



<https://doi.org/10.32056/KOMAG/KOMEKO2021.4>

Określenie koncentracji pierwiastków ziem rzadkich w odpadach górniczych z hałd Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego

Rafał Baron – Instytut Techniki Górniczej KOMAG

Streszczenie: W rozdziale zawarto wyniki analiz laboratoryjnych, określających zasobności pierwiastków ziem rzadkich (REE) w odpadach górniczych pochodzących z hałdy znajdującej się na obszarze po byłej kopalni Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego (DZW). Badania mające na celu analizę ilościową udziału REE w analizowanym materiale, przeprowadzono metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Przedmiotem badań były odpady górnicze z zamkniętej już kopalni, wydobywającej węgle charakteryzujące się wysokim stopniem uwęglania (węgiel chudy i antracytowe typu 38-41). Analizom określającym współdział cennych pierwiastków poddano muły węglowe pobrane z różnych miejsc hałdy oraz materiał odpadowy pochodzący ze skarpy hałdy. Przeprowadzone badania miały charakter rozpoznawczy, określający perspektywę zastosowania materiału do odzysku pierwiastków ziem rzadkich.

Słowa kluczowe: pierwiastki ziem rzadkich (REE), odpady górnicze, Dolnośląskie Zagłębie Węglowe (DZW)

Determination of rare earth elements content in mine wastes from the heaps of Lower Silesian Coal Basin

Abstract: The chapter contains the results of laboratory analyses determining the content of rare earth elements (REE) in mine wastes from the heap located in the area of the former mine of the Lower Silesian Coal Basin (LSCB). The quantitative analysis of REE content in the analysed material was carried out by mass spectrometry with inductively coupled plasma ionization (ICP-MS) method. Mine wastes from a closed mine, extracting highly carbonized coals (lean coal and anthracite type 38-41) were the analyses subject. Coal mud located in various parts of the heap and the material from the heap slope were analysed. The tests had an exploratory character, determining the prospectiveness of the material for the recovery of rare earth elements.

Keywords: rare earth elements (REE), mine wastes, Lower Silesian Coal Basin

1. Wprowadzenie

Pierwiastki ziem rzadkich (REE) to grupa 17 pierwiastków: skand (Sc), itr (Y) i lantanowce – lantan (La) ÷ lutet (Lu), o kluczowym znaczeniu gospodarczym, w perspektywie rozwoju nowoczesnych technologii. Ze względu na swoje właściwości magnetyczne oraz luminescencyjne, są kluczowe w perspektywie rozwoju technologii niskoemisyjnych. Istotą problemu związanego z pozyskaniem pierwiastków ziem rzadkich jest ich rozproszenie w skorupie ziemskiej [1, 2, 3, 4]. Zgodnie z prognozami analityków rynków surowcowych, zapotrzebowanie na REE w najbliższych latach będzie w dalszym ciągu rosnąć, podwajając się do 2060 r. [5]. Polska nie posiada złóż zawierających cenne pierwiastki, wymuszając poszukiwanie alternatywnego źródła, jak węgiel kamienny, kruszywa mineralne czy zużyty sprzęt elektroniczny [6, 7, 8].

W związku z powyższym przeprowadzono analizy koncentracji pierwiastków ziem rzadkich w odpadach górniczych, które mogą stanowić nowe źródło tych cennych pierwiastków. W niniejszym rozdziale, zgodnie z opracowaną metodologią poboru, pozyskano próbki materiału, a następnie określano udział REE, przeprowadzając analizy chemiczne techniką spektrometrii plazmowej.

