

Andrzej STRUGAŁA*, Dorota MAKOWSKA**, Krzysztof BYTNAR***,
Teresa ROZWADOWSKA**

Analiza zawartości wybranych pierwiastków krytycznych w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennego

STRESZCZENIE. Popioły ze spalania węgla od dawna rozpatrywane są jako potencjalne źródło szeregu pierwiastków krytycznych, czego dowodem są prowadzone badania nad odzyskiem germanu, galu oraz wanadu z popiołów powstających w przemysłowej instalacji zgazowania węgla IGCC Puertollano, a także powstała w 2011 roku w Chinach instalacja pilotowa do odzysku glinu i galu z popiołów lotnych z elektrowni węglowej. W tej sytuacji uzasadnionym jest pytanie, czy także odpady z przemysłowego wzbogacania węgla koksowego mogą stanowić potencjalne źródło wybranych pierwiastków krytycznych. W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków, tj.: galu, berylu i kobaltu w takich właśnie odpadach. Przedmiotem analizy były węgle surowe kierowane do wzbogacania, odpady z płuczek zawieszinowych z cieczą ciężką, odpady z płuczek osadzarkowych i odpady z flotowników zakładów przeróbczych sześciu kopalń węgla koksowego. Celem określenia znaczenia tych odpadów jako potencjalnego źródła analizowanych pierwiastków krytycznych wykonano porównawczą analizę zawartości galu, berylu i kobaltu w popiele ze spalania węgla z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, który to materiał jest często rozpatrywany jako potencjalne źródło pierwiastków krytycznych. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że badane odpady ze wzbogacania węgla koksowych nie mogą być traktowane jako potencjalne źródło analizowanych pierwiastków krytycznych. Zawartość galu, berylu i kobaltu w odpadach, choć jest nieco wyższa od średniej zawartości tych pierwiastków w skorupie ziemskiej, to jednak jest zdecydowanie niższa od ich zawartości w analizowanym popiele ze spalania węgla z Lubelskiego Zagłębia Węglowego.

* Dr hab. inż., prof. AGH, ** Mgr inż., *** Dr inż. – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw; osoba do korespondencji, e-mail: makowska@agh.edu.pl

SŁOWA KLUCZOWE: węgiel kamienny, wzbogacanie, pierwiastki krytyczne

Wprowadzenie

Na skutek kurczących się zasobów kopalin oraz coraz większego uzależnienia przemysłu europejskiego od dostaw z Chin, USA itp., w 2008 roku Komisja Europejska opracowała raport dotyczący surowców rzadkich (The Raw Materials Initiative... 2008). Kolejny raport grupy roboczej *Raw Materials Supply Group* europejskiej komisji *Enterprise and Industry* ogłoszono w 2010 roku (Critical Raw... 2010). W raportach tych określono sytuację surowcową Europy oraz wytypowano listę pierwiastków i surowców mineralnych niezbędnych dla dalszego rozwoju krajów europejskich. Pierwiastki te określono mianem „krytycznych”, ponieważ ich brak na rynku może stanowić poważne zagrożenie dla gospodarki Unii Europejskiej. Z tego też względu surowce te nazwano „nową ropą naftową świata”. Lista ta obejmuje m.in. następujące pierwiastki: antymon, beryl, kobalt, ind, gal, german, magnez, niob, tantal, wolfram, platynowce (platyna, pallad, iryd, rod, ruten, osm) oraz metale ziem rzadkich (itr, skand i lantanowce, a w szczególności neodym, dysproz). Pierwiastki krytyczne charakteryzują się przede wszystkim ograniczonymi zasobami i brakiem zamienników przy ich równocześnie istotnym znaczeniu dla rozwoju gospodarki światowej, w szczególności dla przemysłu elektronicznego, telekomunikacyjnego oraz motoryzacyjnego. Większość z tych pierwiastków Unia Europejska importuje praktycznie w stu procentach (np. antymon, kobalt, molibden, niob, pierwiastki ziem rzadkich, tantal). Również w przypadku pozostałych pierwiastków udział importu jest znaczący (kilkadziesiąt procent). Z tego powodu niezbędnym staje się poszukiwanie nowych źródeł wspomnianych metali. Zagadnieniu pierwiastków krytycznych w odniesieniu do krajowych zasobów mineralnych poświęcono już szereg opracowań literaturowych (Radwanek-Bąk 2011; Smakowski 2011; Minerals Yearbook... 2013).

Omawiane pierwiastki w większości nie tworzą samodzielnych złóż, lecz występują w postaci pierwiastków towarzyszących. Węgiel kamienny od dawna rozpatrywany jest jako potencjalne źródło szeregu pierwiastków krytycznych (Seredin i Finkelman 2008; Marczak 1985; Parzentny 1995; Plewa 1990; Całus-Moszek i Białecka 2013). Charakteryzuje się podwyższoną zawartością niektórych metali rzadkich w stosunku do średnich zawartości odnotowywanych dla skał osadowych (klarkowych) (Ketriss i Yudovich 2009). Na szczególną uwagę zasługuje zawartość germanu, berylu, skandu, kobaltu, wanadu, a także molibdenu, antymonu, galu i lantanowców. Aktualnie w Hiszpanii prowadzone są intensywne badania nad odzyskiem germanu, galu oraz wanadu z popiołów powstających w procesie zgazowania węgla realizowanego w przemysłowej instalacji IGCC Puertollano (Font i in. 2005; Font i in. 2007; Meawad i in. 2010). Także w Chinach powstała w 2011 roku instalacja pilotowa do odzysku glinu i galu z popiołów lotnych powstających w elektrowniach węglowych (Seredin 2012).

