

Fosfogipsy z Wizowa jako potencjalne źródło pierwiastków ziem rzadkich

Wizów phosphogypsum as a potential source of rare earth elements

Piotr Wyszomirski^{1,2} 

¹ Akademia Tarnowska, Wydział Nauk Technicznych, Katedra Technologii i Zarządzania Produkcją, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, Polska

² Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

Artykuł przeglądowy

Abstrakt

Pierwiastki ziem rzadkich (ang. *rare earth elements* – REE) mają olbrzymie znaczenie we współczesnej technice. Polska nie dysponuje niestety złożami rud REE, w związku z czym zapotrzebowanie na ten surowiec jest w całości pokrywane importem. Tę niekorzystną sytuację może zmienić odzysk REE z fosfogipsów, które stanowią odpad po produkcji kwasu ortofosforowego z koncentratów apatytowych importowanych przez wiele lat ze złóż chibińskich na Półwyspie Kola (Rosja). Odpady te zostały zgromadzone w ilości około 5 mln t na hałdzie byłych Zakładów Chemicznych Wizów koło Bolesławca (Dolny Śląsk). Ocenia się, że zawierają one 8,28 tys. t sumy REE. Pierwiastki te można odzyskać metodami chemicznymi opracowanymi w kilku polskich ośrodkach naukowych. Polegają one na ługowaniu fosfogipsu silnymi kwasami nieorganicznymi jak kwas azotowy, a zwłaszcza kwas siarkowy. Wdrożenie tych metod wymaga jednak zagospodarowania fosfogipsów po ekstrakcji REE w tych gałęziach przemysłu, które są największymi użytkownikami siarczanowych surowców wapniowych, zwłaszcza w przemyśle budowlanych materiałów wiążących.

Abstract

Rare earth elements (REE) have an enormous impact on modern technologies. Unfortunately, Poland is devoid of the REE deposits, thus the demand for these elements must be fully met by imports. Such a disadvantageous position can be partially changed by recovering REEs from phosphogypsum, the waste materials generated

Słowa kluczowe

- fosfogips
- pierwiastki ziem rzadkich
- REE
- Wizów
- Chibiny

Udziały autorów

- A – przygotowanie badań
- B – gromadzenie danych
- C – analiza statystyczna uzyskanych wyników
- D – interpretacja uzyskanych wyników
- E – przygotowanie pierwotnej wersji tekstu
- F – przegląd literatury
- G – korekta i rewizja tekstu

Korespondencja

Piotr Wyszomirski
e-mail: pwysz@agh.edu.pl

Informacje o artykule

Historia artykułu (Article history)

- Otrzymano (Received): 2026-02-18
- Zaakceptowano (Accepted): 2026-03-23
- Opublikowano (Published): 2026-04-15

Wydawca (Publisher)

Akademia Tarnowska
University of Applied Sciences in Tarnow
ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnow, Poland

Licencja (User license)

© by Author. This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License CC-BY-SA.

Finansowanie (Financing)

Badania nie zostały sfinansowane z grantów pochodzących ze środków publicznych, organizacji komercyjnych lub non-profit.

Konflikt interesów (Conflict of interest)

Nie zadeklarowano konfliktu interesów.

during manufacturing of orthophosphoric acid from apatite concentrates imported over many years from Khibiny deposits in the Kola Peninsula (Russia). The phosphogypsum, whose volume is around 5 mln tons, has been accumulated on the dump of the former Chemical Plant Wizów near Bolesławiec (Lower Silesia). An estimate gives the total content of REE at 8,280 tons. These elements can be recovered using chemical methods, developed by several Polish research centers. They are based on leaching phosphogypsum with strong inorganic acids, such as nitric acid and, preferably, sulfuric acid. However, implementation of any of these methods requires further utilization of the remaining REE-free phosphogypsum by the domestic industries, which are end-users of substantial amounts of calcium sulphate raw materials, mainly by the industry of binding building materials.

Wstęp

We współczesnej gospodarce pierwiastki ziem rzadkich (REE; określane też jako TR od łac. *terra rare* lub lantanowce) zyskały ogromne znaczenie. Są to: lekkie REE (LREE): lantan (La), cer (Ce), prazeodym (Pr), neodym (Nd), promet (Pm), samar (Sm) i ciężkie REE (HREE): europ (Eu), gadolin (Gd), terb (Tb), dysproz (Dy), holm (Ho), erb (Er), tul (Tm), iterb (Yb), lutet (Lu). Do REE często zalicza się też: skand (Sc) i itr (Y). W technice pierwiastki te są wykorzystywane od lat 80. XIX wieku [1]. W początkowym okresie głównie dla celów metalurgicznych (>95%) stosowano nierozdzieloną mieszaninę REE, tzw. Mischmetall. Stosunkowo wcześniej REE znalazły zastosowanie do produkcji wielu, wybitnie odpornych na oddziaływanie wysokich temperatur pigmentów ceramicznych oraz substancji barwiących szkło. Z końcem lat 70. ubiegłego wieku pojawiło się szybko rosnące zapotrzebowanie na oddzielne pierwiastki tej grupy o wysokim stopniu czystości, przekraczającym często 99,999% [1]. Obecnie są one niezbędne w wielu współczesnych technologiach i dziedzinach życia, jak np. w wytwarzaniu zaawansowanych systemów komunikacyjnych i nawigacyjnych, w technice wojskowej i satelitarnej, w produkcji radarów, laserów, telewizorów kolorowych, monitorów komputerowych, smartfonów, turbin wiatrowych, paneli słonecznych, samochodów hybrydowych. W urządzeniach medycznych pierwiastki ziem rzadkich są wykorzystywane do wytwarzania elementów aparatury rentgenowskiej oraz sprzętu chirurgicznego. REE są więc jednym z najważniejszych surowców strategicznych, które decydują o rozwoju poszczególnych państw lub ich stowarzyszeń. Zagadnienia te znalazły też odzwierciedlenie w polityce surowcowej Unii Europejskiej. Dokonała ona w ostatnich kilkunastu latach kompleksowej oceny potencjału surowcowego krajów członkowskich oraz określenia tzw. surowców krytycznych. Są one niezbędne do harmonijnego i zrównoważonego rozwoju gospodarczego

