

TADEUSZ OLKUSKI*, URSZULA OZGA-BLASCHKE*,
KATARZYNA STALA-SZLUGAJ*

Występowanie fosforu w węglu kamiennym

Wprowadzenie

Zawartość fosforu w węglu, choć niewielka, jest bardzo istotnym parametrem, zwłaszcza w węglach koksowych stosowanych jako składniki mieszanek wsadowych przy produkcji koksu. Wymagania odbiorców koksu dotyczące zawartości fosforu są dość rygorystyczne i ograniczają zakres jego do 0,060–0,065%, w związku z tym mieszanka węglowa powinna zawierać co najwyżej 0,040–0,045% fosforu. Fosfor postrzegany jest generalnie jako pierwiastek niepożądany zwłaszcza w stali, gdyż bardzo silnie obniża udarność i podwyższa temperaturę progu kruchości. Pozytywny wpływ przejawia się w podwyższeniu wytrzymałości, odporności na ścieranie i odporności na korozję.

W artykule, w oparciu o studia literaturowe, przedstawiono najważniejsze informacje na temat genezy oraz występowania fosforu w węglu, a także występowania minerałów fosforu w węglu oraz dane o zawartości fosforu w wybranych zagłębieniach węglowych zarówno polskich jak i zagranicznych.

W przyrodzie fosfor jest pierwiastkiem dość rozpowszechnionym, występuje tylko w formie związanej, głównie w minerałach i skałach: apatytach i fosforytach oraz wiwianicie $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fosfor występuje również w organizmach żywych – w komórkach zwierzęcych i roślinnych – w postaci fosfolipidów, fosfoprotein i innych związków fosforoorganicznych, oraz w kościach.

Fosfor występuje w środowisku tylko na jednym stopniu utlenienia +5 w postaci jonu PO_4^{3-} , a jego przeciętna zawartość określana jest na 0,07% P, czyli 0,16% P_2O_5 (zawartość fosforu w minerałach i innych związkach tlenowych jest określana i podawana w postaci

* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków;
e-mail: olkuski@min-pan.krakow.pl

zawartości P_2O_5). W surowcach mineralnych jego zawartość bywa też podawana w jednostkach BPL (bone phosphate of lime – fosforan kostny – ortofosforan trójwapniowy $Ca_3(PO_4)_3$; 1% BPL = 0,458% P_2O_5). Bywa również oznaczana symbolem TPL (triphosphate of lime), 1% TPL = 1% BPL (Bolewski 1987).

Fosfor tworzy ponad 170 minerałów fosforanowych najczęściej z glinem (Al^{3+}), żelazem (Fe^{3+}) i z manganem (Mn). Mniej liczne są fosforany wapnia, stanowiące około 15% ogólnej liczby jego minerałów, ale mimo to wiążące największe jego ilości. Fosforany wapniowe – apatyty – mogą zawierać nawet ponad 30% P_2O_5 (Bolewski 1987).

1. Geneza występowania fosforu w węglu

Substancja organiczna paliw stałych jest zbudowana z kilku podstawowych pierwiastków chemicznych – węgla, tlenu, wodoru, azotu, siarki i fosforu, które są podstawą składu roślin na Ziemi.

Substancja węglowa zawiera pewną minimalną ilość fosforu związaną przez substancję organiczną węgla. Ilość fosforu jest bardzo nieduża, jednak fosfor jest stałym składnikiem węgla i wchodzi w skład jego budowy (Roga, 1954). Fosfor najprawdopodobniej miał istotny wpływ na proces uwęglenia paliw, stwierdzono bowiem, że kwas fosforowy spełnia ważną rolę prawie we wszystkich procesach konwersji węgla zachodzących w żywych organizmach.

Według B. Ryana (1995, 1997) fosfor w węglu może pochodzić z czterech źródeł, spośród których trzy to źródła nieorganiczne, a jedno organiczne. Źródłami tymi są:

- składniki osadów wprowadzonych do paleotorfowiska,
- składniki popiołu wulkanicznego,
- szczątki roślinne,
- szczątki zwierzęce.

Zawartość fosforu w węglu prawdopodobnie zależy w dużej mierze od jego zawartości w roślinach z których tworzył się węgiel oraz od tego, jaka ilość została usunięta z paleotorfowiska podczas procesu diagenety. Fosfor usunięty z materii organicznej podczas procesu tworzenia się węgla może być zdeponowany w dolnej części złoża lub w łupkach ogniotrwałych w węglu. Wysoka zawartość fosforu w złożu, lub w węglu z nim sąsiadującym, może być bardziej dowodem na przemieszczanie się fosforu w szczelinach złoża niż na zanieczyszczenie złoża fosforem pochodzącym z otaczających skał, które generalnie mają niższą zawartość fosforu.

