



Andrzej JAROSIŃSKI*

Możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich w Polsce

Streszczenie: Pierwiastki ziem rzadkich zostały zaliczone do grupy 20 krytycznych surowców mineralnych dla gospodarki UE. Można spodziewać się, że popyt na surowce oraz metale ziem rzadkich będzie się zwiększał wraz z rozwojem nowych technologii i produktów *high-tech*. W przyrodzie pierwiastki ziem rzadkich występują najczęściej w postaci bastnaesytu ($(\text{Ce},\text{La})\text{FCO}_3$), monacytu ($(\text{Ce},\text{La},\text{Y})\text{PO}_4$) i ksenotymu (YPO_4). Największe zasoby tych pierwiastków występują w Chinach, USA, Australii, Indiach i Rosji. W UE występuje brak źródeł tych surowców. W Polsce potencjalnym źródłem tych metali są surowce wtórne np. fosfogipsy apatytowe, zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny. Perspektywicznym źródłem wtórnym pierwiastków ziem rzadkich wydają się być popioły lotne ze spalania węgla kamiennego. W artykule przedstawiono kryteria podziału metali ziem rzadkich oraz charakterystykę surowców pod kątem ich otrzymywania. Wypowiedziano się na temat możliwości otrzymywania metali ziem rzadkich w warunkach krajowych.

Słowa kluczowe: surowce pierwiastków ziem rzadkich, fosfogips apatytowy, popioły lotne, zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (ZSEiE), odzysk

The possibilities of the acquisition of rare-earth metals under national conditions

Abstract: Rare earth metals have been included in the group of 20 critical mineral raw materials for the EU economy. It can be expected that the demand for raw materials and rare earth metals will increase with the development of new technologies and "high-tech" products. In Poland, potential raw material of these metals are secondary materials e.g. apatite phosphogypsum and waste of electrical and electronic equipment (WEEE). In the article, criteria of rare earth metal division, characteristics of raw materials in terms of how they have been obtained are presented. In conclusion, the possibilities of obtaining rare earth metals in domestic conditions is recommended.

Keywords: raw materials of rare earth elements, apatite phosphogypsum, waste of electrical and electronic equipment (WEEE), fly ashes, recovery

* Prof. dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków;
e-mail: ajar@min-pan.krakow.pl

Wprowadzenie

W krajach UE systematycznie maleją zasoby kopalin mineralnych. Dlatego podejmuje się w nich działania mające na celu zapewnienie ciągłości dostaw surowców, pozyskiwanie nowych złóż, obniżenie materiałochłonności procesów technologicznych oraz odzysk składników użytecznych z odpadów. Aby osiągnąć ten cel należy między innymi wypracować wspólną politykę surowcową UE i uniezależnić się od monopolistycznych dostawców takich, jak np. Chiny czy Rosja. Surowce nieenergetyczne, w tym tzw. surowce krytyczne, cechują się ograniczoną bazą surowcową i znacznym rozproszeniem minerałów oraz brakiem możliwości ich substytucji. Do tych surowców zaliczane są pierwiastki ziem rzadkich (ang. *rare earth elements* – REE), które wyznaczają kierunki nowoczesnego, dynamicznego rozwoju różnych gałęzi przemysłu. Metale te i ich związki służą do produkcji między innymi magnesów stałych będących elementem dysków do komputerów, dekoderek telewizji satelitarnej, samochodowych silników hybrydowych, laserów, biodegradowalnych implantów w biomedycynie, powłok termicznych silników odrzutowych, baterii typu Ni-MH nowej generacji itp. Dlatego też gospodarka UE potrzebuje coraz to większej ilości tych surowców, a zatem przed przemysłem surowcowym stoją nowe wyzwania technologiczne i społeczne. Taką możliwość stwarza program Horyzont 2020, którego zadaniem jest wspieranie działań m.in w zakresie rozwoju nowoczesnych, innowacyjnych technologii pozyskiwania koncentratów i metali ziem rzadkich.

W artykule skoncentrowano się na ocenie możliwości otrzymywania metali ziem rzadkich w Polsce. Przedstawiono klasyfikację metali ziem rzadkich, ich występowanie na świecie i w Polsce. Zwrócono uwagę na alternatywne źródła tych pierwiastków i wypowiedziano się na temat ich zagospodarowania w warunkach krajowych.

1. Metale ziem rzadkich i ich podział

W skład metali ziem rzadkich wchodzi pierwiastki zwane lantanowcami o liczbie atomowej od 58 do 71 (Ce, Pr, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu) oraz skandowce Sc – l.a. (liczba atomowa) 21, Y – l.a. 39 i La – l.a. 57. W grupie lantanowców znajduje się także promieniotwórczy promet (l.a. 61), który w przyrodzie nie występuje ze względu na brak izotopów trwałych. Podobne właściwości chemiczne lantanowców oraz lantanu, itru i skandu wynikają ze zbliżonych promieni jonowych (tab. 1). Z tych też powodów obserwuje się silne pokrewieństwo geochemiczne tych pierwiastków współwystępujących w minerałach. Tworzenie plejady pierwiastków jest niekorzystne z technologicznego

TABELA 1. Promienie jonowe niektórych metali ziem rzadkich [pm]*

TABLE 1. The ionic radii of some rare earth metals [pm]*

Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	La
107	106	104	100	98	97	93	91	89	104	86	85	83	88	106

* Dotyczy jonów (+III)

Źródło: Emsley 1997

punktu widzenia, gdyż komplikuje w sposób istotny rozdział poszczególnych pierwiastków metali ziem rzadkich. Wyraźnie należy zaznaczyć, że szerszym pojęciem są metale ziem rzadkich niż lantanowce, a mimo to czasami w literaturze można spotkać równoważność tych pojęć.