oraz postępu technologicznego państw członkowskich Unii Europejskiej. W wyniku przeprowadzonych prac opracowano aktualizowaną co kilka lat listę surowców krytycznych i wyróżnianych wśród nich surowców strategicznych. Znajdują się na niej m.in. surowce REE, które są wybitnie deficytowe w krajach Unii Europejskiej, m.in. w Polsce [2]. Charakteryzują się one wysokim ryzykiem niedoboru lub braku podaży, co wynika z ograniczonej liczby źródeł ich pochodzenia, zdominowanej aktualnie przez jednego producenta. Sytuacja geopolityczna w zakresie pozyskiwania rud REE zmieniła się w sposób zasadniczy od połowy ubiegłego wieku. Do 1948 roku największymi ich producentami były Indie i Brazylia [3]. Następnie – do lat 80. ubiegłego wieku – dominowały w tej dziedzinie USA, w których eksploatację rud REE prowadzono w największej wówczas kopalni karbonatytów Mountain Pass w Kalifornii. Na początku lat 90. XX wieku zaznaczył się dynamiczny wzrost pozycji Chin jako producenta REE (35% produkcji w skali światowej [1]). Obecnie kraj ten jest zdecydowanym monopolistą, kontrolując nawet 97% światowego rynku REE [3, 4]. Tę pozycję monopolistycznego dostawcy Chin zapewniły sobie dumpingowymi cenami surowca. Po zdominowaniu rynku, zaczęły podnosić ceny REE i ograniczać ich eksport. Przykładowo w 2010 roku Chiny ograniczyły eksport REE o 40% w stosunku do poprzedniego roku, co spowodowało czterokrotny wzrost cen [4]. Ta praktyka spowodowała reakcję ze strony Unii Europejskiej, USA i Japonii. Chiny przegrały wówczas arbitraż w tej sprawie w Światowej Organizacji Handlu (ang. World Trade Organization – WTO), co jednak nie stanowiło definitywnego zakończenia tego sporu [5].

Działalność górnictwa chińskiego jest skupiona na eksploatacji trzech głównych typów złóż [6]. Są to:

- skały kompleksu karbonatytowego wieku proterozoicznego; taki typ reprezentuje największe światowe złożo Bayan Obo w północnych Chinach (region autonomiczny Mongolia Wewnętrzna) eksploatowane w olbrzymiej – widocznej nawet z kosmosu – kopalni odkrywkowej (rysunek 1);



Rysunek 1. Widok z kosmosu odkrywkowej kopalni rud REE Bayan Obo (Chiny, Mongolia Wewnętrzna)

Figure 1. View from space of the Bayan Obo open-pit REE ore mine (China, Inner Mongolia)

Źródło: Wikipedia.

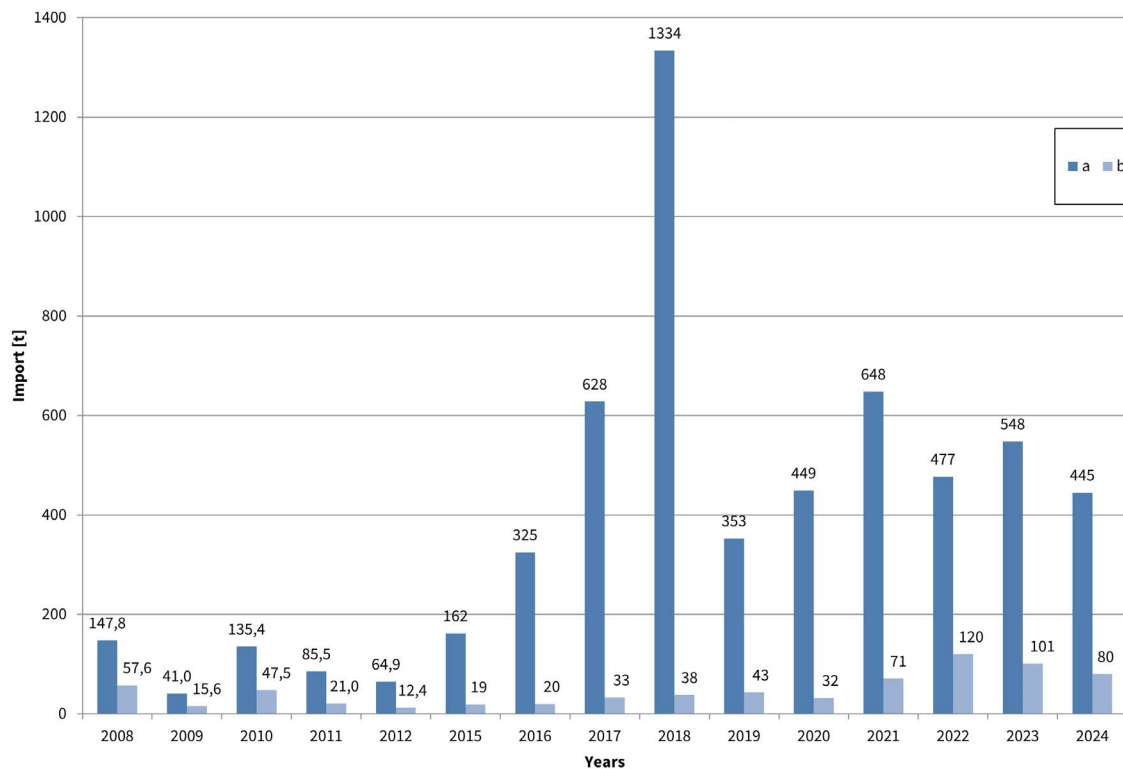
- południowochińskie złoża rezydualne (tzw. rudy sorpcyjno-ilaste) rozwinięte na granitoidach;
- karbonatyty występujące w rejonie Mianning-Dechang i Qinling.

