

Magdalena WDOWNIN*, Wojciech FRANUS**

Analiza popiołów lotnych pod kątem uzyskania z nich pierwiastków ziem rzadkich

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono wyniki badań popiołów lotnych otrzymywanych ze spalania węgla kamiennego (Próbka 1) i brunatnego (Próbka 2) w aspekcie pozyskiwania z nich pierwiastków ziem rzadkich (REE). Na wybranych próbkach przeprowadzono analizy XRD i SEM-EDS celem określenia ich składu mineralnego oraz chemiczne, które pozwoliły określić ilość pierwiastków głównych, śladowych oraz pierwiastków ziem rzadkich. Badane popioły w składzie mineralnym posiadają głównie szkliwo glinokrzemianowe, kwarc oraz w przypadku Próbki 1: mullit, magnetyt i hematyt, natomiast w Próbce 2 stwierdzono: wapno, kalcyt, anhydryt, pla- gioklasy. Analizując ilość pierwiastków ziem rzadkich oba badane popioły zawierają w sobie stosunkowo wysokie ich ilości (rzędu 450 ppm). Większe zawartości REE posiada popiół z węgla brunatnego. Spośród badanych pierwiastków ziem rzadkich największe ilości zanotowano dla ceru (110 ppm – Próbka 1, 142 ppm Próbka 2), lantanu (55 ppm – Próbka 1, 76 ppm – Próbka 2), neodymu (49 ppm – Próbka 1, 69 ppm – Próbka 2) i itru (47 ppm Próbka 1, 63 ppm – Próbka 2). Zawartości pierwiastków ziem rzadkich w badanych popiołach lotnych są zbliżone do wyników uzyskanych przez innych autorów dla tego typu popiołów, dlatego też mogą one stanowić potencjalne źródło pozyskiwania z nich REE.

SŁOWA KLUCZOWE: REE, popiół lotny, pierwiastki śladowe

* Dr inż. – Zakład Geotechnologii, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, e-mail: wdowin@min-pan.krakow.pl.

** Dr hab. inż. – Katedra Geotechniki, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, Lublin, e-mail: w.franus@pollub.pl.

Wprowadzenie

Ostatnie raporty na temat produkcji popiołu lotnego z węgla kamiennego (CFA – *Coal Fly Ash*) donoszą, że jego produkcja wynosi 750 milionów Mg na rok, przy czym zaledwie jego 25% jest utylizowane, reszta natomiast deponowana na hałdach, co jest kosztowne i uciążliwe dla środowiska i ludzi (Franus i Wdowin 2011; Blissett i Rowson 2012; Franus 2012, Wdowin i in. 2014).

W zależności od rodzaju popiołu lotnego, materiał ten zawiera różnego rodzaju pierwiastki śladowe, jak również pierwiastki ziem rzadkich. Niektóre z nich są uznawane za niebezpieczne dla organizmów żywych (Xu i in. 2003), między innymi As, B, Cd, F, Cr⁺⁶, Hg, Pb i Se (Kashiwakura i in. 2013)

Pierwiastki ziem rzadkich (*Rare Earth Elements* – REE) stanowią grupę 15 lantanowców oraz dodatkowo skand i itr. Prognozy przewidują, że zużycie pierwiastków ziem rzadkich wzrośnie w ciągu następnej dekady i będą one wykorzystywane w wielu obszarach czystych technologii (Seredin i in. 2013). Dlatego też, w celu dalszego stosowania ich w tych obszarach w Europie, powinny być rozważane alternatywne źródła ich pozyskiwania (Blissett i in. 2014).

Uważa się, że popioły lotne z węgla (CFA) zawierają około 445 ppm REE na średnią skalę światową (Ketris i Yudovich 2009), z których najbardziej istotne w różnych technologiach są: lantan (drugi pierwiastek ziem rzadkich pod względem ilości występowania, jego ilość w środowisku jest większa niż srebra czy ołowiu; obecnie stosowany w pojazdach hybrydowych), europ (pierwotnie był używany do produkcji czerwonego fosforu do ekranów telewizorów (CRT), które znacznie poprawiały kolor w porównaniu do poprzedniego ekranu; obecnie stosowane do wytwarzania światła energooszczędnego LED), erb (stosowany do barwienia szkła na odcień różowawy, ale również do budowy laserów stosowanych w medycynie, na przykład w operacjach skóry i w stomatologii), neodym (stosowany do wytwarzania silnego pola magnetycznego) (Całus-Moszko i Białecka 2013). Dotychczas popioły lotne rozważane były jako materiał stosowany w budownictwie oraz produkt do syntezy zeolitów (Wdowin i in. 2014), natomiast rozważanie popiołów lotnych pod kątem uzyskania z nich pierwiastków ziem rzadkich jest kierunkiem dopiero się rozwijającym.