2. Materiał badawczy

Przedmiot badań stanowił materiał odpadowy pochodzenia górniczego, pozyskany z hałdy zlokalizowanej w okolicach Nowej Rudy, powstałej wskutek działalności nieczynnej już kopalni węgla kamiennego. Hałda w swoim składzie posiada znaczny udział węgla kamiennego, czego potwierdzeniem są liczne pożary endogeniczne [9, 10]. Węgiel kamienny, zgodnie z przeprowadzonymi badaniami - Baron R.: „Określenie zasobności oraz analiza możliwości odzysku pierwiastków ziem rzadkich z popiołów węgla kamiennego oraz odpadów elektrowniowych” (materiały niepublikowane), posiada znamiona nośnika pierwiastków ziem rzadkich. Koncentracja cennych pierwiastków w węglu kamiennym osiąga poziom do 27,2 ppm poszczególnego pierwiastka ziem rzadkich (koncentracja ceru) [11].

Instytut Techniki Górniczej KOMAG realizował już badania określające koncentrację pierwiastków ziem rzadkich m.in. w węglu kamiennym, odpadach energetycznych czy odpadach metalurgicznych [12]. W obecnych badaniach analizowano zawartość REE w odpadach górniczych.

Analizowany materiał pod kątem zawartości pierwiastków ziem rzadkich, wybrano z uwagi na:

- określony w poprzednich pracach udział pierwiastków ziem rzadkich w węglu kamiennym,
- typ węgla znajdujący się w hałdzie (typ 38-41), uzupełniający dotychczas analizowany łańcuch węglowy,
- charakter materiału, stanowiący odpady o niskiej przydatności gospodarczej [10].

Odpady górnicze, w skład których wchodzi wszelkie odpady z procesów przerobczych kopalni węgla kamiennego, pobrane zostały ręcznie 16 czerwca 2020 r. z trzech wyselekcjonowanych miejsc:

- próbka 1 – Muły znajdujące się w górnej części hałdy (rys. 1),
- próbka 2 – Muły znajdujące w najniższym położonym miejscu hałdy (rys. 2),
- próbka 3 – Materiał pobrany z pionowej skarpy, w dolnej części hałdy (rys. 3).



Rys. 1. Hałda DZW – miejsce poboru próbek z górnych warstw hałdy (opracowanie własne)



Rys. 2. Hałda DZW – miejsce poboru próbek z dolnych warstw hałdy (opracowanie własne)



Rys. 3. Hałda DZW – miejsce poboru próbek ze skarpy (opracowanie własne)

Z każdego z wytypowanych miejsc (rys. 4) pobrano po około 10 kg materiału. Umieszczony w workach materiał został przetransportowany do Instytutu Techniki Górniczej KOMAG.



Rys. 4. Hałda DZW – miejsce poboru prób (opracowanie własne)

3. Przygotowanie próbek

Pozyskane próbki 1, 2, stanowiące zawilgocone muły węglowe zostały przygotowane do badań, poprzez wysuszenie materiału w suszarce laboratoryjnej (rys. 5). Próbka 3 pochodząca ze skarpy hałdy, w związku z dużą wielkością ziaren, została poddana procesowi kruszenia w kruszarce laboratoryjnej (rys. 6). Proces kruszenia przeprowadzono w celu uzyskania ziaren do poziomu uziarnienia $< 0,5$ mm, wymaganego do przeprowadzenia analizy materiałowej, określającej udział REE w próbce. Następnie wyselekcjonowano dzielnikiem prób, trzy reprezentatywne próbki (0,5 kg każda), które zostały poddane analizie określającej koncentrację cennych pierwiastków.



Rys. 5. Suszarka laboratoryjna
(opracowanie własne)



Rys. 6. Kruszarzka laboratoryjna
(opracowanie własne)

4. Wyniki analizy laboratoryjnej pozyskanych próbek

Analizy laboratoryjne próbek charakteryzujące koncentrację pierwiastków ziem rzadkich, wykonano w Laboratorium Inżynierii Materiałowej i Środowiska ITG KOMAG.