Zasoby złoża Bayan Obo są ogromne i wynoszą – w przeliczeniu na tlenki REE – $48 \cdot 10^6$ t [6].

Polska nie dysponuje niestety złożami rud REE, których eksploatacja byłaby uzasadniona z gospodarczego punktu widzenia. Zapotrzebowanie naszego kraju na ten surowiec jest więc w całości pokrywane przez import. Z końcem lat 80. XX wieku wynosiło ono około 50 t REE [7]. Spośród pierwiastków REE największy import ma miejsce w odniesieniu do związków jednego z lekkich pierwiastków tej grupy, tj. ceru (rysunek 2). W latach 2008–2024 wielkość tego importu była zmienna, jednak wielokrotnie przewyższająca pozostałe surowce REE.

W latach 80. ubiegłego wieku spore nadzieje wiązano z przejawami mineralizacji REE, które stwierdzono w trakcie badań podłoża krystalicznego północno-wschodniej Polski. Okazały się one jednak nieznaczne. Mineralizacja REE została rozpoznana otworami wiertniczymi wykonanymi w syenitach nefelinowych masywu etckiego oraz w karbonatytach towarzyszących alkaliczno-ultra-

zasadowemu masywowi Tajna [8]. W pierwszych z nich zawartość tlenków REE w strefach wzbogaconych wynosi 0,22–0,25%, a więc zaledwie osiem razy więcej od typowego dla granitoidów wskaźnika geochemicznego, jakim jest klark. W karbonatytach Tajna jest ona tylko niewiele większa. W obu masywach omawiane skały zalegają jednak na znacznej głębokości dochodzącej do 1000 m, co wyklucza podjęcie działalności górniczej. Ekonomicznie uzasadniona jest bowiem odkrywkowa eksploatacja rud REE zalegających na głębokości nieprzekraczającej 300 m [1]. W Polsce przedmiotem zainteresowania może być natomiast antropogeniczne złożo fosfogipsów, które zostało zgromadzone w Wizowie koło Bolesławca na Dolnym Śląsku, w bezpośrednim sąsiedztwie zamkniętych w 2006 roku zakładów chemicznych. Fosfogipsy te stanowią odpady po produkcji kwasu ortofosforowego H_3PO_4 z koncentratów apatytowych importowanych przez wiele lat ze złóż chibińskich na Półwyspie Kola (Rosja). Koncentraty te są pozyskiwane przez rosyjskiego producenta ze syenitów nefelinowych począwszy od 1929 roku. Przez wiele dziesięcioleci były one stosowane głównie do wytwarzania nawozów mineralnych, a także do produkcji kwasu ortofosforowego.



Objaśnienia: a – surowce grupy cerowej, b – pozostałe surowce REE (wraz ze związkami itru, skandiu i mieszaninami tych metali).

Explication: a – cerium group raw materials, b – other raw REE materials (including yttrium, scandium compounds, and mixtures of these metals).

Rysunek 2. Import surowców – związków REE – do Polski w latach 2015–2024 [15]

Figure 2. Import of REE raw materials compounds to Poland in 2015–2024 [15]

W przeciwieństwie do innych surowców fosforowych wykorzystywanych przez krajowe fabryki kwasu ortofosforowego koncentrat apatytowy ze złóż chibińskich zawierał przez wiele lat – aż do podjęcia przez Rosjan jego zaawansowanej przeróbki – podwyższoną ilość tlenków REE (około 1,0%) [1, 7, 9], będąc wolnym od często występujących w tych surowcach niepożądanych pierwiastków radioaktywnych. Tak wysoka zawartość REE jest porównywalna z ich udziałem w niektórych, naturalnych kopalinach tych pierwiastków i znacznie wyższa w porównaniu z innymi – coraz częściej brany pod uwagę – pospolitymi odpadami przemysłowymi, jakimi są np. popioły lotne po spalaniu węgla kamiennego [10].

Charakterystyka krajowych fosfogipsów

Z działalnością przemysłu chemicznego wiąże się m.in. powstawanie dużej ilości różnorodnych odpadów

przemysłowych. Wśród nich pod względem ilościowym wyróżniają się gipsy odpadowe, których podstawowym składnikiem fazowym jest siarczan wapnia. Należą do nich odpady z produkcji kwasów: fosforowego (fosfogipsy), fluorowodorowego (fluorogipsy), borowego (borogipsy), przy czym pierwsze z nich reprezentują najlicniejszą grupę. W otrzymywaniu kwasu fosforowego z fosforytów i apatytów uwalnia się też fluorowódor kosztem apatytu fluorowego $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6(\text{F},\text{OH},\text{Cl})_2$ występującego w surowcach pochodzenia magmowego względnie apatytu węglanowego (francolit)

$\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_{6-x}[\text{CO}_3]_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$, który jest składnikiem surowców pochodzenia osadowego. W środowisku wodnym HF wchodzi w reakcję z występującymi w surowcach fosforowych minerałami grupy SiO_2 , tworząc SiF_4 , a następnie H_2SiF_6 . Ten produkt uboczny bywa wykorzystywany do produkcji kwasu fluorowodorowego [11].