Węgiel będący heterogeniczną skałą osadową pochodzenia organicznego zawiera praktycznie wszystkie pierwiastki układu okresowego (Mastalerz i Drobniak 2012; Riley i n. 2012; Dai i in. 2012; Srogi 2007). Mogą one być powiązane zarówno z substancją mineralną węgla,

jak i substancją organiczną. Z frakcją organiczną związane są: Be, B, Cr, Se, V i inne. Pierwiastki śladowe, które nie tworzą własnych minerałów, mogą stanowić podstawienia diadochowe. Charakter chalkofilny wykazują m.in.: Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Fe, Mo, Sn, syderofilny – Co, Ni, Mo, Ge, Pb, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Re, Sn, Au, W, As, a powinowactwo z minerałami ilastymi wykazują V, Ba, Sc, Cr, Y, Cu, Be, Ga.

Substancja mineralna w procesach termochemicznego przetwórstwa węgla stanowi jego niekorzystny składnik. Obniża kaloryczność paliwa, powodując zwiększenie jego jednostkowego zużycia, jest źródłem szkodliwych substancji, które negatywnie wpływają na procesy spalania, pirolizy i zgazowania oraz emitowane do atmosfery w postaci pyłów i gazów stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego. Jednym ze sposobów ograniczenia negatywnego oddziaływania substancji mineralnej jest jej usunięcie na drodze wzbogacania węgla (Błaszke 2009; Dziok i in. 2013; Zajusz-Zuber i Koniecznyński 2014). Najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest: wzbogacanie grawitacyjne w cieczach ciężkich, wzbogacanie w płuczkach osadzarkowych oraz flotacja.

Górnictwo węgla kamiennego generuje łącznie 29,7 mln Mg odpadów rocznie (dane na rok 2009) (Góralczyk, red. 2011; Góralczyk i Baic 2009), czyli około 26% odpadów wytwarzanych przez sektor gospodarczy w Polsce. W kopalniach węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w 2009 roku wytworzono ponad 24 mln Mg odpadów, z czego prawie 22 mln Mg to odpady z procesu płukania i oczyszczania kopalin i około 1,5 mln Mg z flotacyjnego wzbogacania węgla. Odpady powstające podczas eksploatacji i przeróbki kopalin w 93% wykorzystywane są gospodarczo, przy czym tylko 30% z tych odpadów wykorzystywanych jest przemysłowo, natomiast reszta stanowi materiał do niwelacji terenów, robót inżynierskich itp.

W związku z powyższym należałoby się spodziewać, że odpady ze wzbogacania węgla kamiennych będą bogate w niektóre z pierwiastków śladowych, szczególnie w te, które powiązane są z substancją mineralną zewnętrzną. Prezentowana praca miała na celu ustalenie, czy odpady z przemysłowego wzbogacania węgla kamiennego mogą rzeczywiście stanowić potencjalne źródło wybranych pierwiastków krytycznych.

1. Cel i zakres badań

Celem prezentowanej pracy była wstępna ocena zawartości wybranych pierwiastków krytycznych, takich jak kobalt, gal i beryl w odpadach z procesu wzbogacania węgla koksowego z 6 różnych zakładów przeróbki mechanicznej węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. W ramach realizowanej pracy przeanalizowano łącznie 14 odpadów z przemysłowych urządzeń do wzbogacania w tym: 4 odpady z płuczek zawieszinowych z cieczą ciężką, 6 z płuczek osadzarkowych i 4 z flotowników. Dodatkowo analizie poddano węgle surowe kierowane do każdego z tych zakładów przeróbczych w celu określenia wzrostu zawartości rozpatrywanych pierwiastków w tych odpadach. Wykonano także oznaczenie zawartości w badanych próbkach popiołu oraz jego najważniejszych składników.

2. Metodyka i materiał badawczy

Próbki węgla surowych oraz odpadów pobranych z urządzeń przemysłowych wzbogacania przygotowano zgodnie z obowiązującymi normami do próbek analitycznych o uziarnieniu poniżej 0,2 mm. Oznaczenie zawartości składu podstawowego, czyli oznaczenie zawartości SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O i Mn_2O_3 oraz oznaczenie galu, berylu i kobaltu wykonano techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją płomieniową FAAS. Próbki do analizy zostały poddane mineralizacji mikrofalowej w stężonym kwasie azotowym i fluorowodorowym w celu ich rozтворzenia. Oznaczenie zawartości popiołu wykonano metodą wagową według normy PN-80/G-04512.