Próbki poddano mineralizacji na sucho w mineralizatorze mikrofalowym. Otrzymany roztwór stanowił przedmiot badań określających koncentrację REE z wykorzystaniem metody spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Analizowaną próbkę, ze względu na charakterystykę przyporządkowano następujące oznaczenia: [13]

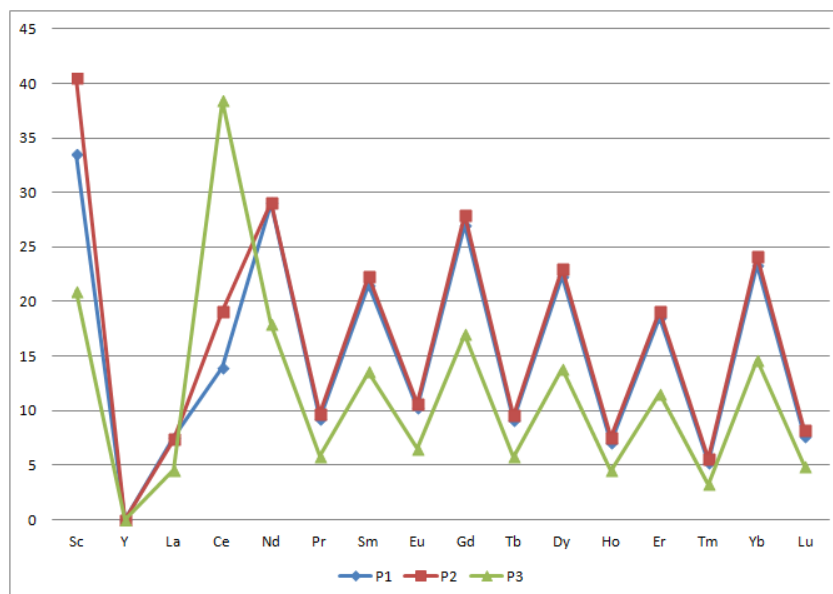
- P1 – odpad górniczy w postaci mułu węglowego (muły węglowe, kamień, ziemia).
- P2 – odpad górniczy w postaci mułu węglowego (muły węglowe, kamień, ziemia), pochodzący z najniższej położonego miejsca hałdy.
- P3 – odpad górniczy w postaci kamienia oraz bliżej nieokreślony udział węgla kamiennego.

Wyniki przeprowadzonych analiz zawartości pierwiastków ziem rzadkich zawarto w tabeli 1 oraz na wykresie liniowym (rys. 7).

Zestawienie zawartości pierwiastków ziem rzadkich w odpadach górniczych [15]

Tabela 1

Lp.	Próbka	Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm]							
		Sc	Y	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Eu
1	P1	33,49	<1	7,52	14,0	29,03	9,23	21,56	10,34
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		27,03	9,15	22,29	7,13	18,55	5,28	23,36	7,70
2	P2	40,49	<1	7,38	19,1	29,14	9,69	22,34	10,64
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		27,93	9,55	22,99	7,54	19,13	5,56	24,13	8,19
3	P3	20,96	<1	4,56	38,4	17,91	5,82	13,54	6,50
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		16,99	5,77	13,81	4,50	11,56	3,26	14,63	4,87



Rys. 7. Koncentracja poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w próbkach odpadów górniczych

Przeprowadzone analizy laboratoryjne wykazały obecność 15 pierwiastków ziem rzadkich (z wyłączeniem itru). Zawartość poszczególnych REE dla badanych próbek materiału jest zbliżony, praktycznie pokrywając się dla próbek P1 oraz P2. Krzywa koncentracji REE dla próbki ze skarpy hałdy (P3) posiada pewne odchylenia w stosunku do próbek P1 oraz P2, mianowicie dwukrotnie wyższa koncentracja ceru, czy dwukrotnie mniejsza zawartość skandiu. Największą koncentracją REE ma próbka P2, zawierająca 40,49 ppm skandiu.