Celem artykułu była analiza zawartości pierwiastków ziem rzadkich w popiołach lotnych wytwarzanych z węgla kamiennego i brunatnego dwóch elektrowni polskich.

1. Materiał badawczy

Analizę możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich przeprowadzono na dwóch próbkach popiołu lotnego pochodzącego ze spalania konwencjonalnego węgla kamiennego (Próbka 1) i brunatnego (Próbka 2) dwóch elektrowni znajdujących się na terenie Polski.

2. Metodyka

Dla każdej z próbek przeprowadzone zostały analizy mineralogiczne (SEM-EDS, XRD) oraz określony został ich skład chemiczny.

Skład mineralny badanych popiołów określono metodą proszkową dyfrakcyjną (XRD) za pomocą dyfraktometru Philips X'pert APD PANalytical z goniometrem PW 3020, lampą Cu oraz grafitowym monochromatorem. Analizy przeprowadzono w zakresie kątowym od 5 do $65^{\circ}2\theta$. Dane dyfrakcyjne zostały przetworzone przy użyciu oprogramowania Philips X'Pert. Poszczególne fazy mineralne zostały zidentyfikowane na podstawie bazy danych PCPDFWIN ver. 1.30 sformalizowanej przez JCPDS-ICDD.

Morfologia ziaren oraz analizy chemiczne w mikroobszarze przeprowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego FEI Quanta 250 FEG SEM wyposażonego w przystawkę do analiz chemicznych EDS-EDAX.

Oznaczenie zawartości pierwiastków głównych i śladowych oraz pierwiastków ziem rzadkich określono metodą ICP-AES i ICP-MS, przeprowadzono w laboratorium Acme (Analytical Laboratories, Vancouver, Columbia British, Kanada).

Pierwiastki w formie tlenków (i.e. Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , TiO_2) oznaczono po fuzji metaboranem litu gdzie próbki (0,2 g) rozcieńczono kwasem w celu wytrawienia i oznaczono na ICP-AES. Strata przy prażeniu została określona na podstawie różnicy masy po prażeniu w temperaturze 1000°C .

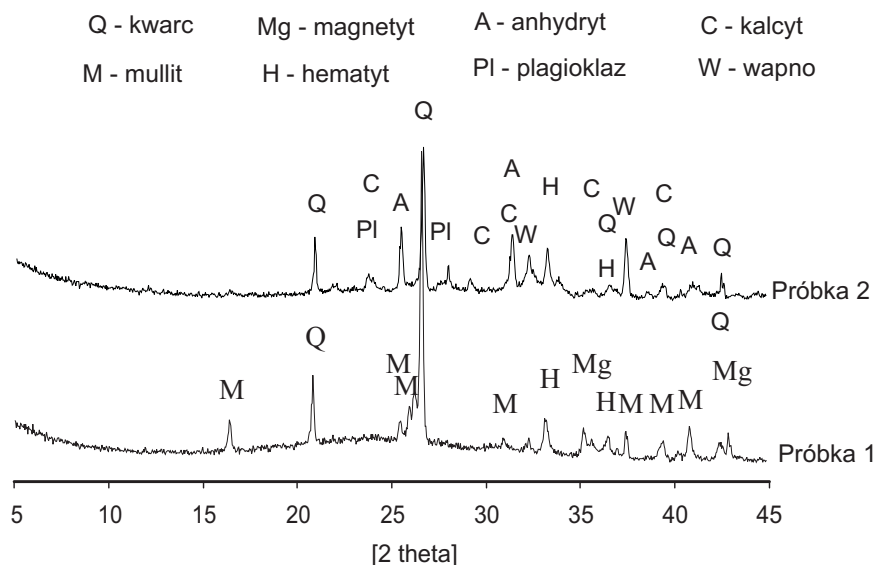
Pozostałe pierwiastki (podane w ilościach rzędu ppm) tj. Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se oznaczono w następujący sposób: fragmenty próbek (0,5g) były ługowane wodą królewską w temperaturze 95°C i oznaczono metodą ICP-MS. Pierwiastki ziem rzadkich oraz Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr oznaczono metodą fuzji $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ i metodą ICP-MS.

3. Wyniki badań

3.1. Charakterystyka mineralogiczna

Popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego stanowiły próbki pobrane z dwóch elektrowni. W badanych popiołach z węgla kamiennego zdecydowanie dominują kryptokrystaliczne agregaty o kształtach od nieregularnych po kuliste, których rozmiary wahają się od 0,00X do 0,5 mm. Z badań rentgenograficznych wynika, że ich zasadniczym składnikiem jest szkliwo glinokrzemianowe (jego obecność zaznaczona jest podniesieniem tła na dyfraktogramach w zakresie $15\text{--}30^{\circ} 2\theta$ i bardzo dobrze widoczne w obserwacjach mikroskopowych SEM) oraz mullit (rys. 1). Mullit rozpoznany został po charakterystycznych odległościach międzypłaszczyznowych d_{hkl} 3;39; 3,42; 5,38 Å. W obserwacjach mikroskopowych próbek popiołów lotnych widoczne są zarówno formy kuliste szkliva, puste wewnątrz – tzw. cenofery lub wypełnione