Rozważane są dwa sposoby przemieszczania się fosforu z roślin w paleotorfowisku. Jeden jest wywoływany czynnikami nieorganicznymi w głębi paleotorfowiska, a drugi zachodzi przy udziale bakterii lub grzybów na, lub blisko powierzchni.

Fosfor podlega w głębi ziemi procesom nieorganicznym i ma to miejsce wtedy, gdy liście, kora i gałązki zawierające większość fosforu zredukowane są w warunkach beztlenowych i kwaśnych do żelu, który staje się później macerałem wityrytu. W tych warunkach fosfor rozpuszcza się do wodorortofosforanu(V) $[HPO_4]^{2-}$ i przechodzi do gnijących

roślin. Fosfor w postaci organicznej i nieorganicznej może być również rozpuszczany przez kwasy humusowe wytworzone podczas rozkładu materii organicznej w warunkach kwaśnych i beztlenowych. Rozpuszczalność wzrasta zwłaszcza przy niskiej koncentracji żelaza, gdyż taka koncentracja przyczynia się do tworzenia nierozpuszczalnych związków z fosforem (Patric, Khalid 1974). Przymyślnie fosfor może rozpuszczać się zarówno w kwasowym jak i bezkwasowym środowisku, ale prawdopodobnie jest bardziej mobilny w środowisku kwasowym zawierającym mało żelaza i bogatym w gliny zawierające wapń.

Fosfor w roślinach może podlegać mineralizacji poprzez działanie grzybów i bakterii, które (zarówno jedne jak i drugie) preferują wyższe pH występujące bliżej powierzchni paleotorfowiska. Utlenianie przez bakterie i grzyby jest odpowiedzialne za tworzenie się macerałów inertnych w węglu.

Innym źródłem fosforu może być guano lub szczątki zwierząt oraz obce ziarna minerałów fosforu (pochodzenia wulkanicznego). Izolowane minerały fosforu, takie jak monacyt lub związki pochodzące ze szczątków roślin, będą powodowały nieregularne rozmieszczenie fosforu w stosunku do popiołu w złożu węgla. Ten rodzaj fosforu jest prawdopodobnie odpowiedzialny za wysoką zawartość fosforu w niektórych próbkach niezależnie od zawartości w nich popiołu.

Według Judowicz i in. (1985) fosfor mógł przedostać się do paleotorfowiska dwoma drogami:

- z wodami gruntowymi lub powierzchniowymi – jako jony,
- z materiałem terygenicznym (lub wulkanogenicznym) – jako ziarna.

Materiał terygeniczny rozpuszczał się w wodach, a te z kolei wzbogacały w fosfor tworzący się torf.

Należy tu podkreślić, że charakter związków fosforu wchodzących w skład węgla nie został dotychczas jednoznacznie określony (Jasieńko 1995). Zdania różnych autorów na ten temat są często rozbieżne. Na przykład, w poglądach Finkelmana (1980) i Gluskotera i in. (1977) nie ma zgody, czy fosfor ma organiczne czy też nieorganiczne powinowactwo. W swoich badaniach Gluskoter pokazał, że fosfor czasami ma nieorganiczne powinowactwo, ale w większości przypadków podąża za węglem.

2. Rozmieszczenie fosforu w węglu

Wiele prac i artykułów poświęconych było badaniom rozmieszczenia fosforu w węglu. Na przykład Smith wykazał (Jasieńko 1995), że w węglu występują następujące typy mineralnych połączeń fosforu:

- połączenia rozpuszczalne na zimno w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Jest to ortofosforan(V) triwapnia,
- połączenia nie ulegające działaniu zimnych kwasów, natomiast ulegające hydrolizie w wyniku dłuższego gotowania z kwasami. Te związki fosforu związane są z organiczną substancją węglową i gromadzą się głównie w fuzynicie.

Autor ten nie wykluczał możliwości istnienia fosforu organicznego w węglu, ale uważał, że może występować tylko w nieznacznych ilościach (Jasieńko 1995).

Badania prowadzone w Głównym Instytucie Górnictwa wykazały, że węgiel zawiera większą ilość fosforu niż otrzymany z niego popiół. Opracowano metodę oznaczania całkowitej ilości fosforu w węglu metodą Kjeldahla. Różnicę między fosforem całkowitym w węglu a fosforem popiołowym stanowi fosfor organiczny (Roga, Wnękowska 1966).