Odpady fosfogipsowe – w ilości około 5 t na 1 t produktu – powstają w procesie otrzymywania metodą mokrą kwasu ortofosforowego, który m.in. stanowi półprodukt niezbędny do wytwarzania sztucznych nawozów mineralnych. Głównym składnikiem fosfogip-

sów jest dwuwodny siarczan (VI) wapnia powstający w reakcji kwasu siarkowego z fosforytami lub apatytami. Z uwagi na wzrastającą produkcję kwasu fosforowego obserwuje się systematyczny przyrost odpadów fosfogipsowych. Tak więc, przykładowo, roczna światowa produkcja fosfogipsów w latach 70. ubiegłego wieku wynosiła około 50 mln t [12], podczas gdy już z końcem lat 80. przewidywano jej wzrost do 280 mln t w roku 2000 [13]. Wykorzystanie odpadów fosfogipsowych do produkcji spoiw gipsowych jest przedmiotem zainteresowania licznych ośrodków badawczych na świecie, co doprowadziło do wielu rozwiązań patentowych. Niektóre z nich zostały wdrożone do praktyki przemysłowej we Francji, a także w Japonii. W odniesieniu do fosfogipsów wytwarzanych przez polski przemysł chemiczny Kowalska et al. [14] oceniali, że na początku tego stulecia łączna wielkość rocznej ich produkcji przekraczała 1,5 mln t.

Jak już wspomniano, do produkcji kwasu fosforowego stosowane są apatyty i fosforyty. W tych ostatnich niejednokrotnie obserwuje się jednak podwyższony udział pierwiastków promieniotwórczych. Do surowców tego typu należą m.in. fosforyty importowane do Polski z krajów północnoafrykańskich (w ostatnich latach głównie z Egiptu i Algierii, ale także Maroka [15]) dla potrzeb niektórych krajowych producentów (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A., Grupa Azoty Zakłady Fosforowe Gdańsk Sp. z o.o.). Surowce fosforowe pochodzące na przykład ze złóż marokańskich zawierają 185 ppm U_3O_8 [16], co jest wielkością porównywalną z koncentracją tego składnika w surowcach fosforowych z RPA (134 ppm U_3O_8) i Florydy (101 ppm) oraz wielokrotnie większą od zawartości w surowcach rosyjskich (11 ppm U_3O_8). W procesie produkcji kwasu fosforowego z fosforytów o podwyższonej zawartości aktywności następuje rozdział pierwiastków promieniotwórczych. Uran pozostaje w kwasie fosforowym, podczas gdy rad i pierwiastki pochodne przechodzą do fosfogipsu. W związku z tym poziom promieniotwórczości obserwowany na niektórych, krajowych składowiskach fosfogipsu (np. Wiślinka w powiecie gdańskim) przekracza dopuszczalne wartości i wykorzystanie tego materiału w stanie nieprzetworzonym nie może być brany pod uwagę. Koncentraty apatytowe, które sprowadzono ze złóż chibińskich i stosowano do produkcji kwasu fosforowego w zlikwidowanych Zakładach Chemicznych Wizów nie wykazywały natomiast podwyższonej zawartości pierwiastków promieniotwórczych. W związku z tym możliwe jest zagospodarowanie pochodzących z nich odpadów fosfogipsów apatytowych. Fosfogipsy ze składowiska w Wizowie powinny być brane pod uwagę przede wszystkim jako surowce do takich zastosowań, jak:

- pozyskiwanie pierwiastków ziem rzadkich;

- produkcja materiałów budowlanych;
- wykorzystanie w rolnictwie do poprawy właściwości gleb.

Istnieją też inne możliwości wykorzystania fosfogipsów, jak np. ich zastosowanie w kompozytach polimerowych w charakterze napelnaczy [14] czy też w górnictwie do wypełniania wyrobisk poeksploatacyjnych [17]. W tym ostatnim przypadku stwierdzono jednak, że składowanie fosfogipsów – omówionych na przykładzie odpadów pochodzących z Zakładów Fosforowych w Gdańsku – w podziemiach kopalni może spowodować negatywne zmiany w tym środowisku depozycji. Kontakt tych odpadów z wodą, który nastąpi w przypadku hydraulicznego transportu materiału podsadzkowego, może bowiem przyczynić się do stopniowego rozpuszczania gipsu i fosforanów wapnia, co wpłynie niekorzystnie na chemizm wód kopalnianych.

Jednym z najbardziej racjonalnych i masowych sposobów wykorzystania fosfogipsu mogłoby być użycie tego materiału do produkcji spoiw i wyrobów gipsowych. Według Pompowskiego i Ruczyńskiego [18] zasadniczymi przeszkodami w wykorzystaniu fosfogipsów jako materiału budowlanego są jednak:

- wysokie koszty jego oczyszczania z nieodmytych resztek kwasu fosforowego;
- trudności w przygotowaniu surowca spowodowane niejednorodnością składu chemicznego i fazowego, a zwłaszcza
- promieniotwórczość naturalna tego surowca odpadowego.

Wymaga to więc wyłączenia fosfogipsów fosforytowych o podwyższonym poziomie promieniotwórczości z rozważań nad ich przydatnością do produkcji materiałów budowlanych [19]. Według Weryńskiego [20] współczynniki promieniotwórczości naturalnej tej odmiany fosfogipsów mieszczą się bowiem na ogół – w zależności od pochodzenia tego surowca odpadowego – w następującym zakresie: $f_1 = 1,2-1,7$; $f_2 = 440-600$ Bq/kg. Konieczna jest też neutralizacja występujących w fosfogipsie domieszek, takich jak: wolne kwasy, a także związki fosforu, fluoru i sodu, substancja organiczna itp. Jest to niezbędne, aby dehydratacja gipsu odpadowego, jak też procesy wiązania uzyskanego z niego półhydratu prowadzące do krystalizacji $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ mogły zachodzić bez zakłóceń. W skali światowej zagadnienie to jest przedmiotem wielu patentów i rozwiązań technologicznych opisanych m.in. w pracy Osieckiej [12]. W nielicznych przypadkach zostały one wdrożone do praktyki przemysłowej (np. metoda Rhône-Poulenc we Francji). Szczególnym przypadkiem pod tym względem jest Japonia, będąca krajem całkowicie pozbawionym zasobów kopalni gipsowych. Właściwie uzdatnione fosfogipsy są w niej w całości wykorzystywane