drobnymi ziarnami kulistymi – pleosfery. W podrzędnych ilościach w popiołach z węgla kamiennego występuje kwarc (d_{hkl} 3,34; 4,25; 1,81 Å), niespalone fragmenty substancji węglowej, w porach których tkwią drobne kuliste ziarna szkliwa. Skład mineralny uzupełniają minerały rudne reprezentowane przez tlenki Fe (hematyt i magnetyt – bardzo często tworzący wrostki na kulistych fragmentach szkliwa), spinele Al-Mg, pirotyt, goethyt.



Rys. 1. Dyfraktogramy składu mineralnego popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego i brunatnego

Fig. 1. XRD diffraction patterns of fly ash from hard and brown coal combustion

Głównym składnikiem mineralnym (rys. 1.) popiołów powstałych ze spalania węgla brunatnego jest całkowicie amorficzne szkliwo glinokrzemianowe. Brak jest produktów jego przekształcenia w postaci mullitu w odniesieniu do popiołów lotnych z węgla kamiennego. Agregaty szkliwa mają bardzo zróżnicowane kształty. Dominują jednak formy nieregularne, w których podobnie jak w przypadku popiołów z węgla kamiennego widnieją formy puste w środku i wypełnione drobniejszymi agregatami. Rozmiary agregatów szkliwa najczęściej mieszczą się w granicach od kilku do 50 μm . Znaczący udział w składzie mineralnym popiołów z węgla brunatnego mają, często porowate, ziarna substancji węglowej, o zróżnicowanych rozmiarach (nawet do 1 mm) i kształtach. Stosunkowo pospolite są też ziarna kwarcu, które występują w towarzystwie nielicznych relików plagioklazów rozpoznanych rentgenograficznie po odległościach międzypłaszczyznowych (d_{hkl} 3,19; 3,18 Å). Ważnym składnikiem mineralnym w popiołach z węgla brunatnego jest anhydryt (d_{hkl} 3,49; 2,85; 2,32 Å), tworzący samodzielne agregaty, oraz tlenek wapnia (d_{hkl} 2,40; 2,78 Å). Skład mineralny uzupełniają kalcyt i agregaty minerałów ilastych rozpoznane po słabych refleksach (d_{hkl} = 10,00; 5,02; 4,48 Å).

3.2. Analizy chemiczne

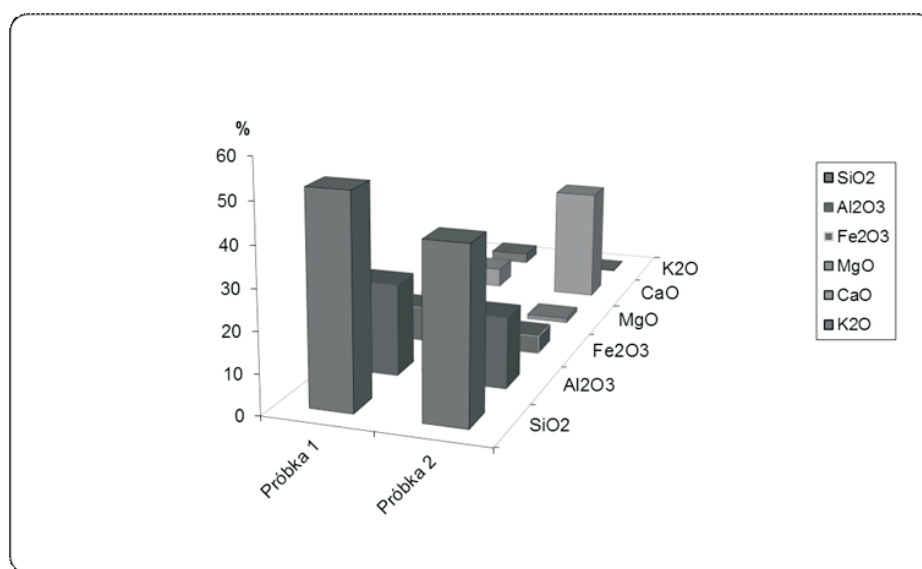
3.2.1. Pierwiastki główne

Analizy chemiczne pierwiastków głównych (tab. 1) w przeliczeniu na tlenki wykazały, że w analizowanych próbkach dominującym składnikiem jest krzem, zaraz po nim glin, natomiast w znacznie mniejszych ilościach występuje żelazo, wapń, magnez i potas (co przedstawiono na rys. 2). Dużo niższe zawartości w badanych popiołach stwierdzono dla sodu, tytanu, fosforu, manganu i chromu. W przypadku popiołu z węgla brunatnego obserwuje się znacznie większą zawartość wapnia w stosunku do zawartości tego pierwiastka w popiele z węgla kamiennego. W popiele z węgla kamiennego obserwuje się dwukrotnie wyższe wartości żelaza w porównaniu do popiołu z węgla kamiennego.