Według Judowicza (Różkowska, Parzenty 1990) powiązanie fosforu w węglu może mieć dwojaki charakter – fosfor związany jest z substancją organiczną (P_{org}) oraz z substancją mineralną (P_{min}). W węglach niskofosforowych przeważa fosfor związany z substancją organiczną. Zawartość ta zmienia się jednak w bardzo szerokim zakresie (11–90% fosforu całkowitego $P_{całk.}$), a najczęściej przekracza 50% $P_{całk.}$ W węglach o wysokiej zawartości fosforu większość fosforu występuje w postaci związków mineralnych, przy czym dominują fosforany glinu i żelaza.

Prowadzone przez Różkowską badania zależności zawartości fosforu od zawartości popiołu w węglu i uzyskany rozkład koncentracji (tab. 1) wskazują, iż fosfor jest składnikiem popiołu sorpcyjnego, co oznacza, że P_{sorp} nie jest związany bezpośrednio z torfową lub węglową substancją organiczną, ale z sorbcyjnym popiołem torfu, to jest Fe_{sorb} , Al_{sorb} , Ca_{sorb} lub Mg_{sorb} . Prowadzone badania wykazały również brak korelacji pomiędzy zawartością fosforu w węglu a współczynnikiem refleksyjności wityrytu, będącym miarą stopnia metamorfizmu węgla (Różkowska, Parzenty 1990).

W latach sześćdziesiątych XX wieku Kuhl i Dąbek przeprowadzili badania dotyczące zawartości chloru i fosforu w węglach kamiennych Górnego Śląska. Szczegółowym badaniom poddano popioły z węgla kopalni Bielszowice (z pokładu 407/1). Obecność związków fosforowych stwierdzono zarówno mikroskopowo jak i chemicznie. Zawartość P_2O_5 w popiele z węgla wzbogaconego wyniosła tam 5,16% wagowych, natomiast zawartość P_2O_5 w popiele z węgla niewzbogaconego – 1,06% wagowych. Analizy składu mineralnego wykazały, że w popiele węgla wzbogaconego występuje przeszło pięciokrotny wzrost zawartości fosforytu $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ w stosunku do popiołu węgla niewzbogaconego, co świadczy o tym, że fosfor jest ściśle związany z substancją organiczną. Stwierdzono również, że występujące w węglu fosforyty są rozpuszczalne w 10% HCl (Kuhl, Dąbek 1961).

TABELA 1

Relacje między zawartością popiołu i fosforu w węglu

TABLE 1

Relation between ash and phosphorous contents in coals

Zawartość popiołu [%]	Zawartość fosforu [g/tonę]
do 10	10–2638 (średnio 406)
10–20	10–1269 (średnio 510)
20–40	41–1772 (średnio 474)

Źródło: Różkowska, Parzenty 1990

3. Minerale fosforu znajdujące się w węglu

Istnieje ograniczona ilość minerałów fosforu znajdujących się w węglu. Można podzielić je na grupy: apatyty, crandality (grupa charakteryzująca się obecnością aluminium) i monocyty charakteryzujące się obecnością pierwiastków ziem rzadkich. Fosforany mogą występować w węglu w formie związanej z tkanką roślinną oraz jako tzw. substancja wolna.

Podział na klasy występujących w węglu minerałów zawierających fosfor przedstawia tabela 2 (Strugała 1998).

Oprócz wymienionych w tabeli minerałów mogą jeszcze występować collofan i fluo-collofan. Są to drobnoziarniste odmiany mieszanin apatyty węglanowego, hydroksylowego i fluorowego o zmiennym składzie.

Badania przeprowadzone metodami mikroskopii optycznej i elektronowej wykazały, że fosforany występują na ogół jako wypełnienia komórek i porów, co wskazuje na ich syngenetyczny charakter – powstawanie na etapie tworzenia się torfu. Minerale z grupy crandalitu i monocyty często związane są z poziomem tonsteinów, co może oznaczać, że mogą mieć one również pochodzenie wulkaniczne. Ponadto fosfor może występować w węglu jako składnik szczątków organicznych, głównie muszli (Morga 2005, 2007).