Na ogół pierwiastki ziem rzadkich tworzą tlenki na + III stopniu utlenienia. Właściwości zasadowe tlenków słabną od lantanu do skandu i ceru do lutetu, a więc słabną one w miarę zmniejszenia promienia jonowego. Związki niektórych metali ziem rzadkich występują także na + II stopniu utlenienia [Sm (II), Eu (II) i Yb(II)]. Oprócz stopnia utlenienia + III i + II mogą one występować na + IV stopniu utlenienia – dotyczy to ceru, prazeodymu oraz terbu.

W praktyce stosuje się różnego rodzaju kryteria klasyfikacji metali ziem rzadkich, np. chemiczne, technologiczne, gospodarczo-ekonomiczne itd. Podział metali ziem rzadkich według kryterium chemicznego, wynikającego z ich wzajemnego pokrewieństwa, zamieszczono w tabeli 2.

TABELA 2. Podział pierwiastków ziem rzadkich

TABLE 2. Classification of rare earth elements

System	Podział													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	Y
1	Grupa cerowa (La-Gd)							Grupa itrowa Tb-Lu oraz Y						
2	Grupa cerowa (La-Eu)						Grupa itrowa (Gd-Lu i Y)							
3	Grupa cerowa (La-Nd)				Grupa terbowa (Sm-Dy)				Grupa itrowa (Ho-Lu i Y)					
4	LREE (Light Rare earth elements La-Sm)*					HREE (Heavy Rare earth elements (Eu-Lu oraz Y)**								

* Pierwiastki ziem rzadkich lekkie.

** Pierwiastki ziem rzadkich ciężkie.

Źródło: Charewicz 1990

Z danych podanych w tabeli 2 wynika, że wyróżnia się grupę cerową i grupę itrową, bądź grupę cerową, terbową i itrową. W literaturze anglosaskiej metale ziem rzadkich dzieli się na lekkie pierwiastki ziem rzadkich i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich. Ze względów technologicznych metale ziem rzadkich zalicza się do trzech grup:

- miszmetal (stop metali ziem rzadkich) oraz takie metale takie, jak Ce, Pr, Nd i Sm o temperaturze topnienia ≤ 1370 K, które zazwyczaj otrzymuje się na drodze elektrolizy soli stopionych,
- metale Sm, Eu, Yb i Tm – wytwarzane na drodze karbotermii lub lantanotermii,
- metale HREE za wyjątkiem Tm i Y, które wytwarza się metodami metalotermicznymi, a ich temperatura topnienia wynosi ≥ 1670 K (Charewicz 1990).

Kryterium to jest ściśle powiązane z temperaturą topnienia metalu i zezwala na dobór metody otrzymywania miszmetalów bądź innego metalu rzadkiego.

W tabeli 3 podano surowce krytyczne dla gospodarki Unii Europejskiej. Analizę oceny surowców dokonano na podstawie trzech zasadniczych kryteriów, a mianowicie:

TABELA 3. Surowce krytyczne i ich wskaźniki zastępowalności

TABLE 3. Critical raw materials and their replacement indicators

Lp.	Pierwiastek krytyczny	Wskaźnik zastępowalności
1.	Antymon	0,62
2.	Beryl	0,85
3.	Borany	0,88
4.	Chrom	0,96
5.	Kobalt	0,71
6.	Węgiel koksujący	0,68
7.	Fluoryt	0,80
8.	Gal	0,60
9.	German	0,86
10.	Ind	0,82
11.	Magnezyt	0,72
12.	Magnez	0,64
13.	Grafit naturalny	0,72
14.	Niob	0,69
15.	Fosforyty i apatyty	0,98
16.	Metale z grupy platynowców (PGE)	0,83
17.	Metale ciężkie ziem rzadkich	0,77
18.	Metale lekkie ziem rzadkich	0,67
19.	Krzem metaliczny	0,81
20.	Wolfram	0,70

Źródło: Critical Raw Materials for the UE, 2014

- gospodarczo-ekonomiczne skutki ograniczenia podaży,
- ryzyko ograniczenia podaży,
- ryzyko środowiskowe, związane z ograniczeniem możliwości produkcji wynikającym z konieczności zachowania standardów jakości środowiska.

Identyfikację i analizę zasobów kopalin w Polsce w aspekcie oceny surowców krytycznych dla gospodarki UE przedstawiono w pracy (Radwanek-Bąk 2011). Na liście tej znajdują się metale ciężkie ziem rzadkich o współczynniku zastępowalności 0,83 oraz metale lekkie ziem rzadkich o współczynniku 0,77. Dane te świadczą o tym, że większym zainteresowaniem cieszą się metale ciężkie ziem rzadkich.