TABELA 1. Ilość pierwiastków głównych w przeliczeniu na tlenki [%]

TABLE 1. Amount of main elements in oxides form [%]

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | MnO | Cr ₂ O ₃ | LOI | TOT/C | TOT/S | SUM |
|----------|------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|------|-------|-------|-------|
| Próbka 1 | 52,18 | 23,02 | 2,27 | 8,88 | 3,66 | 5,10 | 0,82 | 2,73 | 1,02 | 0,31 | 0,14 | 0,02 | 1,90 | 1,82 | 0,49 | 99,80 |
| Próbka 2 | 42,63 | 17,74 | 2,40 | 4,61 | 1,17 | 29,45 | 0,16 | 0,19 | 1,20 | 0,10 | 0,04 | 0,02 | 2,40 | 1,30 | 1,63 | 99,72 |



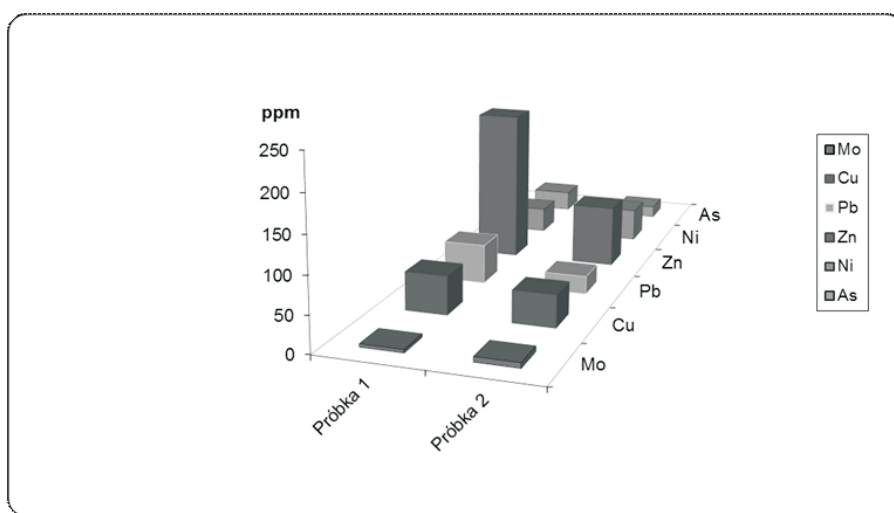
Rys. 2. Zawartość procentowa głównych pierwiastków występujących w największych ilościach w badanych popiołach lotnych w przeliczeniu na tlenki

Fig. 2. The percentage of main elements occurring in the large amount in tested fly ashes in oxides form

3.2.2. Pierwiastki śladowe

Zawartości pierwiastków śladowych przedstawione zostały na rysunku 3. W największych ilościach występuje cynk, miedź, nikiel, ołów, arsen i miedź. Z rysunku 3 widoczne jest, że bardzo dużo cynku zawiera popiół z węgla kamiennego – 210 ppm. Z wykresu widać korelację pomiędzy zawartością cynku a ołowiem i miedzią występującymi w badanych próbkach.

W przypadku pierwiastków śladowych najbardziej niebezpiecznych dla organizmów żywych (rys. 4) (Pb, As, Cd i Hg, Se) znacznie więcej ołowiu (54,5 ppm; dwukrotnie więcej), i arsenu (28,6 ppm; dwukrotnie więcej) posiada popiół ze spalania węgla kamiennego. Więcej kadmu (2,7 ppm, dwukrotnie więcej), rtęci (0,7 ppm; siedmiokrotnie więcej) i seleniu (10,5 ppm; siedmiokrotnie więcej) zawiera popiół z węgla brunatnego.



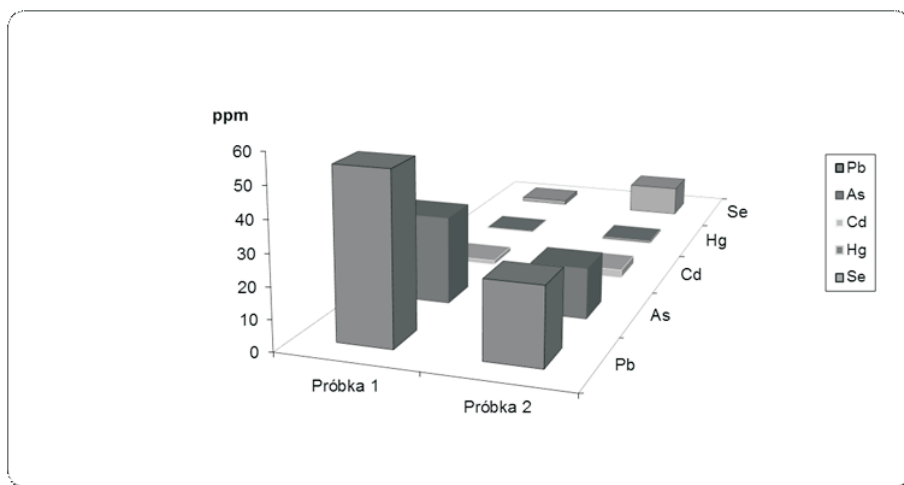
Rys. 3. Zawartość pierwiastków śladowych [ppm] w badanych popiołach lotnych