Do analiz wytypowano 6 koksowych węgla kamiennych z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz odpady z poszczególnych węzłów ich wzbogacania. W celach porównawczych przeprowadzono również analizę popiołu z węgla z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, wytypowanego na podstawie danych literaturowych (Plewa 1990; Marczak 1985), wskazujących na podwyższoną zawartość pierwiastków krytycznych w tamtejszych pokładach węglowych.

W celu dokonania oceny korelacji zależności pomiędzy zawartością wybranych pierwiastków krytycznych a zawartością popiołu w analizowanych próbkach, wyznaczono współczynniki determinacji regresji liniowej R^2 dla badanych zależności. Następnie przeprowadzono weryfikację ich istotności za pomocą testu F-Snedecora na poziomie ufności $\alpha = 0,05$ (Godziszewski i in. 1987).

3. Wyniki

W tabeli 1 zestawiono zawartość popiołu oraz głównych składników analizowanych próbek. Odpady ze wzbogacania charakteryzują się dużą zawartością popiołu, wahającą się w granicach 66,5–89,4%, przy średniej wartości równej 79%. Dla analizowanych kopalń zaobserwować można zależność w rozkładzie zawartości popiołu pomiędzy poszczególne węzły wzbogacania, mianowicie: największą zawartością popiołu charakteryzują się odpady z osadzarek, później odpady ze wzbogacania w cieczech ciężkich, a odpadami o najmniejszej zawartości popiołu są te wytworzone we flotownikach. Zawartość składników głównych w przeliczeniu na tlenki w większości analizowanych przypadków jest pod względem proporcji podobna. Dominującymi składnikami są SiO_2 , którego zawartość mieści się w przedziale 36,7–55,5% suchej masy, Al_2O_3 : 16,6–22,3% s.m. oraz Fe_2O_3 : 2,4–7,8% s.m. Taki skład chemiczny jest zbliżony do składu popiołów ze spalania węgla kamiennego.

Uzyskane rezultaty zawartości galu w analizowanych próbkach przedstawiono na rysunku 1. Zawartość tego pierwiastka w surowych węglach waha się w dość szerokich granicach 4,85–18,53 mg/kg s.m., natomiast w odpadach jego ilość jest relatywnie wyrównana i mieści się w zakresie 17,65–29,88 mg/kg s.m., przy czym wartość średnia dla wszystkich odpadów wynosi 23 mg/kg s.m. Największe różnice w koncentracji galu pomiędzy węglem surowym a odpadem

TABELA 1. Wyniki oznaczenia zawartości popiołu oraz głównych składników odpadów ze wzbogacania węgla

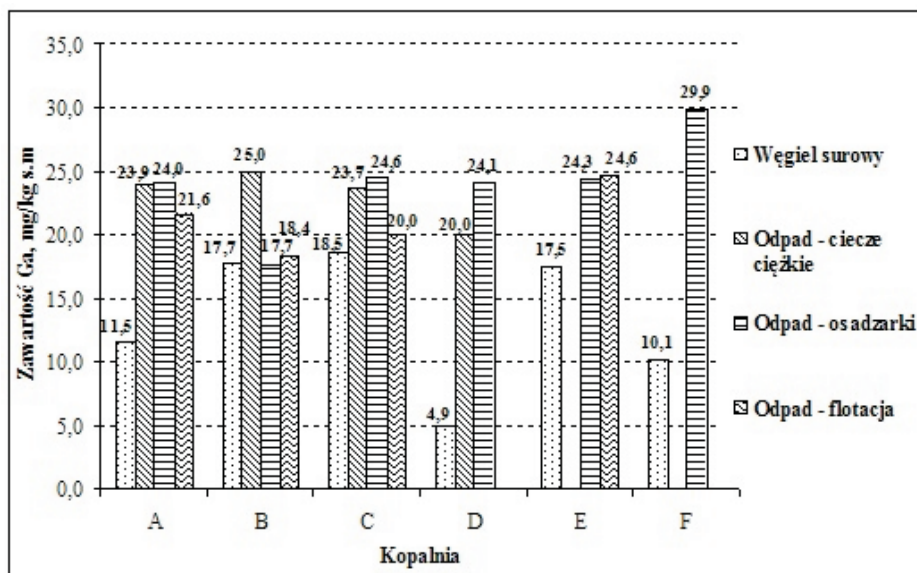
TABLE 1. Results of determination of ash content and the content of main components of waste from coal processing