wane jako substytuty gipsu naturalnego [m.in. 18, 21]. Podstawową przeszkodą w szerszym wykorzystaniu fosfogipsów są jednak wysokie koszty neutralizacji występujących w nich szkodliwych (zwłaszcza kwasowych) domieszek. Przed zastosowaniem do produkcji budowlanych materiałów wiążących konieczne jest też ich wstępne suszenie z uwagi na podwyższoną wilgotność i brykietowanie ze względu na drobnoziarnistość, co powoduje znacznie wyższe zużycie energii [19]. Powoduje to m.in., że w krajach o dużych zasobach gipsów naturalnych stopień wykorzystania fosfogipsów jest mały, a niektórych przypadkach (np. w Polsce) – jak dotąd – zerowy. Na zagadnienie to nakłada się też coraz większa konkurencja ze strony gipsów syntetycznych otrzymywanych w procesie odsiarczania spalin przemysłowych moką metodą wapienną. W Polsce przeważają więc poglądy, że fosfogipsy nie są atrakcyjnym surowcem do produkcji budowlanych materiałów wiążących [19]. W rozważaniach tych należy jednak wziąć też pod uwagę specyficzny w niektórych przypadkach skład chemiczny fosfogipsów. Należą do nich fosfogipsy apatytowe zalegające na hałdzie byłych Zakładów Chemicznych Wizów. Jak już wcześniej wspomniano, stanowią one odpad po przetworzeniu surowca apatytowego importowanego ze złóż chibińskich na Półwyspie Kola (Rosja). Polska sprowadzała przez wiele lat duże ilości koncentratu apatytowego zawierającego około 1% pierwiastków ziem rzadkich (REE) w przeliczeniu na sumę ich tlenków [1, 7, 9] i wolnego od pierwiastków radioaktywnych [22]. O tym ostatnim świadczą m.in. współczynniki promieniotwórczości naturalnej fosfogipsu apatytowego, które przyjmują następujące, niskie wartości: $f_1 = 0,15$; $f_2 = 27$ Bq/kg [20].

Podział REE pomiędzy produkowany z apatytu kwas fosforowy i fosfogips zależy od parametrów technologicznych, przy czym w technologii stosowanej w byłych Zakładach Chemicznych Wizów większość tych pierwiastków ulegała koncentracji w fosfogipsie. Zdaniem Kowalskiego i innych pierwiastki te – reprezentowane przez lekkie REE – występują w strukturze gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i bassanitu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, nie tworząc własnych faz mineralnych [23]. Jak wynika z prac wielu autorów, koncentracja tlenków REE w fosfogipsie z Wizowa często przekracza 0,5%. Kijkowska i współautorzy oceniają tę wartość na 0,6% [24]. Stanowi on zatem surowiec wtórny, w którym udział pierwiastków ziem rzadkich jest niewiele niższy od niektórych koncentracji złożowych. Przykładem tych ostatnich mogą być chińskie złoża rezydualne (tzw. rudy sorpcyjno-ilaste), którymi są zwietrzliny haloizytowe rozwinięte na granitoidach [22]. Tak więc hałda byłych Zakładów Chemicznych Wizów, dla której dostępna jest dokumentacja geologiczna, jest traktowana jako złożo an-

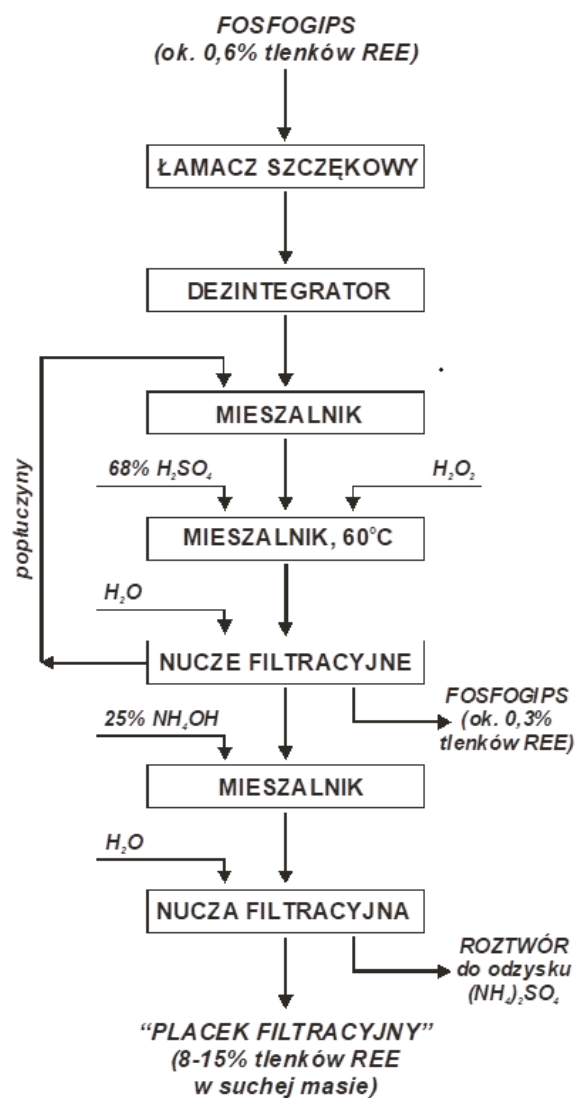
tropogeniczne. Jest to szczególnie istotne dla Polski, na obszarze której – mimo wieloletnich, zakrojonych na dużą skalę poszukiwań – nie odkryto dotąd ekonomicznie opłacalnych złóż pierwiastków ziem rzadkich. Zgodnie z oceną Kowalskiego i współautorów zasoby fosfogipsu zgromadzonego na hałdzie w Wizowie wynoszą 5 mln t [9]. Stanowi to znaczny przyrost w porównaniu z wcześniejszymi danymi Augustyna i Bałchanowskiego [24, 25], według których z końcem lat 80. XX wieku na tym składowisku zalegało 2 mln t fosfogipsu, zaś oszacowana wówczas zawartość pierwiastków ziem rzadkich przekraczała 8 tys. t. Mimo znaczącego wzrostu zasobów fosfogipsu w okresie od końca lat 80. ubiegłego wieku do połowy pierwszej dekady XXI wieku w informacji opublikowanej w MYOP [26] oceniono zawartość REE na składowisku w Wizowie na zbliżoną wartość (8,28 tys. t). Ten wykazany, niewielki tylko wzrost zawartości REE może być spowodowany z jednej strony brakiem nowych danych na ten temat, z drugiej zaś wprowadzeniem na rynek przez rosyjskiego producenta koncentratów apatytu pozyskiwanych inną technologią. Jak już wcześniej wspomniano, jej zastosowanie umożliwia odzysk REE z tych koncentratów już na etapie ich produkcji, w wyniku czego fosfogipsy wytworzone w ostatniej fazie działalności Zakładów Chemicznych Wizów były zapewne wyraźnie zubożone w pierwiastki ziem rzadkich w porównaniu ze składowanymi odpadami z wcześniejszej produkcji.