Kolejne kryterium klasyfikacji metali ziem rzadkich wynika z podobnych kryteriów, a mianowicie dotyczących zapotrzebowania na metale ziem rzadkich oraz ich dostępność

na rynku. Według tych kryteriów Seredin i Dai (2012) zaproponowali podział tych metali na następujące grupy:

- REE krytyczne (duże zapotrzebowanie i trudno dostępne na rynku – Nd, Eu, Tb, Y, Er),
- REE nieuznawane za krytyczne – La, Pr, Sm, Gd,
- REE nadmiarowe – Ce, Ho, Tm, Yb, Lu – brak możliwości ich całkowitego zagospodarowania na chwilę obecną.

W Stanach Zjednoczonych do krytycznych metali ziem rzadkich zaliczone zostały: Dy, Er, Tm, Y i Sc, co zasadniczo odpowiada klasyfikacji przedstawionej powyżej. Już z przedstawionych klasyfikacji metali ziem rzadkich można wstępnie wnioskować, które z nich znajdują zastosowanie w nowoczesnych technologiach tzw. *high-tech*.

2. Surowce pierwiastków ziem rzadkich

2.1. Minerale pierwiastków ziem rzadkich

Sumaryczną średnią zawartość pierwiastków ziem rzadkich w skorupie ziemskiej szacuje się na 164 ppm (obliczenia własne na podstawie Kowalczyk i Mazanek 1989). Znanych jest ponad 250 minerałów pierwiastków ziem rzadkich, ale tylko nieliczne z nich są źródłem o znaczeniu przemysłowym. W tabeli 4 podano występowanie niektórych spośród tych minerałów w skorupie ziemskiej. Występują one w litosferze w stanie dużego rozproszenia. Zasadniczo stanowią one takie związki chemiczne, jak fluorowęglały, fosforany bądź krzemiany. Z zależności między składem chemicznym a właściwościami fizycznymi minerałów V.M. Goldschmidt wyróżnił następujące typy minerałów ziem rzadkich, a mianowicie (Kowalczyk i Mazanek 1989):

- minerały, w których podstawowym składnikiem – kationem są jony Ln^{3+} powstałe w toku krystalizacji z roztworów magmy. Do tych minerałów zalicza się między innymi bastnaesyt – $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}\dots)[(\text{CO}_3)\text{F}]$, monacyt – $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}\dots)[\text{PO}_4]$, fergusonit – $(\text{Ce}, \text{Nd}\dots)[\text{Nb}, \text{Ta}]\text{O}_4$, gadolinit – $(\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}\dots)\{\text{M}_3\} [(\text{Si}_2\text{O}_{10})\{\text{M}(\text{II}) = \text{Fe}, \text{Be}\}]$.
- minerały, w których jony dwuwartościowe takie jak Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} zostały zastąpione jonami Ln^{3+} o zbliżonych wielkościach promieni jonowych. Wśród tych minerałów znajdują się fluoryt – CaF_2 , apatyt – $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)\text{F}]$, synchisyt – $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{Nd}\dots)[(\text{CO}_3)_2\text{F}]$ itd.
- minerały, w których obecność jonów Ln^{2+} , a w szczególności Eu^{2+} , tłumaczy się izomorficzną wymianą jedno- lub dwuwartościowych jonów (np. K^+ , Sr^{2+} , Pb^{2+} i innych) przy porównywalnej wielkości promieni jonowych. Przykładem takich minerałów są niektóre odmiany strontianitu i tytanitu zawierające niewielkie ilości pierwiastków ziem rzadkich. Obecność europu i iterbu w tych minerałach jest zrozumiała, ponieważ te dwa pierwiastki łatwo tworzą jony Ln^{2+} o promieniach porównywalnych z jonami Sr^{2+} , Pb^{2+} itp.

Pomimo że pierwiastki ziem rzadkich są rozpowszechnione w przyrodzie, tylko niektóre z nich mogą być pozyskiwane w sposób ekonomicznie uzasadniony. Pierwiastki ziem

TABELA 4. Niektóre minerały pierwiastków ziem rzadkich
TABLE 4. Examples of rare earth elements minerals

Nazwa	Sumaryczny wzór	Główne składniki	Zawartość metalu w skorupie ziemskiej [ppm]	Miejsce występowania/produkcja [Mg/rok]
Skand			16	0,06
Thortejtyt	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	do 53,5% Sc_2O_3		
Kolbeckit	$\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	do 39,2% Sc_2O_3		
Bazyt	$(\text{Sc,Fe})_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$			Szwajcaria
Ittr			28	5
Ksenotym	YPO_4	54–65% ziem itrowych, około 0,1% ziem cerowych, $\geq 3\% \text{ThO}_2, \geq 3,5\% \text{U}_3\text{O}_8$		Norwegia, Szwecja, Brazylia, USA
Euksenit	$(\text{Y})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$	13–35% ziem itrowych, 2–8% ziem cerytowych, 25–35% $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_3$		Australia, USA, Kanada, Skandynawia, Madagaskar
Gadolinit	$\text{Y}_2[\text{M(II)}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}]_6$ [M(II) = Fe, Be]	35–48% ziem itrowych, 2–17% ziem cerytowych, $\geq 11,6\% \text{BeO}$, ślady Th		Skandynawia, USA
Lantan			18	8400
Monacyt	$[(\text{Ce, La, Nd...})\text{PO}_4]$	49–74% ziem cerytowych, 1–4% ziem itrowych, 5–12% ThO_2 , ślady U		Indie, Afryka Płd, Brazylia, USA, Australia, były ZSRR, Szwecja
Bastnaesyty	$[(\text{Ce, La, Nd...})\text{CO}_3\text{F}]$	65–70% ziem cerytowych, 1% ziem itrowych, Ca, Ba jako krzemiany lub siarczany		USA, Szwecja, były ZSRR, Madagaskar, Chiny
Cer			40	
Ceryt	$\text{Ce}_2[\text{M(II)}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]_6$ [M(II) = Fe, Be]	51–72% ziem cerytowych, do 7,6% ziem itrowych, ślady – Th, U, Zr		Szwecja, były ZSRR
Loparyty	$(\text{Na, Ca, Ce})(\text{Nb, Ti})\text{O}_3$	do 34% ceru		
Lantanowce*			Σ 102	