Kopalnia	Materiał	Zawartość [% suchej masy]								
		Popiół A ^d	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Mn ₂ O ₃
A	Węgiel surowy	56,8	30,25	11,97	0,56	3,36	0,57	1,43	0,60	0,05
	Odpad-ciecze c.	80,1	43,74	22,31	0,53	6,21	0,91	2,90	0,46	0,11
	Odpad-osadzarki	82,2	46,18	21,73	0,64	5,56	1,07	2,29	0,49	0,06
	Odpad-flotacja	72,4	39,64	19,18	3,72	4,25	0,93	2,21	0,47	0,07
B	Węgiel surowy	52,7	29,89	13,63	0,58	3,07	0,51	1,93	0,26	0,04
	Odpad-ciecze c.	73,3	38,73	20,97	0,57	4,82	0,75	2,90	0,40	0,05
	Odpad-osadzarki	80,3	45,66	21,85	0,94	6,77	1,14	2,84	0,33	0,08
	Odpad-flotacja	66,5	36,67	16,63	2,48	3,20	0,88	2,46	0,37	0,05
C	Węgiel surowy	53,4	32,07	11,81	0,47	3,05	0,81	1,87	0,29	0,03
	Odpad-ciecze c.	79,2	45,22	19,46	0,19	3,21	0,75	2,80	0,42	0,04
	Odpad-osadzarki	80,6	46,54	16,67	0,64	4,33	0,85	2,63	0,31	0,07
	Odpad-flotacja	74,5	47,37	10,08	2,42	3,12	0,91	2,42	0,47	0,04
D	Węgiel surowy	22,2	12,14	4,39	1,23	2,09	0,62	0,63	0,12	0,04
	Odpad-ciecze c.	84,6	55,48	18,67	0,27	3,55	1,03	3,37	1,76	0,05
	Odpad-osadzarki	86,9	52,83	19,52	0,56	3,57	0,93	2,83	0,96	0,07
E	Węgiel surowy	46,0	27,70	11,92	0,47	2,76	0,69	1,37	0,27	0,04
	Odpad-osadzarki	86,9	52,40	22,08	0,20	2,53	1,26	0,60	0,62	0,06
	Odpad-flotacja	69,4	43,62	18,36	0,92	2,58	0,82	0,74	0,54	0,03
F	Węgiel surowy	36,9	21,46	8,71	0,35	1,23	0,54	1,19	0,22	0,01
	Odpad-osadzarki	89,4	52,53	21,51	0,31	2,38	0,88	3,16	0,47	0,04
Popiół z węgla LZW		—	32,2	31,6	4,8	8,4	0,4	0,3	0,6	—

widać na przykładzie wzbogacania flotacyjnego w Kopalni D i F. W takim stężeniu jak w większości badanych odpadów, gal występuje w niektórych rudach cynku (0,002%) i boksytach (0,005%) (Bolewski i in. 1991).

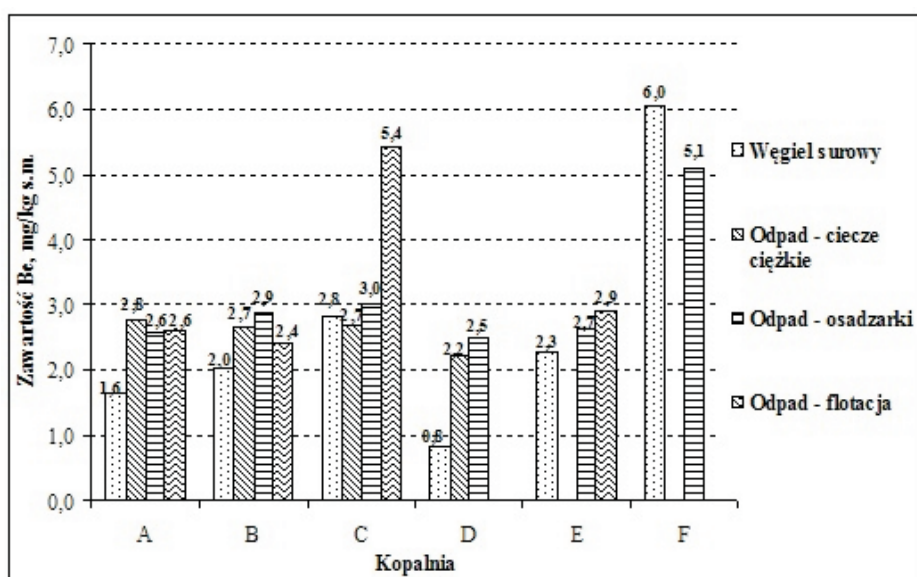
Koncentracje berylu w badanych próbkach zaprezentowano na rysunku 2. Badane węgle surowe charakteryzują się zróżnicowaną zawartością tego pierwiastka. Największą jego koncentrację (na poziomie 5–6 mg/kg s.m.) zanotowano dla węgla z Kopalni F, dla odpadu z jego wzbogacania w osadzarkach oraz odpadu z flotacji węgla z Kopalni C.

Rezultaty badań zawartości kobaltu w analizowanych próbkach przedstawiono na rysunku 3. Koncentracja kobaltu w odpadach mieściła się w przedziale 10,06–19,21 mg/kg s.m.