Fig. 3. Content of trace elements [ppm] in tested fly ashes

3.2.3. Pierwiastki ziem rzadkich

W przypadku REE (tab. 2, rys. 5) widoczne jest, że największy udział w składzie chemicznym popiołów mają pierwiastki lekkie LREE (La, Ce, Pr, Nd); ich zawartości sięgają nawet do 300 ppm. Połowę mniejsze ilości w stosunku do LREE zanotowano dla pierwiastków ciężkich HREE (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc), a najmniejsze ilości w stosunku do LREE i HREE są dla średnich pierwiastków ziem rzadkich (Sm, Eu, Gd).

Analizując zawartości pierwiastków ziem rzadkich, które najpowszechniej wykorzystywane są w różnych technologiach, tj. La, Nd, Eu, Er (rys. 6), najwięcej jest lantanu i neodymu, od 50 do 76 ppm. Zawartość europu i erbu dla każdego analizowanego popiołu jest bardzo mała na poziomie 2 ppm dla Eu oraz 5 ppm dla Er.



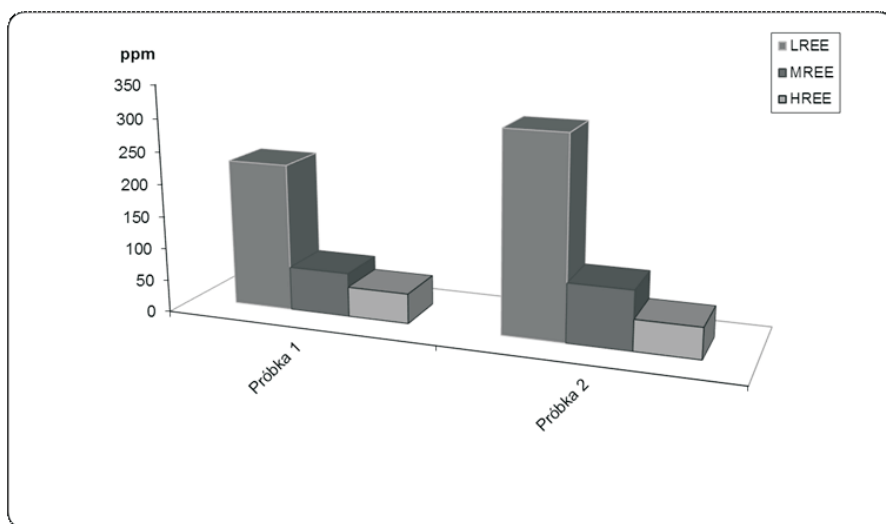
Rys. 4. Zawartość najbardziej szkodliwych pierwiastków śladowych [ppm] w badanych popiołach lotnych

Fig. 4. Content of the most hazardous trace elements [ppm] in tested fly ash

TABELA 2. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm] w badanych popiołach lotnych

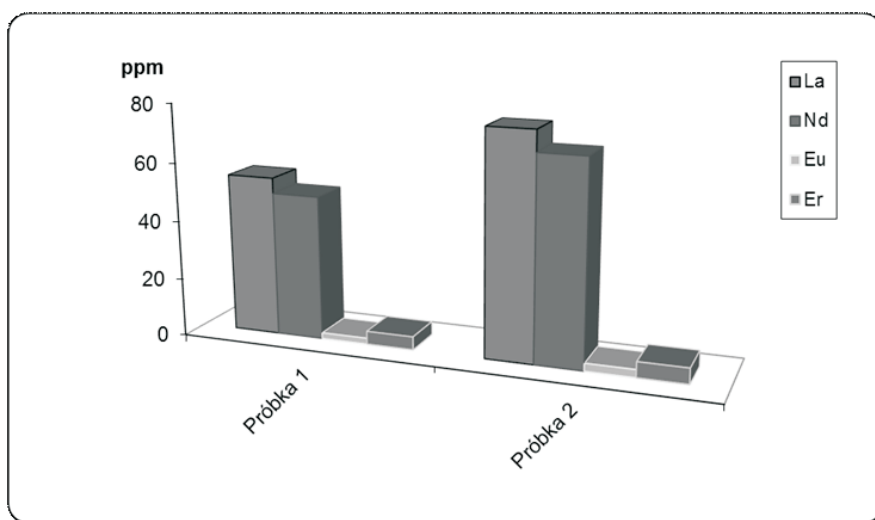
TABLE 2. Rare earth elements content [ppm] in tested fly ashes

| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | Sc |
|----------|------|-------|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| Próbka 1 | 54,5 | 110,3 | 12,5 | 49,3 | 10,3 | 2,0 | 8,2 | 1,4 | 8,2 | 1,6 | 4,5 | 0,6 | 4,2 | 0,7 | 46,9 | 25,0 |
| Próbka 2 | 76,4 | 142,2 | 17,7 | 69,2 | 12,9 | 2,7 | 11,4 | 1,9 | 9,8 | 1,9 | 5,4 | 0,9 | 5,1 | 0,8 | 63,3 | 22,0 |