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Kowalczyk, Mazanek 1989

rzadkich występują także w wodach morskich i biosferze w bardzo małych ilościach jako drugorzędne składniki organizmów roślinnych i zwierzęcych. Rozpowszechnienie tych metali w wodach podano w opracowaniu Emsley'a (1997).

W Polsce występują minerały pierwiastków ziem rzadkich, ale zawartość ich jest niewielka i nie mają znaczenia gospodarczego. Występują one:

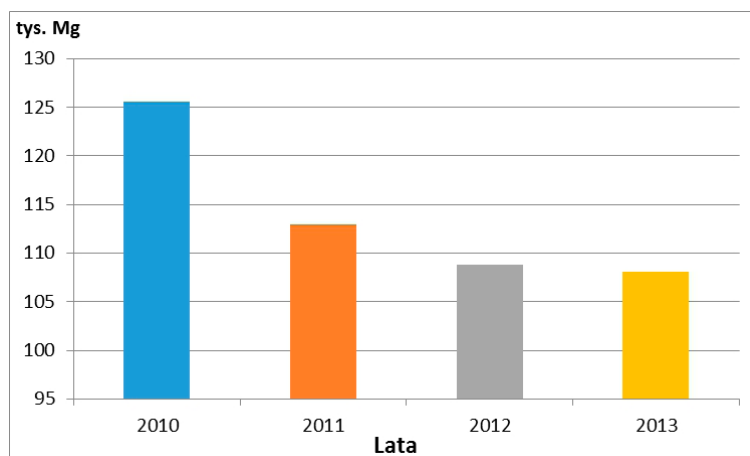
- w rejonie Szklarskiej Poręby – według Kowalczyka i Mazanka (1989) średnia zawartość tych pierwiastków wynosi 0,28% Ln_2O_3 , natomiast zasoby ocenia się na około 65 tys. Mg. Zawierają one monacyt, ksenotym, apatyt i cyrkon. Również kopaliny z rejonu Bogatyni o stosunkowo wysokiej zawartości ziem rzadkich do 1,55% Ln_2O_3 mają tylko znaczenie mineralogiczne. Potwierdzają to dane, że kopaliny metali ziem rzadkich na Dolnym Śląsku nie mają aktualnie charakteru złożowego a ocena ich perspektywiczności wymaga dalszych badań (Kulczycka i Radwanek-Bąk 2014),
- w piaskach plaż Morza Bałtyckiego,
- w rejonie Tajno w pobliżu Białegostoku – pierwiastki ziem rzadkich występują w postaci karbonatów na znacznych głębokościach (Kowalczyk i Mazanek 1989).

Ponadto występują one w krajowych fosforytach ubogich zarówno w fosfor, jak i pierwiastki ziem rzadkich.

Reasumując można stwierdzić, że występujące w Polsce minerały pierwiastków ziem rzadkich są nieprzydatne, głównie z powodu niskiej ich zawartości, co niekorzystnie wpływa na ekonomikę całego procesu pozyskiwania koncentratów ziem rzadkich. Z licznych opracowań wynika, że surowce pierwiastków ziem rzadkich zaliczane są zarówno w UE, w tym w Polsce, do surowców krytycznych (Radwanek-Bąk 2011).

2.2. Surowce pierwiastków ziem rzadkich

Zazwyczaj surowce pierwiastków ziem rzadkich otrzymuje się z następujących typów rud: bastnaesytowych (USA, Chiny), monacytowych (Chiny, USA, Australia, Brazylia, Indie Malezja, Sri Lanka i Tajlandia) oraz laterytowych. Dane dotyczące globalnych zasobów pierwiastków ziem rzadkich różnią się w sposób istotny. Przykładowo według Bilansu Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2013 (Smakowski i in. 2015), zasoby te wynoszą 88 mln ton Ln_2O_3 , natomiast według Całus-Moszek i Białeckiej (2012) około 110 mln ton. Tylko w Mongolii Wewnętrznej należącej do Chin złożo Bayan-Obo zawiera 48 mln ton Ln_2O_3 , co stanowi ponad 85 % całkowitych zasobów tych metali w Chinach. Sumaryczna zawartość pierwiastków ziem rzadkich kształtuje się tam na poziomie 5–10% Ln_2O_3 . Do zasobnych złóż rud tych metali należy także złożo Mountain Pass w USA zawierające 5–15% Ln_2O_3 . Na rysunku 1 przedstawiono światową produkcję surowców pierwiastków ziem rzadkich. Głównym producentem koncentratów bastnaesytowych są Chiny i USA, natomiast koncentratów monacytowych Indie. Podstawowym surowcem w Rosji są łoparyty. Udział Chin w pozyskiwaniu surowców pierwiastków ziem rzadkich jest dominujący na rynku światowym. Przykładowo w roku 2010 udział ten wynosił 95% światowej produkcji surowców pierwiastków ziem rzadkich, natomiast w 2013 – 88% (Smakowski i in. 2015). Należy zaznaczyć, że jedynie na etapie górniczym pozyskiwania surowców pierwiastków ziem rzadkich można w sposób wiarygodny określić wielkość produkcji REE ze względu na fragmentaryczne dane dotyczące dalszych etapów pozyskiwania metali ziem rzadkich.