Rys. 1. Zawartość galu w węglach surowych oraz odpadach z procesu ich wzbogacania

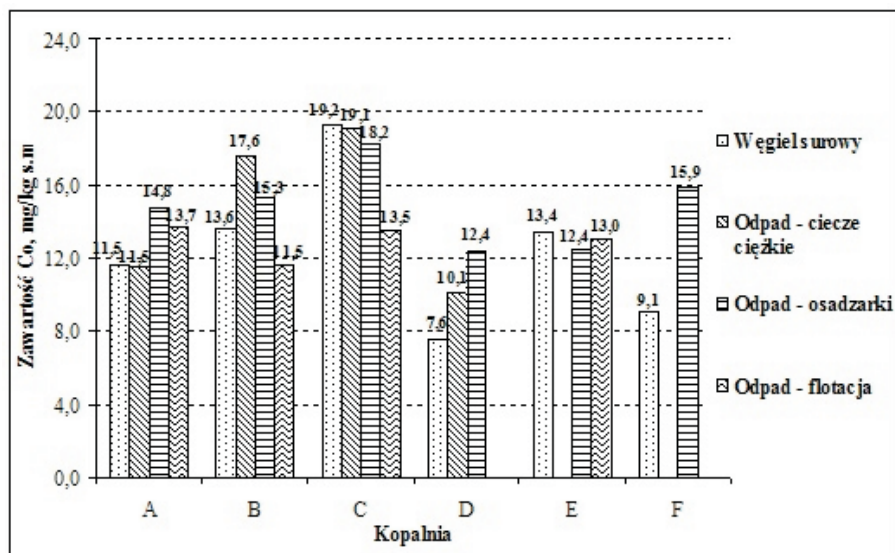
Fig. 1. Concentration of gallium in raw coal and waste from its cleaning process



Rys. 2. Zawartość berylu w węglach surowych oraz odpadach z procesu ich wzbogacania

Fig. 2. Concentration of beryllium in raw coal and waste from its cleaning process

Zarówno w przypadku Co, Be, jak i Ga nie odnotowano prawidłowości w zakresie dystrybucji badanych pierwiastków w odpadach z poszczególnych węzłów wzbogacania.



Rys. 3. Zawartość kobaltu w węglach surowych oraz odpadach z procesu ich wzbogacania

Fig. 3. Concentration of cobalt in raw coal and waste from its cleaning process

W celu sprawdzenia zależności pomiędzy zawartością popiołu a koncentracją galu, berylu oraz kobaltu przeprowadzono ocenę statystyczną istotności współczynnika korelacji liniowej dla tych zależności, wykorzystując test F-Snedecora.

W przypadku zależności zawartości galu od zawartości popiołu w analizowanych próbkach stwierdzono występowanie liniowej zależności pomiędzy tymi wielkościami (rys. 4). Obliczona wartość testu F wyniosła 53,7 i przekroczyła wartość krytyczną testu $F_{kr} = 4,41$, co wskazuje na istotność rozpatrywanej korelacji. Natomiast w przypadku zależności zawartości berylu (rys. 5) i kobaltu (rys. 6) od zawartości popiołu nie stwierdzono istotnej korelacji liniowej między tymi wielkościami.

Kolejnym etapem pracy było wyznaczenie współczynnika wzbogacenia (Gałuszka 2014) (bez uwzględnienia pierwiastka odniesienia) badanych odpadów względem klarka, czyli średniej zawartości pierwiastka w skorupie ziemskiej lub danym typie skały dla analizowanych pierwiastków krytycznych zgodnie ze wzorem (1):