Rys. 5. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm] w badanych popiołach lotnych z podziałem na lekkie, średnie i ciężkie

Fig. 5. The content of rare earth elements [ppm] in the studied fly ash divided into light, medium, medium, and heavy



Rys. 6. Zawartość La, Nd, Eu i Er [ppm] w badanych popiołach lotnych

Fig. 6. Content of La, Nd, Eu, and Er in tested fly ashes

3.2.4. Pozostałe pierwiastki

Pozostałe analizowane pierwiastki stanowią metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych oraz metale przejściowe (tab. 3).

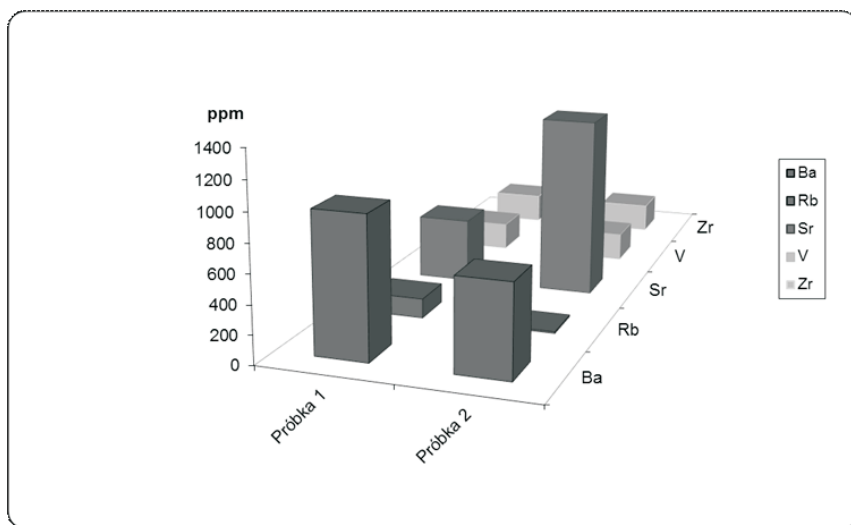
Z tabeli widoczne jest, że spośród analizowanych pierwiastków najczęściej w badanych popiołach jest baru, rubidu, strontu, wanadu i cyrkonu. Najmniej, maksymalnie 5 i 6 ppm jest odpowiednio cyny i wolframu.

TABELA 3. Pozostałe pierwiastki w badanych popiołach lotnych [ppm]

TABLE 3. Other elements in the studied fly ash [ppm]

| | Ba | Be | Co | Cs | Ga | Hf | Nb | Rb | Sn | Sr | Ta | Th | U | V | W | Zr |
|----------|-------|----|------|------|------|-----|------|-------|----|--------|-----|------|------|-----|-----|-------|
| Próbka 1 | 977,2 | 8 | 32,9 | 17,8 | 32,6 | 6,9 | 18,7 | 136,9 | 5 | 458,7 | 1,4 | 19,1 | 8,8 | 196 | 6,3 | 214,2 |
| Próbka 2 | 640,4 | 3 | 11,1 | 3,3 | 30,6 | 6,2 | 25,8 | 11,3 | 4 | 1267,5 | 1,9 | 18,5 | 13,5 | 199 | 4,2 | 208,2 |

Analizując te pierwiastki (rys. 7) widzimy, że w przypadku baru zdecydowanie większe jego zawartości obserwujemy w popiołach z węgla kamiennego (977 ppm; półtora razy więcej) natomiast w przypadku strontu (1266 ppm; trzykrotnie więcej) z węgla brunatnego. Również w popiołach z węgla kamiennego nieco większe zawartości są dla rubidu (137 ppm) i cyrkonu (214 ppm).



Rys. 7. Zawartość Ba, Rb, Sr V i Zr w badanych popiołach lotnych

Fig. 7. Content of Ba, Rb, Sr, V, and Zr in the studied fly ash

3.3. Porównanie ilości pierwiastków ziem rzadkich z innymi popiołami lotnymi

Otrzymane wyniki zostały porównane do innych popiołów lotnych badanych przez różnych autorów (Querol i in. 1995; Blissett i in. 2014). Popioły z danych literaturowych pochodziły ze spalania węgla kamiennego, kamiennego z dodatkiem biomasy oraz kamiennego typu antracytowego. Wyniki zostały porównane również do pierwiastków ziem rzadkich występujących w chondrytach i glebach (tab. 4).