W drugiej połowie lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku Rao i Walsh (1999) przeprowadzili badania występowania fosforu w węglach północnej Alaski. Stwierdzili wysoką

TABELA 2

Podział na klasy fosforanów występujących w węglu kamiennym

TABLE 2

Classification of phosphate classes occurring in hard coal

Klasa			
fosforany kwaśne	fosforany bezwodne	fosforany bezwodne zawierające inny anion (grupa apatyty podgrupa apatyty fosforanowe)	fosforany zawierające inny anion
Goyazyt $\text{SrAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$	kzenotym – (Y) $\text{Y}[\text{PO}_4]$	apatyt fluorowy $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$	evansyt $\text{Al}_3[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Gorceixyt $\text{BaAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$	monocyty (Ce,La,Nd) $[\text{PO}_4]_2$	apatyt chlorowy $\text{Ca}_5[\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$	
Crandalit $\text{CaAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$		apatyt tlenowy $\text{Ca}_5[\text{O}(\text{PO}_4)_3]$	
		apatyt hydroksylowy $\text{Ca}_5[(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$	
		apatyt węglanowy $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3]$	

Źródło: Strugała 1998

zawartość fosforu w niektórych częściach złóż. Badania wykonywane z użyciem ekstrakcji kwasowej oraz z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego pozwoliły stwierdzić, że minerałem zawierającym fosfor jest crandalit. Korelacja przedziałów wysokiej zawartości fosforu z odpowiadającym im środowiskiem osadów sugeruje, że wytrącanie fosforu odbywało się w środowisku utleniającym w stadium tworzenia się torfu. Badania cienkich warstw próbek zawierających duże ilości fosforu pokazały, że crandallit związany jest z witrynytem oraz występuje w komórkach fuzynitu. Metodą spektroskopową pokazano, że fosfor nie jest równomiernie rozmieszczony w pokładzie węgla, ale jest skoncentrowany w pewnych poziomach wewnątrz pokładu węgla. Wykazuje duże powiązanie z zawartością baru i strontu. Mikroskopem optycznym i elektronowym potwierdzono obecność crandalitu, który występuje jako cząsteczki o średnicy 2–5 μm (Rao, Walsh 1997, 1999).

4. Zawartość fosforu w węglu

Według Studnikowa (Jasieńko 1995), zawartość fosforu w węglu nie przekracza 0,3%, a na ogół mieści się w granicach 0,06–0,002%. Według innych autorów (Bertine i Goldberg, 1971) średnia zawartość fosforu w węglu szacowana jest na około 0,05% (500 ppm), przy czym dla poszczególnych złóż i zagłębi znacząco się różni.

Zawartość fosforu w węglach na świecie zmienia się od kilku do nawet kilku tysięcy ppm. Według badań prowadzonych przez Rayan, Grieve (1995) jego zawartość zależy od warunków wegetacji roślin z których powstawał węgiel w różnych okresach geologicznych oraz późniejszego metamorfizmu. Zbadano, że najwyższe wartości fosforu występują w węglach pochodzących z permu (Indie) oraz kredy (Zachodnia Kanada), a niższe z karbonu (Europa, USA). Autorzy postawili hipotezę, że większość fosforu pochodzi z roślin i że jego zawartość w węglu jest mniejsza niż można by się było spodziewać na podstawie jego zawartości w roślinach.

W tabeli 3 przedstawiono zawartość fosforu w zagłębiach węglowych różnych krajów. Jak widać, najwięcej fosforu znajduje się w węglach indyjskich – 5640 ppm. W żadnym innym zagłębiu węglowym zawartość fosforu nie jest nawet zbliżona do tej wartości. Jedynym zagłębiem, w których zawartość fosforu przekracza 1000 ppm jest zagłębie Klappan w Kanadzie. Duże zawartości fosforu, przekraczające 600 ppm (klark dla skał osadowych – zawartość w stosunku do zawartości w skorupie ziemskiej), występują w zagłębiach: Washington (763 ppm) w USA, Queensland (700 ppm) w Australii, Mist Mountain Formation (760 ppm) i Gething Formation (630ppm) w Kanadzie. W ostatniej kolumnie przedstawiono okresy geologiczne z których pochodzą wspomniane węgle.

Glick i Davis (1984) podają, że typowy zakres zmienności zawartości fosforu w węglu w 48 stanach USA mieści się w przedziale 0,001–0,229% (średnia 0,02%), natomiast zawartość P_2O_5 w popiołach węgla 0,01–3,21% (średnia 0,398%). Badania wykonano w ramach wielowariantowych obliczeń statystycznych w studium dotyczącym występowania substancji nieorganicznej w węglach amerykańskich.