Łączna koncentracja pierwiastków ziem rzadkich w analizowanych próbkach, przedstawia się następująco:

- P1 – 245,7 ppm,
- P2 – 263,8 ppm,
- P3 – 183,1 ppm.

REE w próbkach składających się w głównej mierze z mułów węglowych posiadają wyraźnie zbliżoną zawartość pierwiastków. Wyższa koncentracja REE w próbkach P1 i P2 może być wynikiem wypłukania tychże pierwiastków z przyległej skarpy, w której to intensyfikacja jest o 60-80 ppm niższa.

5. Analiza koncentracji REE w najdrobniejszej klasie ziarnowej

W oparciu o dane literaturowe z zakresu pierwiastków ziem rzadkich [14], wykazujące podwyższoną zawartość REE w klasie ziarnowej <45 μm , przeprowadzono analizę koncentracji cennych pierwiastków w tej klasie. Analiza objęła wszystkie próbki pozyskane z odpadów górniczego.

Celem wydzielenia pożądanej klasy ziarnowej przeprowadzono analizę granulometryczną sitem o oczku 2 mm (pozbywając się klasy o grubym uziarnieniu), oraz sitem o oczku 0,045 mm. Proces klasyfikacji ziarnowej w związku z drobnoziarnistą charakterystyką materiału przeprowadzono na przesiewaczu laboratoryjnym wibracyjnym na mokro (rys. 8).



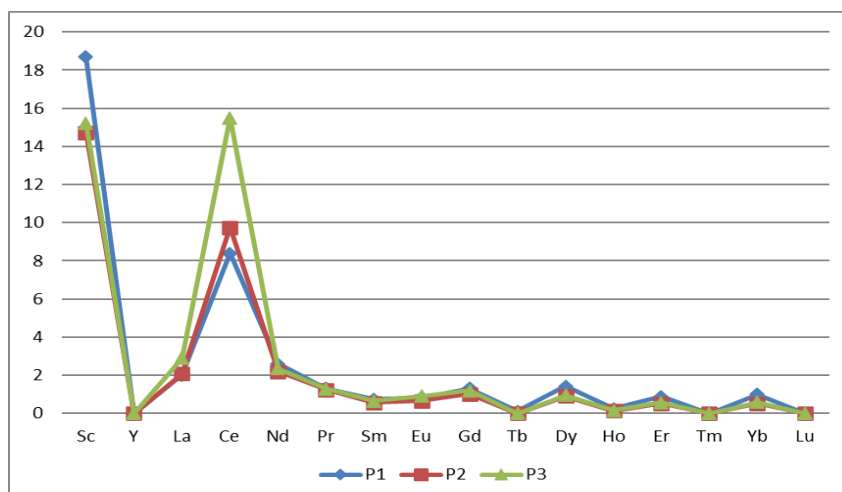
Rys. 8. Klasyfikacja ziarnowa na mokro z zastosowaniem przesiewacza wibracyjnego

Wyniki przeprowadzonych analiz zestawiono w tabeli 2, na wykresie liniowym obrazującym uzyskane wyniki oraz wykresie liniowym zestawiającym uzyskane wyniki dla prób z pełnym zakresem uziarnienia a wydzieloną klasą ziarnową (rys. 9 i 10).