Analizowane popioły lotne mają zbliżony udział pierwiastków ziem rzadkich do innych analizowanych popiołów. Więcej tych pierwiastków posiada popiół ze spalania węgla brunatnego i ilości te są porównywalne do popiołu otrzymywanego z węgla typu antracytowego.

Porównując ilości pierwiastków ziem rzadkich w analizowanych popiołach do ilości występujących w chondrytach widzimy, że wartości te są znacznie wyższe. Zawartości LREE i MREE w popiołach też są wyższe niż maksymalne ich ilości w glebach, natomiast HREE na podobnym poziomie. Porównania te wskazują, że istnieje sens pozyskiwania tych pierwiastków z popiołów lotnych.

Podsumowanie

Wiele doniesień literaturowych koncentruje się nad przyczyną i korelacją obecności pierwiastków ziem rzadkich w samych węglach, a nie w popiołach lotnych. Ogólnie przyjęto, że ich

TABELA 4. Zestawienie REE z podziałem na lekkie, średnie i ciężkie w porównaniu z innymi badanymi popiołami lotnymi oraz glebami i chondrytami

TABLE 4. Summary of REE divided into light, medium, and heavy compared to other examined subjects – fly ash, soil, and chondrites

| | LREE [ppm] | MREE [ppm] | HREE [ppm] |
|---|---------------|---------------|---------------|
| Próbka 1 | 226,59 | 67,43 | 46,13 |
| Próbka 2 | 305,47 | 90,25 | 47,60 |
| Popiół z węgla kamiennego* [16] | 240,10 | 0,00 | 68,31 |
| Popiół z węgla kamiennego** [3] | 256,40 | 76,90 | 24,90 |
| Popiół z węgla antracytowego** [3] | 359,10 | 92,70 | 28,8 |
| Popiół z węgla kamiennego z dodatkiem biomasy** [3] | 212,40 | 61,60 | 19,70 |
| Zawartość REE w glebie (min)*** [12] | 6,00 | 1,75 | 8,82 |
| Zawartość REE w glebie (max)*** [12] | 154,00 | 13,50 | 44,45 |
| Zawartość REE w chondrytach**** [1] | 1,37 | 1,96 | 0,70 |

* Querol i in. (1995).

** Blissett i in. (2014).

*** Kabata-Pendias i Pendias (2001).

**** Anders i Grevesse (1989).

zawartości związane są głównie z minerałami ilastymi, obecnością drobnych ziarn minerałów – fosforanów, siarczanów, karbonatytów (Całus-Moszko i Białecka 2013). Mogą być związane z częścią organiczną węgla, na co wskazują inne badania (Dai i in. 2008, 2011, 2012; Eskenazy 1987; Finkelman 1994; Seredin 1996). W pracy Moorea i Esmaeilia (2012) wskazano związek między obecnością REE w węglu a pierwiastkami takimi jak: Si, Al, Na, P, Mn, Cu, Co, Zn, natomiast nie stwierdzono związku obecności REE z Ca i Mg. Stąd obecność metali ziem rzadkich może być związana z obecnością kaolinitu, hornblendy, biotyty i muskowitu. Również badania prowadzone przez Querola i in. (1994) potwierdzają związek pierwiastków ziem rzadkich z glinokrzemianami.

Te same zależności przeanalizowano w przedstawionych badaniach dla popiołów lotnych otrzymywanych z węgla kamiennego i brunatnego. W wyniku analizy jedyną zależność jaką zaobserwowano to wpływ na zawartości REE w popiołach lotnych obecności glinu i krzemu oraz ich odpowiednich proporcji.

W badanych popiołach lotnych nie obserwuje się również wyraźnej zależności nagromadzenia analizowanych pierwiastków ziem rzadkich od rodzaju popiołu. Więcej tych pierwiastków zanotowano w popiele otrzymywanym z węgla brunatnego.

Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w badanych popiołach lotnych – w porównaniu do różnych popiołów analizowanych przez innych autorów – są zbliżone, dlatego można przyjąć, że popioły te mogą stanowić potencjalny materiał do otrzymywania z nich tego typu pierwiastków.

Praca została sfinansowana z badań statutowych nr S12/II/B/2014 oraz badań statutowych IGSMiE PAN.