TABELA 3

Zawartość fosforu w węglu w wybranych zagłębiach węgla kamiennego w świecie [ppm]

TABLE 3

Phosphorous content in worldwide coal basins [ppm]

Zagłębie węglowe/region	Zawartość P [ppm]	Okres geologiczny
USA		
Appalachian Coal Region	182	karbon
Pennsylvania	191	karbon
Illinois	260	karbon
Arkansas	8	karbon
Washington	763	trzeciorzęd
Inne węgle amerykańskie	185	różne
Wielka Brytania –Northumberland	610	karbon
Australia		
New South Wales	310	perm
Queensland	700	perm
RPA – Withbank	920	perm
Indie	5 640	perm
Japonia	400	trzeciorzęd
dawny ZSSR	570	trzeciorzęd
Kanada		
Nova Scotia	63	Karbon
Saskatchewan	226	Trzeciorzęd
Kolumbia Brytyjska		
Klappan	1 020	Kreda
Gething Formation	630	Kreda
Gates Formation	420	Kreda
Mist Mountain Formation	760	Kreda
Telkwa prospect	520	Kreda
Quinsam mine	128	Kreda
Świat	500	różne

Źródło: Rayan, Grieve 1995

W tabeli 4 przedstawiono porównanie zawartości fosforu w węglach, popiołach węglowych oraz w różnych skałach osadowych. Jak podaje Polański (1988), średnia zawartość fosforu w skorupie ziemskiej wynosi 800 g/tonę. Dla skał osadowych średnia zawartość

TABELA 4

Zawartość fosforu w węglach i popiołach węglowych na tle innych skał [g/t]

TABLE 4

Phosphorous content in coals and coal ashes and other rocks [g/t]

Środowisko geochemiczne	Zawartość fosforu*	Źródło
Skorupa kontynentalna	800	Polański A. 1988
Skały osadowe		
– ogółem	600	Judowicz J.E. i in. 1985
– ilaste	300	Polański A. 1988
– piaskowce kwarcytowe	130	Polański A. 1988
– szarogłazy	300	Polański A. 1988
– wapienie	200	Polański A. 1988
Węgłe brunatne świata	130 (±35)	Judowicz J.E. i in. 1985
Popioły węgla brunatnych świata	1000 (±160)	Judowicz J.E. i in. 1985
Węgłe kamienne świata	200 (±20); 100	Judowicz J.E. i in. 1985; Sozinow N.A. red. 1988
Popioły węgla kamiennych świata	1300 (±300)	Judowicz J.E. i in. 1985
Popioły węgla okręgu Zwickau	262–699	Bouška V. 1981*
Węgłe ostrawsko-karwińskie	44–481	Bouška V. 1981*
Polskie węgle kamienne	253–716	Wnękowska L., Czubek S. 1951*
Popioły polskich węgla kamiennych	437–21 850	Widawska-Kuśmierska J. 1981*

* Zawartość fosforu podana w oryginale jako koncentracja P_2O_5 w procentach i przeliczona na zawartość fosforu (P) w g/tonę.

Źródło: Rózkowska, Parzenty 1990

fosforu wynosi 600 g/tonę. Zawartość fosforu w węglach brunatnych świata wynosi 200 g/tonę, a w popiołach pochodzących z tych węgla 1000 ± 160 g/tonę. Węgłe kamienne świata wykazują (według Judowicza i in. 1985) zawartość fosforu 200 ± 20 g/tonę, a według Sozinowa (1988) 100 g/tonę. Popioły z tych węgla zawierają 1300 ± 300 g/tonę.

Polskie węgle kamienne zawierają 253–716 gramów fosforu na tonę, a popioły tych węgla 437–21 850 g/tonę (0,1–5% P_2O_5) (Wnękowska, Czubek 1951).

Rózkowska i Parzenty (1990) poddali analizie na zawartość fosforu próbki węgla pochodzące z otworów wiertniczych wykonanych przez Górnośląski Oddział Państwowego Instytutu Geologicznego. Próbkę te pochodziły z 22 otworów z głębokich poziomów karbonu produktywnego oraz z 5 otworów Katowickiego Przedsiębiorstwa Geologicznego z rejonu Mikołowa wierconych do spągu górnośląskiej serii piaskowcowej. Przebadano 1129 próbek, wśród których 22 stanowiły łupki węglowe. Zawartość fosforu bezpośrednio w węglu

oznaczano metodą fluorescencji rentgenowskiej na spektrometrze sekwencyjnym. Wykonano również, metodą kolorymetryczną, kilkadziesiąt oznaczeń zawartości P_2O_5 w popiołach i przeliczono na zawartość fosforu w węglu uzyskując podobny rząd wielkości jak przy użyciu spektrometru sekwencyjnego. Badania wykazały, że zawartość fosforu w górnosląskich węglach kamiennych wynosi przeciętnie 404 g/tonę (od 0 do 5000 g/tonę), wskazując zróżnicowanie zarówno stratygraficzne, jak i regionalne. Najwyższe koncentracje występują w węglach serii mułowcowej, głównie z jej dolnych ogniów, natomiast bardzo niskie w węglach z krakowskiej serii piaskowcowej. Również niska jest zawartość fosforu w węglach z górnosląskiej serii piaskowcowej szczególnie w węglach warstw siódłowych. Węgla o wysokich zawartościach fosforu występują w północnej części badanego obszaru, w górnej części warstw rudzkich.