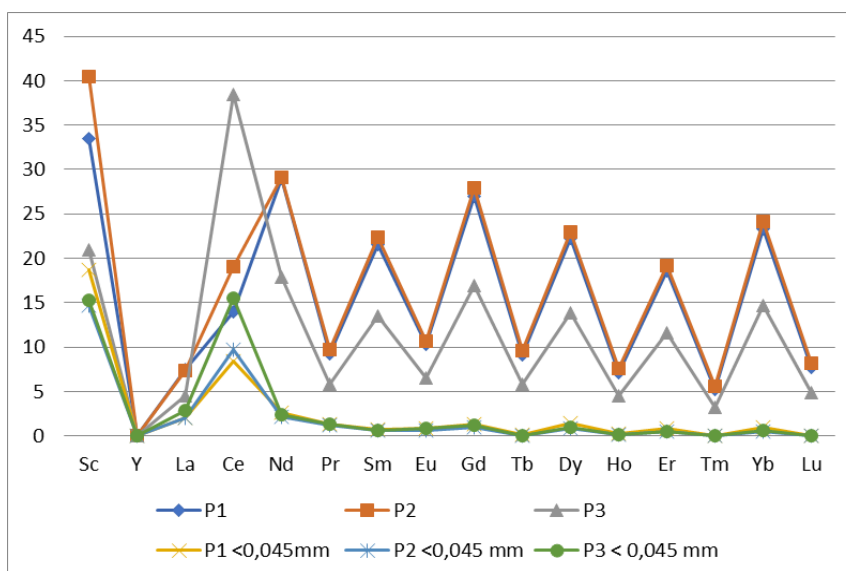
Zestawienie zawartości pierwiastków ziem rzadkich w odpadach górniczych dla klasy ziarnowej <0,045 mm [15]

Tabela 2

Lp.	Próbka	Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm]							
		Sc	Y	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Eu
1	P1	18,68	<0,1	2,00	8,39	2,60	1,31	0,75	0,82
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		1,30	0,11	1,42	0,24	0,88	<0,1	0,99	<0,1
2	P2	14,73	<0,1	2,07	9,75	2,19	1,23	0,56	0,66
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		1,02	<0,1	0,89	0,14	0,51	<0,1	0,52	<0,1
3	P3	15,23	<0,1	2,89	15,49	2,34	1,28	0,65	0,89
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		1,19	<0,1	0,94	0,15	0,55	<0,1	0,59	<0,1



Rys. 9. Koncentracja poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w próbkach zawierających odpady górnicze, w klasie ziarnowej <0,045 mm



Rys. 10. Zestawienie porównawcze koncentracji pierwiastków ziem rzadkich w odpadach górniczych dla pełnego uziarnienia i wydzielonej klasy <0,045 mm

Wbrew założeniom w wyselekcjonowanej drobnej klasie ziarnowej, nastąpił spadek zawartości poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich oraz mniejszy współdziału - 13 pierwiastków (z wyłączeniem itru, tulu i lutetu). Koncentracja oznaczonych pierwiastków w poszczególnych próbkach jest bardzo zbliżona, osiągając maksimum dla skandiu w próbce 1- 18,68 ppm.

Łączna koncentracja pierwiastków ziem rzadkich w analizowanych próbkach dla klasy ziarnowej poniżej <0,045 mm, przedstawia się następująco:

- P1 – 39,5 ppm,
- P2 – 34,3 ppm,
- P3 – 42,2 ppm.



Intensyfikacja cennych pierwiastków w najdrobniejszej klasie ziarnowej dla odpadów górniczych nie jest tak wyraźna, jak w przypadku próbek pełnym zakresie uziarnienia. W próbkach o uziarnieniu $<0,045\text{mm}$, zdecydowanie największy udział posiada skand oraz cer, stanowiąc ponad połowę ze wszystkich oznaczonych pierwiastków ziem rzadkich.

6. Podsumowanie

Zaprezentowane w rozdziale wyniki prac badawczo-rozwojowych Instytutu Techniki Górniczej KOMAG, powiększają spektrum wiedzy dotyczącej REE w kolejnej grupie materiałów.

W rozdziale zawarto wyniki analiz określających koncentrację pierwiastków ziem rzadkich dla wytypowanych odpadów górniczych. Wykazano, iż analizowany materiał odpadowy, nieposiadający zastosowania gospodarczego, co więcej będący zagrożeniem środowiskowym, posiada znamiona nośnika cennych pierwiastków. Niestety uzyskane wyniki nie spełniają aspektu finansowego (wyznaczonego zgodnie z danymi literaturowymi na poziomie min. 1000 ppm) [15], pozwalającego na ekonomicznie uzasadniony odzysk pierwiastków ziem rzadkich z odpadów górniczych z hałdy w Nowej Rudzie.