Literatura

- [1] ANDERS, E. i GREVESSE, N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 197–214.
- [2] BLISSETT, R.S. i ROWSON, N.A. 2012. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* 97, s. 1–23.
- [3] BLISSETT i in. 2014 – BLISSETT, R.S., SMALLEY, N. i ROWSON, N.A. 2014. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. *Fuel* 119, s. 236–239.
- [4] CALUS-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* 29(1), s. 67–80.
- [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. *Int. J. Coal Geol.* 94, s. 3–21.
- [6] DAI i in. 2008 – DAI, S., TIAN, L. i CHOU, C. 2008. Mineralogical and compositional characteristics of Late Permian coals from an area of high lung cancer rate in Xuan Wei, Yunnan, China: Occurrence and origin of quartz and chamosite. *Int. J. Coal Geol.* 76(4), s. 318–327.
- [7] DAI i in. 2011 – DAI, S., WANG, X. i ZHOU, Y. 2011. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China; *Chem. Geol.* 282(1–2), s. 29–44.
- [8] ESKENAZY, G.M. 1987. Rare earth elements and yttrium in lithotypes of Bulgarian coals. *Org. Geochem.* 11(2), s. 83–89.
- [9] FINKELMAN, R.B. 1994. Modes of occurrence of the potentially hazardous elements in coal levels of confidence. *Fuel Process. Techn.* 39, s. 21–34.
- [10] FRANUS, W. 2012. Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash. *Pol. J. Environ. Stud.* 21(2), s. 337–343.
- [11] FRANUS, W. i WDOWIN, M. 2011. Wykorzystanie popiołów lotnych klasy F do produkcji materiału zeolitowego na skalę półtechniczną. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 14, z. 2, s. 79–91.
- [12] KABATA-PENDIAS, A. i PENDIAS, H. 2001. Trace elements in soil and plants, CRC Press LLC 2001, Boca Raton London New York Washington, D.C. ss. 403.
- [13] KASHIWAKURA i in. 2013 – KASHIWAKURA, S., KUMAGAI, Y., KUBO, H. i WAGATSUMA, K. 2013. Dissolution of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash Particles in a Dilute H₂SO₄ Solvent. *Open Journal of Physical Chemistry* 3, s. 69–75.
- [14] KETRIS, M. i YUDOVICH, Y. 2009. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.* 78(2), 135–48.
- [15] MOORE, F. i ESMAEILI, A. 2012. Mineralogy and geochemistry of the coals from Karmozd and Kiasar coal mines. Mazandran province, Iran. *Int. J. Coal Geol.* 96–97, s. 9–21.
- [16] QUEROL i in. 1995 – QUEROL, X., FERNANDEZ-TURIEL, J.L. i LOPEZ-SOLER, A. 1995 – Trace elements in coal and their behaviour during combustion in large power station. *Fuel* 74 (3), s. 331–343.
- [17] QUEROL i in. 1994 – QUEROL, X., TURIEL, J.L.F. i SOLER, A.L. 1994. The Behavior Of Mineral Matter During Combustion Of Spanish Subbituminous And Brown Coals. *Mineral. Magazine* 58(390), s. 119–133.

- [18] SEREDIN i in. 2013 – SEREDIN, V.V., DAI, S., SUN, Y. i CHEKRYZHOV, I.Y. 2013. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Appl. Geochem.* 31, s. 1–11.
- [19] SEREDIN, V.V. 1996. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits. *Int. J. Coal Geol.* 30, s. 101–129.
- [20] WDOWIN i in. 2014 – WDOWIN, M., FRANUS, M., PANEK, R., BADURA, L. i FRANUS, W. 2014. The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Techn. Environ. Policy* 16(6), 1217–1223. DOI 10.1007/s10098-014-0719-6.
- [21] XU i in. 2003 – XU, M., YAN, R., ZHENG, C., QIAO, Y., HAN, J. i SHENG, C. 2003. Status of Trace Element Emission in a Coal Combustion Process: A Review. *Fuel Proces. Techn.* 85 (2–3), s. 215–237.

Magdalena WDOWIN, Wojciech FRANUS

Analysis of fly ash for obtaining rare earth elements

Abstract

This paper presents the results of efforts to acquire rare earth elements from fly ash derived from burning bituminous (Sample 1) and lignite (Sample 2) coals. On selected samples, analysis of XRD and SEM-EDS was carried out to determine their mineral composition, while chemical analyses made it possible to determine the composition of major trace elements and rare earth elements. Test ashes are composed mainly of aluminosilicate, quartz, and in the case of Sample 1, mullite, magnetite, and hematite. Sample 2 also contained lime, calcite, anhydrite, and plagioclase. Both tested ashes contained relatively high quantities of rare earths (about 450 ppm). Greater content was recorded for the ash from lignite. Among the studied rare earth elements, the largest quantities were recorded for cerium (110 ppm Sample 1, 142 ppm – Sample 2), lanthanum (55 ppm Sample 1, 76 ppm Sample 2), neodymium (49 ppm Sample 1, 69 ppm Sample 2), and yttrium (47 ppm – Sample 1, 63 ppm Sample 2). The content of rare earth elements in the studied fly ashes are similar to the results obtained by other authors for this type of ash; they may therefore be a potential source for REE acquisition.

KEY WORDS: REE, fly ash, trace elements