Zróżnicowanie zawartości fosforu może występować w obrębie jednego pokładu. W węglu Górnosląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) fosfor występuje w postaci fosforanów wapnia, w tym minerałów grupy crandallitu i apatyty.

W tabeli 5 zestawiono zawartość fosforu w węglach kamiennych GZW z podziałem na serie litostratygraficzne, pokłady bilansowe GZW ogółem oraz łupki węglowe. Przedstawiono zakres koncentracji i średnią zawartość fosforu w węglach z krakowskiej serii piaskowcowej, serii mułowcowej, węglach z górnosląskiej serii piaskowcowej oraz serii paralicznej i w łupkach.

Badania zawartości fosforu w węglu koksowym wydobywanym w kopalni Pniówek prowadzone przez Morgę (2007) pokazały, że w badanych pokładach zawartość fosforu w popiele węgla zmieniała się od 0,006 do 0,220%, a średnia zawartość mieści się w zakresie 0,051–0,079% (pokłady 357/1, 360/1, 361, 363, 401/1, 403/1, 404/2). Przeprowadzone

TABELA 5
Zawartość fosforu w węglach kamiennych GZW z podziałem na serie litostratygraficzne, pokłady bilansowe, GZW ogółem oraz łupki węglowe [ppm]

TABLE 5
Phosphorous content in coals of the Upper Silesian Coal Basin, including lithostratigraphic series, balance beds and coal shales [ppm]

Zbiorowość próbna	Liczba próbek	Zakres koncentracji	Średnia
GZW ogółem	1 129	0 – >5 000	404
Węgla z krakowskiej serii piaskowcowej	47	0–536	86
Węgla z serii mułowcowej	567	20 – >5 000	522
Węgla z górnosląskiej serii piaskowcowej	193	0–2 638	306
Węgla z serii paralicznej	227	0–3 156	231
Węgla z pokładów bilansowych ogółem	608	0–3 972	424
Łupki węglowe ogółem	22	56–669	224

Źródło: Rózkowska, Parzentny 1990

analizy zmienności wartości P^a wykazały, że w badanych pokładach występuje węgiel o stosunkowo wysokiej zawartości fosforu, niekorzystnej z punktu widzenia produkcji koksu.

Kopalnia Pniówek wchodzi w skład Jastrzębskiej Spółki Węglowej (JSW) SA, obecnie jedynej w Polsce producenta węgla ortokoksowego typu 35, będącego podstawowym surowcem do produkcji koksu wielkopieczowego. Zawartość fosforu w węglach produkowanych w kopalniach JSW SA (oferta handlowa) zestawiono w tabeli 6.

TABELA 6

Zawartość fosforu w węglach kopalń Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A., styczeń 2009 r.

TABLE 6

Phosphorous content in coals of the Jastrzębska Spółka Węglowa S.A., January 2009

Kopalnia	Zawartość P^a [%]		
	minimalna	maksymalna	średnia
KWK Borynia (typ 35.1)	0,040	0,070	0,055
KWK Budryk (typ 34)	0,040	0,060	0,050
KWK Jas-Mos (typ 35.2)	0,003	0,006	0,004
KWK Krupiński (typ 34)	0,045	0,070	0,055
KWK Pniówek (typ 35.1)	0,033	0,055	0,050
KWK Zofiówka (typ 35.1)	0,025	0,050	0,033

Źródło: Jastrzębska Spółka Węglowa S.A. (<http://www.jsw.pl>)

Najmniejszą zawartością fosforu charakteryzuje się węgiel typu 35.2 wydobywany w kopalni Jas-Mos, a największą węgiel typu 35 z kopalni Borynia i typu 34 z kopalni Krupiński.

Dla porównania, australijski węgiel koksowy produkowany przez największego światowego eksportera tego typu węgla – koncern BHP Billiton Mitsubishi Alliance, charakteryzuje się średnią zawartością fosforu w zakresie od 0,007 do 0,060% (<http://bhpbilliton.com>).

Podsumowanie

Fosfor jest pierwiastkiem dość powszechnie występującym w skorupie ziemskiej, choć jego zawartość wynosi zaledwie 0,07%. Występuje w takich minerałach jak: goyazyt, gorceixyt, crandalit, ksenotym, monacyt i apatyt. Tworzy ponad 170 minerałów najczęściej z glinem, żelazem i manganem.