Rys. 1. Światowa produkcja surowców pierwiastków ziem rzadkich
Źródło: Smakowski i in. 2015

Fig. 1. World production of rare earths elements materials

Z powyższych surowców pozyskuje się koncentraty minerałów REE zazwyczaj na drodze wzbogacania flotacyjnego, grawitacyjnego czy magnetycznego. Dobór metody lub metod jest ściśle powiązany ze składem mineralno-chemicznym, teksturą i strukturą wzbogacanego surowca. Znaczącym źródłem pierwiastków ziem rzadkich są surowce fosforonośne, głównie koncentraty apatytowe zawierające zarówno lantan i cer, jak i itr, neodym czy europ. Pozyskiwanie koncentratów tych metali jest powiązane z wytwarzaniem kwasu fosforowego z apatytów lub fosforytów. W tabeli 5 podano zawartości omawianych pierwiastków w niektórych surowcach apatytowych i fosforytach. Zazwyczaj apatyty zawierają mniejsze ilości pierwiastków promieniotwórczych (Jarosiński 2001).

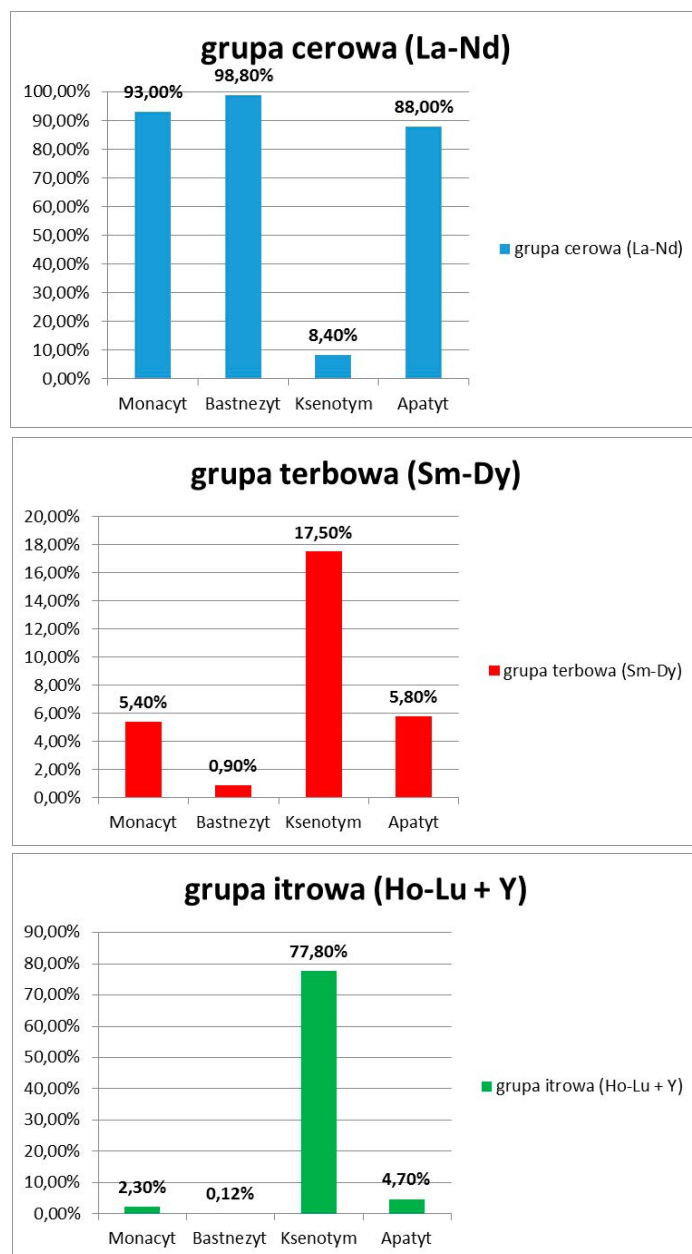
TABELA 5. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w surowcach fosforonośnych pochodzących z różnych złóż

TABLE 5. Content of rare earth elements in the phosphorus-bearing sources from different deposits

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

Źródło: Habashi 1984

Zawartości metali ziem rzadkich w niektórych surowcach zamieszczono na rysunku 2. W tabeli 6 podano zawartości pierwiastków ziem rzadkich w koncentratkach będących przedmiotem wymiany międzynarodowej.



Rys. 2. Udział metali ziem rzadkich w niektórych minerałach [%]
 Źródło: opracowanie własne na podstawie Kowalczyk i Mazanek 1989

Fig. 2. The division of rare earth metals in certain minerals [%]

TABELA 6. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w różnych koncentratkach

TABLE 6. Content of rare earth elements in different concentrates

Rodzaj koncentratu	Zawartość [% Ln ₂ O ₃]
Bastnaesytowy	60–85
Monacytowy	55–60
Bastnaesytoowo-monacytowe (gatunki)	30; 60; 70
Ksenotymu	≥ 25

Źródło: Smakowski i in. 2015

W praktyce przemysłowej pozyskuje się także koncentraty ziem rzadkich z odpadowych roztworów pouranowych.