Bardzo duże i ciągle wzrastające znaczenie pierwiastków ziem rzadkich we współczesnej technice, a także brak złóż krajowych spowodowały podjęcie już w latach 80. ubiegłego wieku w kilku polskich ośrodkach naukowych prac badawczych nad możliwością odzysku tych pierwiastków z fosfogipsów. Ich wyniki zostały podsumowane w wielu monografiach i publikacjach [zob. np. 24, 27–32]. Za najbardziej interesujące uznano fosfogipsy powstające w procesie produkcji kwasu fosforowego metodą półwodzianową, w których stwierdzono prawie dwukrotnie większą zawartość REE w porównaniu z wcześniej stosowaną w Zakładach Chemicznych Wizów metodą gipsową [24]. Wiąże się to przypuszczalnie z większą tendencją REE do wbudowania się w sieć krystaliczną półhydratu w porównaniu z dwuwodnym siarczanem wapnia. Odzysk pierwiastków ziem rzadkich z fosfogipsu może nastąpić jedynie przy udziale fazy ciekłej, do której wraz z nimi przechodzą także inne domieszki. Proces ekstrakcji REE przy użyciu nieorganicznych kwasów mineralnych (kwas siarkowy, kwas azotowy) jest więc jednocześnie procesem oczyszczania fosfogipsu, który w takiej formie ma większe szanse na wykorzystanie w przemyśle budowlanych materiałów wiążących. Stopień odzysku REE w procesie ługowania fosfogipsu kwasem azotowym jest wyż-

szy w porównaniu z kwasem siarkowym. Biorąc jednak pod uwagę to, że proces produkcji kwasu fosforowego jest oparty na jego ekstrakcji z koncentratów apatytu przy użyciu kwasu siarkowego, a także fakt, że możliwości regeneracji kwasu azotowego są stosunkowo małe, autorzy krajowych rozwiązań technologicznych preferują ługowanie fosfogipsu kwasem siarkowym. W metodzie zaproponowanej przez Kijkowską i współautorów [24] zmielony fosfogips jest kierowany do mieszalnika, do którego doprowadza się wodę. Otrzymana pulpa jest następnie podawana do reaktora, do którego wprowadza się kwas siarkowy, niewielkie ilości nadtlenu wodoru oraz popłuczyny z przemywania dwuwodnego siarczanu wapnia z węzła filtracji. Przewidywany czas kontaktu fosfogipsu z kwasem siarkowym wynosi od 60 do 120 minut. Po upływie tego czasu faza stała oddzielana jest na nuczach od fazy ciekłej i przemywana wodą. Popłuczyny są zawracane do reaktora do ponownego ługowania pierwiastków ziem rzadkich, zaś filtrat, zawierający te pierwiastki i inne domieszki, jest zobojętniany wodą amoniakalną w celu wytrącenia fosforanów i wodorotlenków. Osad tych związków jest poddawany sączeniu na nuczach. Schemat ideowy ługowania REE przy użyciu stężonego H_2SO_4 przedstawiono na rysunku 3. W wyniku proponowanego procesu otrzymuje się tzw. placek filtracyjny o zawartości 8–15% sumy tlenków REE w suchej masie. W przedstawionej metodzie na każdą jedną tonę oczyszczonego fosfogipsu otrzymuje się od 1 do 2 t zanieczyszczonego 10% H_2SO_4 , z którego należy odzyskać pierwiastki ziem rzadkich oraz wydzielić domieszki. Aby uzyskać z placeków filtracyjnych wysokoprocentowy (zawierający ponad 96% tlenków REE) koncentrat, Kijkowska i zespół [24, 28] opracowali w skali laboratoryjnej trzy metody; siarczanową, szczawianowo-wodorotlenkową i wodorotlenkową. Tak więc hałda byłych Zakładów Chemicznych Wizów, na której zdeponowano przez wiele lat olbrzymie ilości fosfogipsów, powinna być traktowana jako potencjalne źródło pierwiastków ziem rzadkich. Jest to szczególnie istotne w warunkach kraju niedysponującego złożami tej kopaliny, jakim jest Polska.