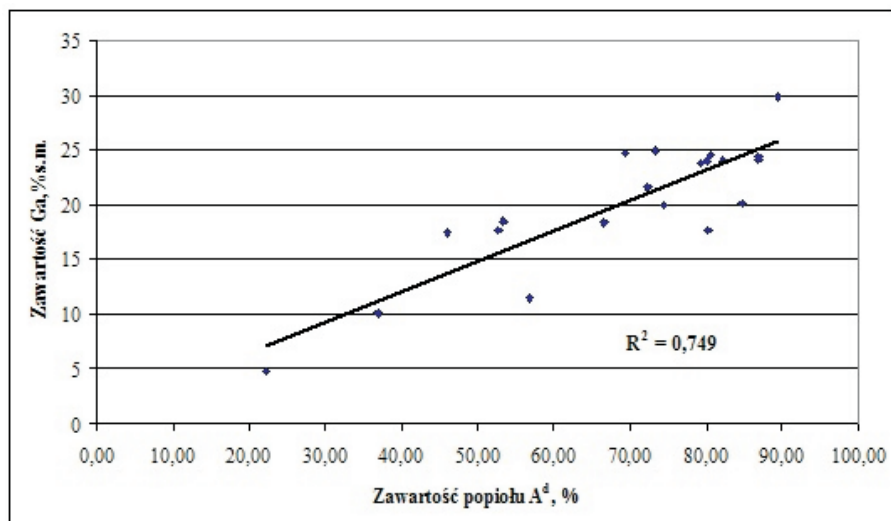
$$EF = \frac{A_e}{A_c} \quad (1)$$

gdzie: EF – współczynnik wzbogacenia (Enrichment Factor) [–],

A_e – stężenie pierwiastka w próbce [mg/kg],

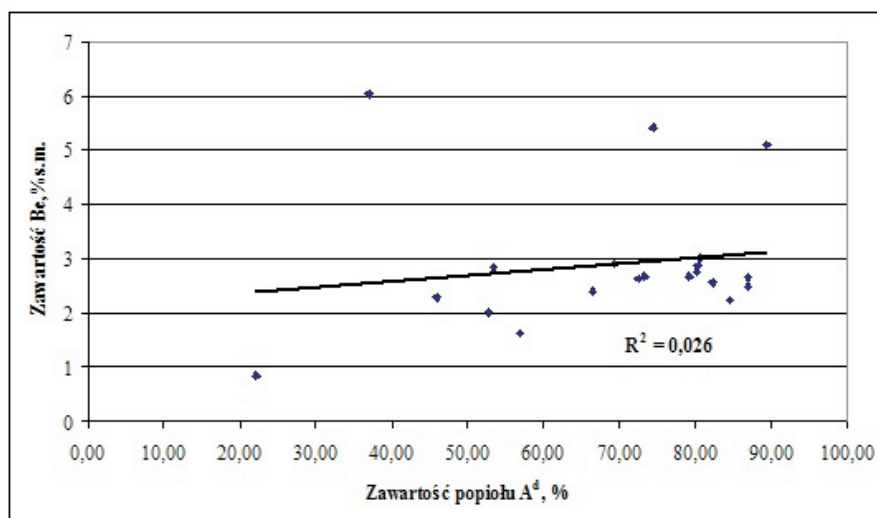
A_c – wartość klarka oznaczanego pierwiastka [mg/kg].

W celu oceny uzyskanych zawartości analizowanych pierwiastków krytycznych porównano je z danymi literaturowymi, a także oznaczoną koncentracją tych pierwiastków w popiele z węgla pochodzącego z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, dla którego wyznaczono również



Rys. 4. Zależność zawartości galu od zawartości popiołu w badanych próbkach (korelacja liniowa istotna)

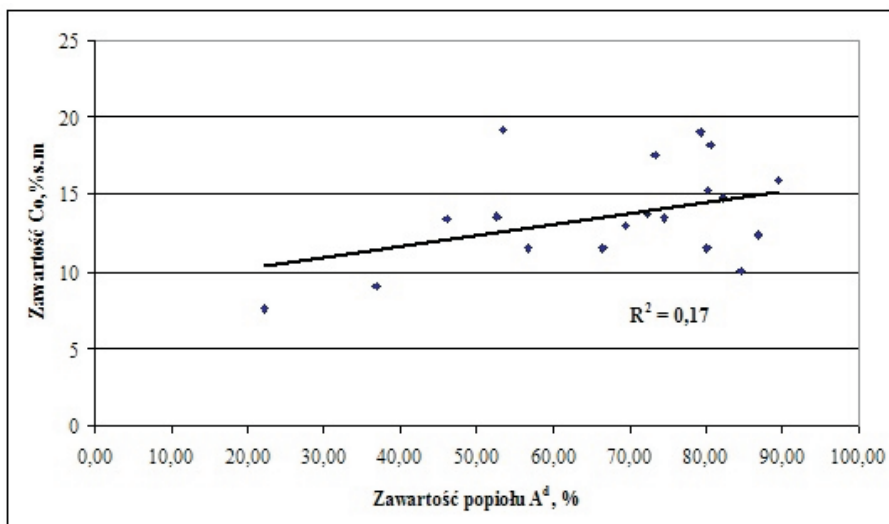
Fig. 4. Dependence of gallium content on ash content of the examined samples (significant linear correlation)



Rys. 5. Zależność zawartości berylu od zawartości popiołu w badanych próbkach (korelacja liniowa nieistotna)

Fig. 5. Dependence of beryllium content on ash content of the examined samples (insignificant linear correlation)

współczynnik EF. Rezultaty tych obliczeń oraz dane literaturowe (Ketris i Yudovich 2009) dotyczące średniego występowania wybranych pierwiastków krytycznych w węglach kamiennych, popiołach z węgla kamiennych oraz skałach osadowych przedstawiono w tabeli 2. W tabeli tej zamieszczono także wskaźnik CAI (*coal affinity index*). Określa on stosunek średniej zawartości danego pierwiastka w popiołach z węgla kamiennych i brunatnych do jego średniej koncentracji w skałach osadowych.



Rys. 6. Zależność zawartości kobaltu od zawartości popiołu w badanych próbkach (korelacja liniowa nieistotna)

Fig. 6. Dependence of cobalt content on ash content of the examined samples (insignificant linear correlation)

TABELA 2. Porównanie średniej zawartości Be, Co, Ga w badanych próbkach z danymi literaturowymi (Ketris i Yudovich 2009) oraz wskaźników charakteryzujących ich występowanie

TABLE 2. Comparison of the average content of Be, Co, Ga in the examined samples with existing data (Ketris, Yudovich 2009) and indices characterizing their occurrence

Pierwiastek	Średnia zawartość pierwiastka [mg/kg]						Wskaźnik			
	węgle kamiennie*	popioły z węgla kamiennych*	skały osadowe KLARK*	badane węgle**	badane odpady**	popiół z węgla LZW**	CAI*	EF dla badanych węgla**	EF dla odpadów**	EF dla popiołu LZW**
Be	2,0±0,1	12±1	1,9	2,6±1,8	3,0±1,0	77,2	4,9	1,4	1,6	40,6
Co	6,0±0,2	37±2	14	12,4±4,1	14,2±2,7	163,2	2,3	0,9	1,0	11,7
Ga	6,0±0,2	36±1	12	13,3±5,5	23,0±3,2	85,5	2,8	1,1	1,9	7,1

* Dane literaturowe.