2.3. Źródła wtórne i odpadowe pierwiastków ziem rzadkich

Coraz większe znaczenie w pozyskiwaniu metali ziem rzadkich stanowią różnego typu surowce wtórne i odpadowe, które uważane są za źródła alternatywne. Realnym lub potencjalnym źródłem ziem rzadkich są między innymi: fosfogipsy, popioły lotne ze spalania węgla kamiennego, zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (ZSEiE), zużyte katalizatory itd.

Fosfogipsy to produkt odpadowy powstający w toku wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z surowców fosforonośnych (fosforytów lub apatytów). Na ogół stosuje się metodę dwuwodnianową lub półwodnianową produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Obie metody zapewniają całkowite lub prawie całkowite przejście metali ziem rzadkich do odpadowego fosfogipsu. Szacuje się, że w Polsce powstaje 2,2–2,6 mln ton fosfogipsów w skali roku. Ze względu na zawartość fosforanów i fluorków metali ziem rzadkich itp. materiał ten nie spełnia wymagań stawianych dla gipsu budowlanego. Dlatego fosfogipsy poddawane są dodatkowej obróbce mającej na celu usuwanie zanieczyszczeń lub ich związanie w połączenia nie oddziałujące negatywnie na proces wiązania ani na wytrzymałość fosfogipsowego spoiwa gipsowego i anhydrytowego (Wirth i in. 2005). Fosfogipsy apatytowe składowane na terenie byłych ZCh „Wizów” szacunkowo zawierają średnio 0,69% Ln₂O₃. Zasoby te oszacowano na 8,28 tys. ton metali ziem rzadkich, w tym 200 ton itru i co najmniej 33 tony europu.

Warto nadmienić, że opracowano i wprowadzono do praktyki przemysłowej metody otrzymywania zarówno ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, jak i nawozów fosforowych lub tzw. nawozów kompleksowych. Metody te sprowadzają się do rozkładu surowców apatytowych lub fosforytowych kwasem azotowym. Przykładem takiego rozwiązania technologicznego jest wytwarzanie precypitatu, to jest CaHPO₄, z jednoczesnym odzyskiem pierwiastków ziem rzadkich i gipsu. Niestety technologie te stały się bardziej złożone, szczególnie skomplikowany jest proces usuwania saletry wapniowej tworzącej się w trakcie procesu. Jakość takiego produktu ubocznego nie gwarantuje jego zagospodarowania (Podbiera-Matysik i in. 2012).

W ostatnim dziesięcioleciu istotnie wzrosło zainteresowanie użytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym (ZSEiE) jako cennym źródłem różnych metali, w tym metali szlachetnych i pierwiastków ziem rzadkich (Cholewa i in. 2013). Szacuje się, że w Europie wytwarza się rocznie około 11 mln ton ZSEiE, co stanowi 22% całkowitej ilości odpadów elektroizolacji wytwarzanych w świecie. Masowa produkcja urządzeń elektrycznych i elektronicznych przyczynia się do wzrostu popytu na takie surowce mineralne, jak metale nieżelazne, metale szlachetne oraz metale ziem rzadkich. Udział metali ziem rzadkich istotnie zależy od rodzaju ZSEiE i może wynosić od kilkuset ppm do kilkudziesięciu procent. Szczególnie bogate w pierwiastki ziem rzadkich są zużyte magnesy stałe typu $Fe_{14}Nd_2B$ czy Sm_2Co_5 . W tych pierwszych zawartość neodymu wynosi około 24%. W niektórych magnesach tego typu występuje dysproz w ilości około 5%. Odzysk powyższych metali w wielu krajach stanowi cenne źródło surowców wtórnych zwanych także surowcami miejskimi. Około 70% światowej ilości ZSEiE poddawana jest recyklingowi i odzyskowi w Chinach. Jest to wynik niskich kosztów pracy, co czyni ten proces ekonomicznie uzasadnionym. Podobna sytuacja występuje w Indiach. Dlatego też w Europie jest utylizowane tylko około 13% światowej ilości ZSEiE. W ostatnich latach w Polsce odnotowano wzrost ilości zebranego ZSEiE, który w roku 2012 wynosił 3,88 kg/mieszkańca. W UE wskaźnik ten wynosił średnio 17 kg/mieszkańca UE. W pracach Cholewy i in. (2013), Witkowskiej-Kity i in. (2015) przedstawiono aspekty podaży dotyczące możliwości pozyskiwania surowców nieenergetycznych uwarunkowania prawne, rynkowe i technologiczne funkcjonowania krajowych przedsiębiorstw branży recyklingu ZSEiE. Szacuje się, że do roku 2020 w UE łączna ilość ZSEiE wyniesie 12,3 mln ton (Wojnarowska i in. 2013). Największe tempo wzrostu wśród ZSEiE wykazują zużyte urządzenia teleinformatyczne i telekomunikacyjne, przykładowo telefony komórkowe i komputery osobiste. Odpady te różnią się zarówno pod względem składu materiałowego, jak i chemicznego. W tabeli 7 podano typowy skład materiałowy zużytego sprzętu teleinformatycznego i telekomunikacyjnego (Kozłowski i in. 2013).