Fosfogipsy wzbudzają też zainteresowanie z punktu widzenia możliwości ich zagospodarowania w rolnictwie. Zagadnienie to jest przedmiotem licznych prac i publikacji, które zostały wykonane głównie w USA. Kraj ten jest znaczącym producentem fosforytów, które są eksploatowane przede wszystkim na Florydzie (75% wydobycia tej kopaliny w USA). Znajduje się tam 25 hałd fosfogipsu, na których szacunkowo zdeponowano około 1 mld t tego odpadu, zaś jego roczny przyrost wynosi 30 mln t [33]. Przeprowadzone w USA, a także w RPA i Brazylii prace badawcze wskazały na możliwość wykorzystania fosfogipsów do ulepszenia kwaso-

wości gleb oraz jako źródła wapnia i siarki w uprawie niektórych roślin, zwłaszcza orzeszków ziemnych. Fosfogipsy mogą też być wykorzystywane jako środek do rekultywacji gruntów skażonych nadmiarem sodu (tzw. grunty sodowe).



Rysunek 3. Schemat ideowy ługowania tlenków REE z fosfogipsu z Zakładów Chemicznych Wizów w skali ćwierćtechnicznej [24]

Figure 3. Schematic diagram of REE oxide leaching from phosphogypsum from the Wizów Chemical Plant on a quarter-scale [24]

Badania nad wykorzystaniem fosfogipsów w rolnictwie były też przedmiotem prac przeprowadzonych w Polsce. Ich wyniki zostały przedstawione m.in. w publikacjach Jareckiego i Draba [34] oraz Gajka i współautorów [35]. W przeprowadzonych badaniach, zarówno polowych jak i wazonowych, fosfogips potraktowano

jako źródło wapnia dla gleb o dużym niedostatku tego składnika i małym wysyceniu kompleksu sorpcyjnego kationami o charakterze zasadowym. Doświadczenia polowe – wykonane przez Gajka i innych [35] – przeprowadzono na glebach pseudobielicowych, stosując fosfogips z Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych. Porównywano w nich zachowanie się fosfogipsu z działaniem zmielonego wapienia oraz mieszanką obu komponentów w stosunku 1:1, w jednakowych dawkach, wynoszącą w przeliczeniu na suchą masę 1,5 t/ha. Nawożenie to zastosowano jednorazowo, a doświadczenia prowadzono przez okres 3–4 lat. W przeciwieństwie do zmielonego wapienia nie stwierdzono jednak wzrostu wielkości plonu testowanych roślin (ziemniak, owies, żyto), uprawianych na glebie nawożonej fosfogipsem.

Badania przeprowadzone przez Jareckiego i Draba [34] dotyczyły możliwości zastosowania w rolnictwie zarówno fosfogipsów apatytowych jak i fosforytowych. Przedmiotem badań były ziemniaki, owies i jęczmień. Reakcja tych roślin na działanie fosfogipsów była zróżnicowana. Najkorzystniej oddziaływały one na ziemniaki, słabiej na owies, natomiast bardzo słabą reakcją stwierdzono w przypadku jęczmienia. Działanie bezpośrednio stosowanych fosfogipsów dało najkorzystniejsze rezultaty w plonach ziemniaków i owsa przy ich zastosowaniu w dawkach 30 i 60 q/ha, zaś zwiększanie tej dawki prowadziło do obniżki plonów. Stwierdzono, że pod wpływem fosfogipsu w roślinach wzrasta zawartość fosforu i potasu, natomiast zmniejsza się zawartość wapnia, a w niektórych przypadkach także magnezu i azotu. W rezultacie, w porównaniu ze standardowymi nawozami wapniowymi, fosfogips powoduje często pogarszanie się cech jakościowych plonu. Mimo stwierdzenia przypadków korzystnego działania fosfogipsu na chemiczne właściwości gleby, a sporadycznie także na plonowanie, uzyskane wyniki nie są jednoznaczne z punktu widzenia rolniczego wykorzystania tego surowca odpadowego i wymagają przeprowadzenia dalszych badań. Wydaje się, że badania te powinny być prowadzone głównie na fosfogipsach z Wizowa, zwłaszcza po ich przetworzeniu polegającym na odzysku REE. Przemawia za tym m.in. najniższa spośród krajowych fosfogipsów zawartość w nich pierwiastków promieniotwórczych. Ekstrakcja REE z bezpiecznych, niepromieniotwórczych fosfogipsów wizowskich omówioną wcześniej metodą chemiczną (rysunek 2) stwarza też perspektywę masowego wykorzystania oczyszczonych fosfogipsów w przemyśle budowlanych materiałów wiążących. Trzeba jednak pamiętać o konieczności przeprowadzenia trudnego w realizacji, całkowitego usunięcia resztek kwasu siarkowego, który został użyty w proce-

sie ekstrakcji REE. To zaś stanowi – po przeprowadzeniu odpowiedniej analizy ekonomicznej – nieodzowny warunek, aby pozyskiwanie REE z fosfogipsów wizowskich stało się rentowne.