** Wyniki własne.

Z danych zawartych w tabeli 2 wynika, że średnia zawartość berylu i kobaltu w badanych odpadach ze wzbogacania jest niewiele wyższa od ich zawartości w analizowanych węglach surowych, które z kolei charakteryzują się zbliżoną koncentracją Be, Co i Ga do skał osadowych. Zawartość galu w odpadach jest prawie dwa razy większa niż w węglach surowych, co widać wyraźnie porównując współczynniki wzbogacenia EF. Odpowiednikiem współczynnika EF dla globalnej populacji popiołów z węgla jest wskaźnik CAI. Porównując wartości CAI i EF wybranych pierwiastków dla badanych odpadów, można zaobserwować nawet ponad trzykrotną różnicę ich wartości (na korzyść popiołów) w przypadku berylu i ponad dwukrotną dla

kobaltu. Takie wartości rozpatrywanych wskaźników świadczą o małej użyteczności rozpatrywanych odpadów ze wzbogacania węgla jako źródła rozpatrywanych pierwiastków. Natomiast wysokie wartości wskaźnika EF dla analizowanych pierwiastków w przypadku popiołu ze spalania węgla z LZW (dla berylu wartość EF przekracza 40) potwierdzają znaczenie tego odpadu jako potencjalnego źródła wspomnianych pierwiastków.

Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych rezultatów analiz zawartości wybranych pierwiastków krytycznych, tj. galu, berylu i kobaltu w próbkach węgla surowych, odpadach z procesu ich wzbogacania oraz popiołu z węgla z Lubelskiego Zagłębia Węglowego, sformułowano następujące wnioski:

- ✧ średnia koncentracja analizowanych pierwiastków w próbkach odpadów jest stosunkowo niska i wynosi: 23,0 mg galu/kg s.m., 3,0 mg berylu/kg s.m. i 14,2 mg kobaltu/kg s.m.,
- ✧ dla analizowanych próbek istnieje istotna korelacja liniowa pomiędzy koncentracją galu a zawartością popiołu,
- ✧ średnia zawartość berylu i kobaltu w badanych odpadach nie różni się znacząco od ich koncentracji w węglach surowych, natomiast zawartość galu jest w odpadach prawie dwukrotnie większa,
- ✧ współczynniki wzbogacenia EF analizowanych pierwiastków w odpadach są niższe od wskaźników CAI, co świadczy o małej użyteczności rozpatrywanych odpadów jako potencjalnego źródła rozpatrywanych pierwiastków,
- ✧ wartości współczynników wzbogacenia EF popiołu z węgla z LZW dla wszystkich analizowanych pierwiastków są zdecydowanie wyższe zarówno od współczynników dla badanych odpadów, jak i od średniej wartości wskaźnika CAI dla popiołów węglowych; potwierdza to znaczenie tego popiołu jako potencjalnego źródła rozpatrywanych pierwiastków.

Praca została zrealizowana w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.210.213.

Literatura

- [1] BLASCHKE, W. 2009. *Przeróbka węgla kamiennego – wzbogacanie grawitacyjne*. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków.
- [2] BOLEWSKI i in. 1991 – BOLEWSKI, A., BUDKIEWICZ, M. i WYSZOMIRSKI, P. 1991. *Surowce ceramiczne*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- [3] CAŁUS-MOSZKO, J. i BIAŁECKA, B. 2013. Analiza możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 1, s. 67–80.