Charakter związków fosforu wchodzących w skład węgla nie został dotychczas jednoznacznie określony. Fosfor może być związany zarówno z substancją organiczną jak

i z substancją mineralną, jednak zdania uczonych na ten temat są podzielone. Fosfor w węglu pochodzi z roślinności z której powstał węgiel, ale też może mieć pochodzenie terygeniczne lub wulkanogeniczne.

Zawartość fosforu w światowych węglach zmienia się w szerokich granicach – od 8 ppm w Arkansas w Stanach Zjednoczonych Ameryki do 5640 ppm w Indiach, natomiast średnia zawartość wynosi około 500 ppm.

W przypadku węgla z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zawartość fosforu zmienia się od 0 do 5000 ppm, średnio wynosi 404 ppm. Zaobserwowano duże zróżnicowanie regionalne i stratygraficzne. Najwięcej fosforu występuje w węglach serii mułowcowej, a najmniej w węglach serii krakowskiej i piaskowcowej. W przypadku węgla koksowego z kopalń Jastrzębskiej Spółki Węglowej SA najmniejszą zawartością fosforu charakteryzuje się węgiel wydobywany w kopalni Jas-Mos, a największą węgiel z kopalń Borynia i Krupiński.

Mimo małej zawartości w węglu, fosfor jest bardzo istotnym parametrem, zwłaszcza w węglach koksowych stosowanych jako składniki mieszanek wsadowych przy produkcji koksu. Prawie cały fosfor (około 98%) z węgla przechodzi do koksu, a podczas procesu wielkopiecowego do stali powodując jej kruchość.

LITERATURA

- Bertine K.K., Goldberg E.D., 1971 – Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science* vol. 173. s. 233–235.
- BHP Billiton Mitsubishi Alliance (<http://bhpbilliton.com>).
- Bolewski A., 1987 – Geochemia, [W:] Surowce Mineralne Świata. Fosfor – P₂O₅. Wyd. Geologiczne. Warszawa, s. 15–19.
- Bouška V., 1981 – Geochemistry of coal. Academia, Prague.
- Finkelman R.B., 1980 – Modes of Occurrence of Trace Elements in Coal; unpublished Ph.D. thesis, University of Maryland, 301 stron. [W:] Rayan B.D., Grieve D.A., 1995 – Source and distribution of phosphorus in British Columbia coal seams.
- Glick D.C., Davis A., 1984 – Variability in the inorganic content of United States coals – a multivariate statistical study of final report. Part 10 (DOE-30013-Flo) to the US Dept. of Energy under contract no. DE-AC22-80PC 30013, 404 pp. [W:] Rao P.D., Walsh D.E., 1999 – Influence of environments of coal deposition on phosphorous accumulation in a high latitude, northern Alaska, coal seam. Elsevier. *International Journal of Coal Geology* 38 (1999) s. 261–284.
- Gluskoter J.J., Ruch R.R., Miller W.G., Cahill R.A., Dreher G.B., Kuhn J.K., 1977 – Trace elements in Coal: Occurrence and Distribution; Illinois State Geological Survey, Circular 499.
- Jasińko S., (red.), 1995 – Chemia i fizyka węgla. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław. Jastrzębska Spółka Węglowa (<http://www.jsw.pl>).
- Judowicz J.E., Kietris M.P., Mierc A.W., 1985 – Elementy primiesi w iskopajemych ugliach. Izd. Nauka, Leningrad.
- Kuhl J., Dąbek H., 1961 – O chlorze i fosforze w węglach kamiennych Górnego Śląska. *Przegląd Górniczy* nr 9, s. 443–446.
- Morga R., 2005 – Występowanie fosforu w węglu kamiennym i jego znaczenie w produkcji koksu. *Przegląd Górniczy* nr 3, s. 31–32.
- Morga R., 2007 – Struktura zmienności zawartości fosforu w eksploatowanych pokładach węgla kamiennego KWK Pniówek. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 23, z. 1, s. 29–48.