TABELA 7. Średni skład materiałowy sprzętu teleinformatycznego i telekomunikacyjnego

TABLE 7. The average material composition of IT and telecommunications equipment

Lp.	Materiał	Udział [%]
1.	Metale magnetyczne	34,54
2.	Metale niemagnetyczne	2,62
3.	Płytki obwodów drukowanych	8,19
4.	Polimery	22,84
5.	Ceramika, guma szkło, papier	1,89
6.	Materiały zespolone	28,26
7.	Straty demontaż, smary, pyły itp.	0,22
8.	Baterie, akumulatory	0,25
9.	Ładowarki	1,19
10	Ogółem	100

Źródło: Kozłowski i in. 2013

Zasadniczo procesy pozyskiwania metali ziem rzadkich poprzedzone są obróbką wstępną, w skład której wchodzi między innymi takie operacje, jak: demontaż ZSEiE, rozdrabnianie dożądanego składu ziarnowego, obróbka termiczna itp. Operacje dostosowane są do konkretnego rodzaju ZSEiE. Procesy zasadnicze obejmują takie procesy jednostkowe, jak: odzyskiwanie metali ziem rzadkich poprzez przeróbkę termiczną lub hydrometalurgiczną. Przykładowo proces odzysku neodymu ze złomu magnezów $Fe_{14}Nd_2B$ składa się z ekstrakcji neodymu ciekłym magnezem, rozdziału fazy ciekłej od fazy stałej i odparowania ciekłego magnezu. Uzyskany produkt zawiera ponad 96% Nd, a stopień ekstrakcji wynosi zazwyczaj powyżej 90% (Kucharski 2010). W kraju prowadzone są także badania nad odzyskiem neodymu lub samaru ze złomowanych magnezów stałych na drodze hydrometalurgicznej. W Polsce opracowano metodę odzysku itru i europu ze zużytych luminoforów (Góralczyk i Uzunow 2013; Patent 2008). Wydzielone produkty można wykorzystać w technologii otrzymywania luminoforów.

Alternatywnym surowcem odpadowym zasobnym w REE są popioły i żużle pochodzące ze spalania węgla kamiennych. W surowcach tych stwierdza się obecność nie tylko głównych składników żużlotwórczych, tj. związków glinu, żelaza, wapnia krzemu w różnych proporcjach, ale także inne związki na przykład pierwiastków ziem rzadkich, z których dominują lantan, cer, neodym i itr. Szczególnie bogate w REE są węgle kamienne pochodzące ze złóż rosyjskich i chińskich (Seredin i Dai 2012). Zasoby tych metali w krajowych złożach węgla kamiennego szacuje się na 1400 ton, a przeciętna sumaryczna zawartość REE wynosi 114 ppm (Całus-Moszek i Białecka 2013). W procesie spalania pierwiastki ziem rzadkich przechodzą do popiołów lub żużli, w których następuje ich podkoncentrowanie. Średnia zawartość REE w popiołach lotnych wynosi 400 mg/kg węgla. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w krajowych popiołach z elektrowni kształtuje się na poziomie 280 ppm, a w niektórych osiąga wartości 600 ppm, a nawet wyższe. Charakterystykę popiołów lotnych z elektrowni znajdującej się na północy Polski podano w pracy Kierczaka i Chudego (2014). W ostatnich latach podjęto badania nad możliwością pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z popiołów lotnych (np. Kashiwakura i in. 2013). Badania takie podjęto także w krajowych ośrodkach naukowych, przykładowo w Głównym Instytucie Górnictwa. Badania te mają charakter badań wstępnych i zmierzają do opracowania koncepcji chemicznej odzysku pierwiastków ziem rzadkich z popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych.

Podsumowanie

Na podstawie analizy danych literaturowych można stwierdzić, że:

- Naturalne źródła pierwiastków ziem rzadkich występują w Polsce, ale nie mają znaczenia gospodarczego.
- Krajowe zapotrzebowanie na pierwiastki ziem rzadkich i ich związków pokrywane jest importem, głównie z Chin, krajów UE i USA. Odbiorcą tych metali w postaci związków jest przede wszystkim przemysł szklarski, optyczny, elektronika, petrochemia, przemysł stalowy. Importuje się głównie cer i jego związki.
- W Polsce nadal za potencjalne źródło pierwiastków ziem rzadkich należy uważać fosfogipsy apatytowe pochodzące z hałdy byłych ZCh „Wizów”. Szacunkowo zawie-

rają one średnio 0,69 % Ln_2O_3 . Ich zasoby oszacowano na 8,28 tys. ton pierwiastków ziem rzadkich, w tym 200 ton itru i co najmniej 33 ton europu.

- Fosfogipsy pochodzące z innych krajowych hałd są mało przydatne do kompleksowej ich przeróbki.
- Cennym źródłem nie tylko pierwiastków ziem rzadkich (także metali szlachetnych) są odpady, zwłaszcza – ZSEiE. Opracowano wiele koncepcji chemicznych i technologicznych otrzymywania pierwiastków ziem rzadkich z tych odpadów, zarówno w Polsce, jak i na świecie.
- Wielorakie metody odzysku pierwiastków ziem rzadkich z powyższych surowców dostosowane są do konkretnych układów technologicznych.
- Około 70% zebranych na świecie odpadów ZSEiE jest przetwarzane w Chinach.
- Perspektywnym odpadowym źródłem pierwiastków ziem rzadkich wydają się być popioły lotne ze spalania węgla kamiennego. Obecnie opracowywane są koncepcje chemiczne odzysku pierwiastków ziem rzadkich z tych popiołów.