Bibliografia

- [1] Paulo A. Dlaczego nie należy poszukiwać złóż rud niobu i pierwiastków ziem rzadkich w Polsce? *Prace Specjalne – Polskie Towarzystwo Mineralogiczne*. 1993;3:55–77.
- [2] Surowce strategiczne i krytyczne dla Polski i UE [Internet]. 2023 [cytowane 4 grudnia 2025]. Dostępne na: <https://www.gov.pl/web/klimat/surowce-strategiczne-i-krytyczne-dla-polski-i-ue>.
- [3] Klupa A. Cenniejsze niż złoto? Metale ziem rzadkich w światowej strategii gospodarczej [More valuable than gold? Rare earth elements in global economic strategy]. *Przegląd Strategiczny*. 2012;1:239–251.
- [4] Smakowski TJ. Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski [Critical or deficit mineral commodities for EU and Poland economy]. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*. 2011;81:59–68.
- [5] Kublik A. Chiny przegrały supermetale. *Gazeta Wyborcza* [Internet]. 28 marca 2014 [cytowane 4 grudnia 2025]. Dostępne na: <https://classic.wyborcza.pl/archiwumGW/7864100/Chiny-przegraly-supermetale>.
- [6] Kynicky J, Smith MP, Cheng X. Diversity of rare earth deposits: The key example of China. *Elements*. 2012;8(5):361–367. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.361>.
- [7] Charewicz W, red. *Pierwiastki ziem rzadkich: surowce, technologie, zastosowania*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne; 1990.
- [8] Kubicki S. *Pierwiastki ziem rzadkich: północno-wschodnia Polska*. W: Osika R, red. *Budowa geologiczna Polski*. T. 6: Złóża surowców mineralnych. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne; 1987.
- [9] Kowalski Z, Kulczycka J, Wirth H. Koncepcja wykorzystania hałdy fosfogipsów „Wizów” jako źródło surowca wtórnego. *Czasopismo Techniczne*. 2006;126(128):39–45.
- [10] Całus-Moszko J, Białecka B. Analiza możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. 2013;29(1):67–80. <https://doi.org/10.2478/gospo-2013-0007>.
- [11] Lewicka E, Wyszomirski P. Wybrane surowce odpadowe przemysłu chemicznego. W: Ney R, red. *Surowce mineralne Polski*. Mineralne surowce odpadowe. Kraków: Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN; 2009.
- [12] Osiecka E. *Fosfogips: spoiwa i elementy budowlane*. Warszawa: Arkady; 1980.

- [13] Ferguson F. Phosphogypsum – an overview. W: Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum. T. 1. Miami; 1988:117-130.
- [14] Kowalska E, Wielgosz Z, Choroś M. Kompozyty polimerowe napełniane odpadowym fosfogipsem. *Recykling*. 2003;11(28).
- [15] Lewicka E, Szlugaj J, red. Gospodarka surowcami mineralnymi w Polsce w latach 2015–2024. Kraków: Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN; 2025.
- [16] Eldridge J. Fluorine from phosphate mining waste. *Industrial Minerals*. 2009;Nov:62-67.
- [17] Adamczyk Z, Białęcka B. Ocena możliwości lokowania odpadów fosfogipsowych w podziemiach kopalń. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Górnictwo*. 2001;248:7–12.
- [18] Pompowski T, Ruczyński W. Nowa metoda neutralizacji zanieczyszczeń występujących w fosfogipsie. *Cement. Wapno. Gips*. 1980;33(47):62–65.
- [19] Roszczyniański W, Gawlicki M, Nocuń-Wczelik W. Production and use of by-product gypsum in the construction industry. W: Chandra S, red. *Waste materials used in concrete manufacturing*. Westwood (NJ): Noyes Publ; 1996.
- [20] Weryński B, red. Katalog surowców odpadowych przydatnych do wykorzystania w przemyśle materiałów budowlanych. Opole: Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych; 1994.
- [21] Dankowski M. Fosfogips apatytowy jako perspektywiczne źródło spoiw budowlanych. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego. Inżynieria Lądowa i Środowiska*. 2002;37:27–35.
- [22] Paulo A. Pierwiastki ziem rzadkich pod koniec XX wieku. *Przegląd Geologiczny*. 1999;47(1):34–41.
- [23] Kowalski W, Parafiniuk J, Stępisiewicz M. Mineralogia i geochemia fosfogipsów z hałdy Zakładów Chemicznych „Wizów”. *Archiwum Mineralogiczne*. 1990;45(1–2):115–134.
- [24] Kijkowska R, Kowalczyk J, Mazanek C, Pawłowska-Kozińska D. Fosfogips apatytowy – surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne; 1988.
- [25] Augustyn Z, Bałchanowski S. Zasoby ziem rzadkich na hałdach Zakładów Chemicznych Wizów. Sprawozdanie CPBP 03.08 [materiały niepublikowane]. 1987.
- [26] Smakowski T, Ney R, Galos K, red. *Minerals Yearbook of Poland 2012*. Cracow: Polish Academy of Sciences, Mineral and Energy Economy Research Institute; 2013.
- [27] Kowalczyk J, Mazanek C. Ziemie rzadkie – problem zaspokojenia potrzeb gospodarki narodowej. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*. 1987;19:233–241.
- [28] Kijkowska R, Kowalczyk J, Mazanek C, Mikołajczyk T. Podstawy procesów bezodpadowego przetwarzania fosfogipsu poapatytowego. Wrocław: Politechnika Wroclawska; 1989.
- [29] Wzorek Z. Sposoby zagospodarowania odpadów fosfogipsowych. *Szkło i Ceramika*. 1991;42(6):12–14.
- [30] Jarosiński A, Mazanek C. Fosfogips – problem polski i światowy. *Szkło i Ceramika*. 1992;42(5):19–22.
- [31] Jarosiński A. Metody wytwarzania fosfoanhydrytów i ich zastosowanie. *Szkło i Ceramika*. 1993;44(4):20–23.
- [32] Jarosiński A, Mazanek C. Zagospodarowanie fosfogipsu w Polsce. *Szkło i Ceramika*. 1993;44(2):13–18.
- [33] Annual NLCD assessment: Phosphate mining and land cover change. USGS Science for a Changing World [Internet]. 12 grudnia 2024 [cytowane 4 grudnia 2025]. Dostępne na: <https://www.usgs.gov/centers/eros/news/annual-nlcd-assessment-phosphate-mining-and-land-cover-change>.
- [34] Jarecki M, Drab M. Wpływ wzrastających dawek fosfogipsu na plony roślin uprawnych. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*. 1980;243:61–67.
- [35] Gajek F, Pająk J, Wilkos G. Badania polowe i wazonowe nad wartością nawozową fosfogipsu. *Pamiętnik Puławski*. 1984;82.