiastki o nieparzystej liczbie atomowej są mniej rozpowszechnione niż o parzystej liczbie atomowej). Metale lekkie ziem rzadkich można uważać za metale stosunkowo pospolite w odróżnieniu od metali ciężkich ziem rzadkich. Powiązanie wydobywania węgla z możliwością pozyskiwania koncentratów ziem rzadkich jest pomostem pomiędzy pozyskiwaniem węgla kamiennego a pozyski-

waniem surowca ziem rzadkich (poprawa w zakresie ochrony środowiska, koszty pozyskiwania koncentratów ziem rzadkich itp.). Ocenę zasobów MZRz w złożach krajowych i na świecie podano w pracy (Całus–Moszko). Koncepcje z popiołów lotnych przedstawiono w pracy [Jarosiński 2016], z których wynika, że preferuje się metody kwaśnego ługowania popiołów lotnych w celu pozyskiwania koncentratów MZRz. Według Mayfielda w USA rozważa się możliwości uruchomienia instalacji odzysku MZRz z popiołów o zdolności przerobowej kilku ton popiołu na dobę. Instalacja taka zezwoli na ostateczny dobór rozwiązań inżynierskich i otrzymanie wiarygodnych danych oceny ekonomicznej procesu.

Należy zaznaczyć, że podjęto badania w GIG nad odzyskiem MZRz z krajowych popiołów lotnych. Preferuje się kompleksowy odzysk metali z popiołów lotnych, zazwyczaj metali szlachetnych, technologia ta na ogół znajduje uzasadnienie ekonomiczne.

Podsumowanie

Analizując dane przedstawione w artykule i doniesienia literaturowe można stwierdzić, że przemysł wydobywczy jest dostawcą wysokiej jakości surowców nieenergetycznych niezbędnych dla harmonijnego i zrównoważonego rozwoju gospodarki krajów UE. Podstawowym elementem racjonalnej oszczędnej gospodarki surowcami nieenergetycznymi jest dostosowanie się nowych zasad i wymogów gospodarki o obiegu zamkniętym. Zezwala to na poprawę w zakresie pozyskiwania surowców krytycznych ze źródeł wtórnych. Prognozuje się, że w niedługiej perspektywie czasowej wykorzystanie tych źródeł pozwoli na zaspokojenie potrzeb surowcowych w krajach UE w ilości 10 do 40% zapotrzebowania łącznego. W tym celu opracowywane są zarówno koncepcje chemiczne i technologiczne pozyskiwania metali z różnych odpadów przykładowo z zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego,

złomu samochodowego itp. Wprowadzane są też nowe modele biznesowe np. w zakresie symbiozy gospodarczej, jednak bez znacznych zmian w zakresie legislacji promującej recykling surowców wtórnych, ich wdrożenie będzie długotrwałe o ile w ogóle możliwe.

W przypadku większości scharakteryzowanych w artykule metod pozyskiwania metali z różnych surowców, dominują metody elektrochemiczne. Zastosowanie koncepcji chemicznej obejmuje etap poznania fizykochemii w skali laboratoryjnej lub wielkolaboratoryjnej co pozwala na wstępną analizę kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Wnioski szczegółowe odnoszą się przede wszystkim do zastąpienia chemicznych metod strąceniowych metodami fizykochemicznymi (ekstrakcja, wymiana jonowa) bądź kombinowanymi w przypadku otrzymywania metali ziem rzadkich.

Ważnym zagadnieniem przy odzysku metali jest również kolejność ich wydzielania. Wstępna analiza technologiczna wskazuje na możliwość pozyskiwania galu, indu i germanu w Polsce. Brak danych z instalacji pilotowej uniemożliwia określenie kosztów realnych wytwarzania powyższych metali. Produkcja magnezu metalicznego w kraju w najbliższym horyzoncie czasowym jest mało prawdopodobna ze względu na wysokie koszty energii elektrycznej i brak rzetelnych danych

eksperymentalnych do oceny technologiczno-ekonomicznej procesu. Z analizy recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji wynika, że stanowią one ważne źródło odzysku metali niezbędnych dla rozwoju nowoczesnych i innowacyjnych technologii i produktów.

W warunkach krajowych preferowane powinny być metody odzysku MZRz z fosfogipsów apatytowych uwzględniających konwersję siarczanu wapnia do węglanu ze względu na zdobyte doświadczenia oraz wiarygodne dane na temat rzeczywistych kosztów produkcji. Interesującym surowcem do odzysku MZRz jest ZSEE z uwagi na stosunkowo duże zawartości Ln_2O_3 ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, \dots$) i brak substancji radioaktywnych oraz możliwość otrzymania metali o dużej czystości. Potencjalnym źródłem MZRz mogą być popioły lotne przetwarzane na drodze hydrometalurgicznej poprzedzone rzetelną analizą ekonomiczną. Jest to warunek konieczny, ponieważ metody odzysku MZRz muszą być konkurencyjne ze sposobami odzysku omawianych metali z surowców pierwotnych, jak i wtórnych. Wprowadzenie nowych modeli biznesowych promujących GOZ stwarza nadzieje iż uwarunkowania dla pozyskiwania surowców ze źródeł wtórnych będą ułatwione.