Praca została zrealizowana w ramach działalności statutowej IGSMiE PAN.

Literatura

- Całus-Moszek, J. i Białecka, B. 2013. Analiza możliwości pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 1, s. 67–80.
- Całus-Moszek, J. i Białecka, B. 2012. Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce, Artykuł przeglądowy. *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko* z. 4, s. 61–72.
- Charewicz, W., 1990 – Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce, technologia, zastosowania. Warszawa: WNT.
- Cholewa i in. 2013 – Cholewa, M., Jaroński, A. i Kulczycka, J. 2013. *Możliwości pozyskiwania surowców nieenergetycznych z elektroodpadów w Polsce*. Kraków: Wyd. AGH, s. 145–159.
- Emsley, J. 1997. *Chemia, przewodnik po pierwiastkach*. Warszawa: PWN.
- Góralczyk, S. i Uzunow, E. 2013. The recovery of yttrium and europium compounds from waste materials. *Archives of Environmental Protection* z. 3, s. 107–114.
- Habashi, F. 1984. *The Recovery of the lanthanides from phosphate rock*. Department of Mining and Metallurgy, Quebec City.
- Jaroński, A. 2001. Zasady kompleksowego zagospodarowania złoża wtórnego na przykładzie gospodarczego wykorzystania fosfogipsu apatytowego. *Zeszyty Naukowe Inżynieria i technologia chemiczna*, Kraków: Wyd. PK.
- Kashiwakura i in. 2013 – Kashiwakura, S., Kumagai, Y., Kubo, H. i Wagastuma, K. 2013. Dissolution of rare earth elements from coal fly ash particles in a dilute H_2SO_4 solvent. *Open Journal of Physical Chemistry* z. 3, s. 69–75.
- Kierczak, J. i Chudy, K. 2014. Mineralogical, chemical and leaching characteristics of coal combustion bottom ash from power plant located in northern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* z. 5, s. 1627–1635.
- Kowalczyk, J. i Mazanek C. 1989. *Metale ziem rzadkich i ich związki*. Warszawa: WNT.
- Kucharski, M. 2010. *Recykling metali nieżelaznych*. Kraków: Wyd. AGH.
- Kulczycka, J. i Radwanek-Bąk, B. Bezpieczeństwo podaży surowców nieenergetycznych i ich znaczenie w rozwoju gospodarki Unii Europejskiej i Polski [W:] Galwas B., Wyżnikowski B., red. 2014. *Czy kryzys światowych zasobów?* Warszawa, PAN, Komitet Prognoz „Polska 2000 Plus”.
- Kozłowski i in. 2013 – Kozłowski, J., Mikłasz, W., Lewandowski, D. i Czyżyk, H. 2013. Nowe technologie oraz nowe konstrukcje maszyn i urządzeń do wzbogacania i metalurgicznego przerobu surowców mineralnych. Analiza jakościowa i ilościowa złomu zespolonego wybranych grup i rodzajów sprzętu elektrycznego i elektronicznego występującego w Polsce. Gliwice: Wyd. Instytut Metali Nieżelaznych, s. 115–125.

- Patent pn. „Sposób utylizacji kineskopów i/lub monitorów oraz odzyskiwania związków itru i europu z luminoforów otrzymanych z usuniętej warstwy luminescencyjnej utylizowanych kineskopów i/lub monitorów”, nr P-200095, 2008.
- Podbiera-Matysik i in. 2012 – Podbiera-Matysik, K., Gorazda, K. i Wzorek, Z. 2012. Kierunki zastosowania i pozyskiwania metali ziem rzadkich. *Czasopismo Techniczne* z. 1, s. 1–11.
- Radwanek-Bąk, B. 2011. Zasoby kopalin Polski w aspekcie oceny surowców krytycznych Unii Europejskiej. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 27, z. 1, s. 5–19.
- Report on Critical Raw Materials for the UE. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. 2014.
- Seredin, V.V. i Dai, S. 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology* z. 94, s. 67–93.
- Smakowski, T. 2011. Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* z. 81, s. 59–68.
- Smakowski i in. 2015 – Smakowski, T., Galos, K. i Lewicka, E. red. 2015. *Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2013*, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Państwowy Instytut Geologiczny–Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2015.
- Witkowska-Kmita, B. red. 2015. *Surowce krytyczne i strategiczne w Polsce*, Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego, Warszawa.
- Wirth i in. 2005 – Wirth, H., Kulczycka, J., Kowalski, Z., Kijkowska, R., Jaroński, A. i Pawłowska-Kozińska, D. 2005. *Możliwości otrzymywania tlenków metali ziem rzadkich i anhydrytu z fosfogipsu apatytowego. Odzysk – technologie i możliwości*. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.
- Wojnarowska i in. 2013 – Wojnarowska, A., Baron, J., Kandfer, S. i Żukowski, W. 2013. Charakterystyka procesu spalania odpadów elektronicznych w reaktorze z pęcherzowym złożem fluidalnym. *Przemysł Chemiczny* t. 92, z. 6, s. 997–1005.