- [4] Critical Raw... 2010 – Critical Raw Materials for The EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, Raw Materials Supply Group, Brussels, June 2010.
- [5] DAI i in. 2012 – DAI, S., REN, D., CHOU, C-L., FINKELMAN, R.B., SEREDIN, V.V. i ZHOU, Y. 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization, *International Journal of Coal Geology*, vol. 94, s. 3–21.
- [6] DZIOK i in. 2013 – DZIOK, T., STRUGAŁA, A. i ROZWADOWSKI, A. 2013. Badanie zawartości rtęci w węglu – uwagi dotyczące sposobu prezentowania wyników. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3, s. 273–285.
- [7] FONT i in. 2005 – FONT, O., QUEREL X., LOPEZ-SOLER, A., CHIMENOS, J.M., FEMANDEZ, A.I., BURGOS F. i PENA, G. 2005. Ge extraction from gasification fly ash. *Fuel* vol. 84, s. 1384–1392.
- [8] FONT i in. 2007 – FONT, O., QUEROL, X., JUAN, R., CASADO, R., RUIZ, C.R., LOPEZ-SOLER A., COCA, P. i PENA, F.G. 2007. Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. *Journal of Hazardous Materials A*, vol. 139, s. 413–423.
- [9] GAŁUSZKA, A. 2014. Geochemiczne metody oceny wpływu antropogenicznego na środowisko. Materiały dydaktyczne, Instytut Chemii Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy w Kielcach, Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska, (http://www.ujk.edu.pl/ichem/z_och_sr/presentation/11.%20Geochemiczne%20metody%20oceny%20wpływu%20antropogenicznego%20na%20Srodowisko.pdf – odczytano: 12.07.2014).
- [10] GODZISZEWSKI i in. 1987 – GODZISZEWSKI, J., MANI, R. i PAMPUCH, R. 1987. Zasady planowania doświadczeń i opracowywania wyników pomiarów. Wyd. II, *Spryt uczelniany* nr 1093, Wydawnictwo AGH, Kraków.
- [11] GÓRALCZYK, S. i BAIC, I. 2009. Odpady z górnictwa węgla kamiennego i możliwości ich gospodarczego wykorzystania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 12, z. 2/2, s. 145–157.
- [12] GÓRALCZYK, S. red. 2011. *Gospodarka surowcami odpadowymi z węgla kamiennego*. Pod red. Góralczyk S., Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego, Warszawa.
- [13] KETRIS, M.P. i YUDOVICH, Ya.E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* vol. 78, p. 135–148.
- [14] MARCZAK, M. 1985. *Geneza i prawidłowości występowania pierwiastków śladowych w węglach złoża Chelm w Lubelskim Zagłębiu Węglowym*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- [15] MASTALERZ, M. i DROBNIAK, A. 2012. Gallium and germanium in selected Indiana coals. *International Journal of Coal Geology* vol. 94, s. 302–313.
- [16] MEAWAD i in. 2010 – MEAWAD, A.S., BOJINOVA, D. i PELOVSKI, Y.G. 2010. An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes. *Waste Management* vol. 30, s. 2548–2559.
- [17] Minerals Yearbook... 2013 – *Minerals Yearbook of Poland 2012* – Praca pod red. T. Smakowskiego, R. Neya i K. Galosa. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi PAN, Kraków.
- [18] PARZENTNY, H.R. 1995. *Wpływ nieorganicznej substancji mineralnej na zawartość niektórych pierwiastków śladowych w węglu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- [19] PLEWA, M. 1990. Pierwiastki śladowe w węglu Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *II Seminarium „Metodyka rozpoznawania i dokumentowania złóż kopalin stałych”*, Karpacz, 19–21 wrzesień, Materiały Wydawnictwo AGH, Kraków.
- [20] RADWANIEK-BAK, 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.

- [21] RILEY i in. 2012 – RILEY, K.W., FRENCH, D.H., FARRELL, O.P., WOOD R.A. i HUGGINS, F.E. 2012. Modes of occurrence of trace and minor elements in some Australian coals. *International Journal of Coal Geology* vol. 94, s. 214–224.
- [22] SEREDIN, V.V. i FINKELMAN, R.B. 2008. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology* vol. 76, s. 253–289.
- [23] SEREDIN, V.V. 2012. From coal science to metal production and environmental protection: A new story of success. *International Journal of Coal Geology* vol. 90–91, s. 1–3.
- [24] SMAKOWSKI, T.J. 2011. Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 81, s. 59–68.
- [25] SROGI, K. 2007. Pierwiastki śladowe w węglu. *Wiadomości Górnicze* nr 2, s. 87–95.
- [26] The Raw Materials Initiative ... 2008 – The Raw Materials Initiative – Meeting our critical needs for growth and jobs in Europe, Commission of The European Communities, Brussels.
- [27] ZAJUSZ-ZUBER, E. i KONIECZYŃSKI, J. 2014. Coal cleaning versus the reduction of Mercury and other trace elements' emissions from coal combustion processes. *Archives of Environmental Protection* vol. 40, no. 1, s. 115–127.

Andrzej STRUGAŁA, Dorota MAKOWSKA, Krzysztof BYTNAR, Teresa ROZWADOWSKA

Analysis of the contents of selected critical elements in waste from the hard coal cleaning process

Abstract

Coal ashes have long been regarded as a potential source of a number of critical elements. This is evidenced by studies of the recovery of germanium, gallium, and vanadium from ashes formed at an industrial plant for coal gasification, IGCC Puertollano, and a pilot plant built in 2011 in China for the recovery of aluminum and gallium from fly ashes emitted by a coal-fired power plant. Given this situation, it is justifiable to consider whether or not waste from the industrial cleaning of coking coal can also constitute a potential source of certain critical elements. This paper presents the results of examinations of the contents of selected elements – i.e. gallium, beryllium, and cobalt – in this kind of waste. The analysis focused on raw coals intended for cleaning, waste from scrubbers with heavy liquid, waste from sedimentation scrubbers, and waste from flotation at the cleaning plants of six coking coal mines. In order to determine the significance of the waste as a potential source of the analysed critical elements, a comparative analysis was conducted of the content of gallium, beryllium, and cobalt in ash from the combustion of coal from the Lublin Coal Basin. This ash is often regarded as a potential source of critical elements. The results of the conducted analyses indicate that the examined waste from the cleaning of coking coals cannot be treated as a potential source of these critical elements. The content of these elements in waste, though slightly higher than their average content in the lithosphere, is significantly lower than their content in the analysed ash from the combustion of coal from the Lublin Coal Basin.

KEY WORDS: hard coal, coal cleaning process, critical elements