Literatura – References

1. Becker K., Szolomicki Z., Gotfryt L., Leszczyńska –Sejda K., Grzegorzczak M., Piwońska J., Pietek G., Zbadanie możliwości odzysku indu ze szlikrów miedziowych z rafinacji ołowiu [w]: Nowe technologie oraz nowe konstrukcje maszyn i urządzeń do wzbogacania i metalurgicznego przerobu surowców mineralnych, wyd. Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice 2013
2. Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2013, Państwowy Instytut Geologiczny, Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2015
3. Całus_Moszek J., Białecka B., Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce, Artykuł przeglądowy, Prace Naukowe GIG, 4, 61-71, 2012
4. Całus-Moszek J., Białecka B., Analiza możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich z węgla kamiennego i popiołów lotnych elektrowni, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 29, 67-80, 2013
5. Charewicz W., Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce, technologie, zastosowania, WNT Warszawa 1990
6. Jarośniński A., Kulczycka J., Pietrzyk-Sokulska E., Wybrane aspekty ekologiczno-technologiczne pozyskiwania galu i germanu w Polsce, w Innowacje technologiczne procesów produkcji w ochronie środowiska, Monografia pod redakcją W.M. Bajdura, J. Kulczycka, Wydział Zarządzania Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2013
7. Jarośniński A., Wybrane zagadnienia z technologii pozyskiwania metali ziem rzadkich, wyd. IG-SMiE PAN, Kraków 2016
8. Jarośniński, A. Odzysk metali z ZSEE, Ekoinnowacje w gospodarce odpadami, dodatek promocyjny do Przeglądu Komunalnego. Przegląd Komunalny, 2014. ISSN 1232-9126
9. Kucharski M., Recykling metali nieżelaznych, Wyd. AGH, Kraków 2010
10. Kul M., Topkaya, Recovery of germanium and Rother valuablemetals from zinc plant residues, Hydrometallurgy vol. 92,2008
11. Kulczycka J.; Kowalski Z.; Smol M.; Wirth. H. Evaluation of the recovery of Rare Earth Elements (REE) from phosphogypsum waste – case study of the WIZÓW Chemical Plant (Poland). JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION, 2016. ISSN 0959-6526
12. Kulczycka J. (red), Surowce kluczowe dla polskiej gospodarki, Wyd. IGSMiE PAN Kraków 2016
13. Mayfield D.B., Lewis A., Environmental review of coal cash as a resource for rare earth and strategic elements, WOCA Lexington, April 22-25, 2013
14. Moskalyk R.R., Review of germanium processing worldwide, Minerals Engineering vol. 17, 2004
15. Pietrzyk-Sokulska E., Recykling jako potencjalne źródło pozyskiwania surowców mineralnych z wybranych grup odpadów. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, 92, 141-162, 2016
16. Piwońska J., Technologie odzysku indu-przegląd literaturowy, Rudy i Metale 54,2, 76-82, 2009
17. Zhi-Hua Zhou, Precipitation of high-purity indium by method of physical-chemical purification and electrorefining, Journal of Materials Science 40, 6529-6533, 2005

Possibilities of Obtaining Certain Critical Raw Materials in Poland in the Context of Circular Economy Implementation

EU countries are poor in most mineral raw materials, which forces resource efficiency and independence from monopolies such as China, Russia, Australia, etc. It is essential for the functioning and further development of EU countries to ensure the continuity of non-energy supplies, including critical raw materials, or technologies for extracting raw materials from waste. These raw materials are characterized by a limited raw material base and considerable dispersion of minerals and a small possibility of their substitution. The European Commission has developed and, for the second time updated, the list of critical raw materials, i.e. those essential for harmonious and sustainable economic development and technological progress in all EU countries. The EC points out that all raw materials, even if they are not classified as critical raw materials, are important to the European economy because they are at the beginning of the production chain and have selected as many as 27 critical raw materials. In Poland, a list of key raw materials for the economy was prepared in 2016. In the article, taking into account first of all the technological and economic aspects, but also business one connected with implementation of circular economy, the possibility of obtaining selected critical / primary raw materials from primary and secondary sources in the national context was assessed. Critical materials such as rare earth metals, platinum, magnesium, gallium, indium and germanium have been characterized in terms of their technological usability. In addition, new organizational solutions in the area of economic symbiosis have been identified, which are increasingly being used by mining companies as a result of the concept of closed-loop recycling and wider use of waste.

Keywords: critical raw materials, circular economy, possibility of obtaining