W klasie $>0,045\text{ mm}$ nastąpił znaczny spadek udziału pierwiastków ziem rzadkich, w porównaniu do próbek reprezentatywnych, o pełnym zakresie uziarnienia. Interpretując uzyskane wyniki, należy przyjąć, iż wyższą koncentrację REE posiadają klasy ziarnowe o wyższej granulacji. W związku z powyższym należy przeprowadzić analizy pełnego spektrum klas ziarnowych pozyskanych próbek, w celu wyznaczenia klasy ziarnowej o najwyższym współczynniku cennych pierwiastków. Po wykonaniu badań określających zawartość pierwiastków ziem rzadkich w poszczególnych klasach ziarnowych, koniecznym będzie przeprowadzenie analizy ekonomicznej, poddającej zasadność przemysłowej skali odzysku cennych pierwiastków z odpadów górniczych.

Literatura

1. Balaram V. „Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact”, *Geoscience Frontiers*, volume 10, issue 4, pp. 1285-1303, 2019.
2. Maksymowicz A.: Kryzys pierwiastków ziem rzadkich (REE), „Przegląd Geologiczny”, vol. 67, nr 7, 2019.
3. Case M., Fox R., Baek D., Chien W.: Extraction of Rare Earth Elements from Chloride Media with Tetrabutyl Diglycolamide in 1-Octanol Modified Carbon Dioxide, *Metals* 2019 No 9 (4), 429.
4. Kathryn M. Goodenough K. M., Wall F., Merriman D. „The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations”, *Natural Resources Research* volume 27, pp. 201–216, 2018.
5. Charalampides G., Vatalis K. I., Apostoplos B., Ploutarch-Nikolas B. „Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe”, *Procedia Economics and Finance* 24, pp. 126 – 135, 2015.
6. Całus-Moszko J., Białecka B.: Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce. „Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko” – Kwartalnik, tom 4, s. 61-72. Główny Instytut Górnictwa, Katowice, 2012.
7. Jarośniński A.: Możliwości pozyskania metali ziem rzadkich w Polsce. „Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN”, tom 92, s. 75-88. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, 2016.



8. Paulo A.: Pierwiastki ziem rzadkich pod koniec XX wieku. „Przegląd Geologiczny”, tom 47, s. 34-41. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 1999.
9. Frużyński A.: Zarys dziejów górnictwa węgla kamiennego w Polsce. Muzeum Górnictwa Węglowego w Zabrzu, Zabrze, 2012.
10. Kosmaty J.: Wałbrzyskie tereny pogórniczne po 15 latach od zakończenia eksploatacji węgla. „Górnictwo i Geologia”, tom 6, s. 131-148. Politechnika Śląska, Gliwice, 2011.
11. Baron R.: Determination of rare earth elements content in hard coal type 31.1. „Management Systems in Production Engineering” 4/2020. pp. 240 – 246.
12. Baron R.: Determination of rare earth elements in power plant wastes. „Mining Machines” 4/2020. pp. 24-30.
13. Fernandez –Turiel J.L., Llorens J.F., Lopez-Vera F.: Strategy for water analysis ICP-MS. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 2000; vol.368, pp. 601-606.
14. Cavalcante F., Belviso C., Piccarreta G., Fiore S.: Grain-Size Control on the Rare Earth Elements Distribution In the Late Diagenesis of Cretaceous Shales from the Southern Apennines (Italy). „Hindawi Publishing Corporation” - Journal of Chemistry, volume 2014.
15. Hordyńska M.: Popioły elektrowniane w procesach stabilizacji odpadów niebezpiecznych. Praca doktorska. Wydz. Inżynieria Materiałowa i Metalurgii, Politechnika Śląska, Katowice, 2003.