- Patric W.H., Khalid R.A., 1974 – Phosphate Release and Sorption by Soils and Sediments: Effect of Aerobic and Anaerobic Conditions. *Science* vol. 186, s. 53–55.
- Pawell M.A., 1987 – The Inorganic Geochemistry of Two Western U.S. Coals: Emery Coal Field, Utah and Powder River Coal Field, Wyoming, unpublished Ph.D. thesis, University of Western Ontario, London, Ontario, [W:] Rayan B.D., Grieve D.A., 1995 – Source and distribution of phosphorus in British Columbia coal seams.
- Polański A., 1988 – Podstawy geochemii. Wyd. Geol., Warszawa.
- Rao P.D., Walsh D.E., 1997 – Nature and distribution of phosphorous minerals in Cook Inlet coals, Alaska. *International Geological Fieldwork*, paper 1998-1.
- Rao P.D., Walsh D.E., 1999 – Influence of environments of coal deposition on phosphorous accumulation in a high latitude, northern Alaska, coal seam. *Elsevier. International Journal of Coal Geology* 38 (1999), s. 261–284.
- Rayan B., Khan M., 1997 – Maceral affinity of phosphorus in coals from the Elk Valley Coalfield, British Columbia. *Geological Fieldwork*, paper 1998-1.
- Rayan B.D., Grieve D.A., 1995 – Source and distribution of phosphorus in British Columbia coal seams. *Geological Fieldwork* 1995, Paper 1996-1.
- Roga B., 1954 – Węgiel kamienny. Przeróbka i użytkowanie. PWT, 1954.
- Roga B., Wnękowska L., 1966 – Analiza węgla i koksu. WNT, Warszawa.
- Rózkowska A., Parzenty H., 1990 – Zawartość fosforu w węglach kamiennych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Kwartalnik Geologiczny* t. 34, nr 4, s. 611–622.
- Sozinov N.A., red., 1988 – *Металогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ*. Изд. Наука, Москва.
- Strugała A., 1998 – Substancja mineralna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie koksowania. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 14, z. 1, s. 5–30.
- Widawska-Kuśmierska J., 1981 – Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. *Przegląd Górniczy* nr 7–8, s. 455–459.
- Wnękowska L., Czubek S., 1951 – Oznaczanie fosforu w węglu kamiennym. *Pr GIG. Kom.*, 83, [W:] Rózkowska, Parzenty H., 1990 – Zawartość fosforu w węglach kamiennych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Kwartalnik Geologiczny* t. 34, nr 4, s. 611–622.

WYSTĘPOWANIE FOSFORU W WĘGLU KAMIENNYM

Słowa kluczowe

Fosfor, minerały fosforu, węgiel kamienny, GZW

Streszczenie

W artykule przedstawiono zagadnienie występowania fosforu w węglu. W oparciu o studia literaturowe scharakteryzowano fosfor, nie tylko jako pierwiastek powszechnie występujący w organizmach żywych, w komórkach zwierzęcych i roślinnych, a także w kościach, lecz przede wszystkim jako nieodłączny składnik węgla. Pokazano genezę występowania fosforu w węglu. Zwrócono uwagę na przechodzenie fosforu bezpośrednio z roślinności tworzącej węgiel, jak również przez infiltrację wód przez paleotorfowisko, procesy terygeniczne i wulkanogeniczne. Fosfor w roślinach może podlegać mineralizacji poprzez działanie grzybów i bakterii. Tego typu procesy utleniania prowadzą do tworzenia się macerałów inertnych w węglu. Poddano też analizie rozkład fosforu w węglu. Może on mieć różnorodny charakter, fosfor może być związany z substancją organiczną lub nieorganiczną. Nie znaleziono natomiast korelacji pomiędzy zawartością fosforu w węglu a współczynnikiem refleksyjności wityritu, będącym miarą stopnia metamorfizmu. Porównano wyniki badań wielu naukowców zajmujących się problematyką występowania pierwiastków śladowych w węglach zarówno polskich jak i zagranicznych. Omówiono minerały fosforu znajdujące się w węglu. Podstawowe to: goyazyt, gorceixyt, crandalit,

ksenotym, monacyt i apatyt. Niektóre minerały związane są z tonsteinami, co może świadczyć o ich pochodzeniu wulkanicznym. Zasadniczą część artykułu, poświęcono zawartości fosforu w węglu. Przedstawiono zawartość fosforu w węglach pochodzących z różnych zagłębi węglowych w świecie, między innymi z USA, Wielkiej Brytanii, Australii, RPA, Indii, Japonii, dawnego ZSRR, Kanady oraz Polski. Przedstawiono również zawartość fosforu w popiołach węglowych oraz w różnych rodzajach skał osadowych towarzyszących złożom węgla. Na podstawie licznych badań stwierdzono, że średnia zawartość fosforu w światowych węglach wynosi 500 ppm, co tylko nieznacznie odbiega od średniej zawartości fosforu w polskich węglach – 404 ppm. Maksymalna zawartość fosforu występuje w węglach indyjskich i wynosi 5640 ppm. W dalszej części artykułu przedstawiono zawartość fosforu w węglach GZW z podziałem na serie litostratygraficzne, pokłady bilansowe oraz łupki węglowe. Pokazano także zawartość fosforu w węglach kopalń Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. będącej producentem węgla koksowych. Jak wiadomo, zawartość fosforu w węglu koksowym jest jednym z podstawowych parametrów świadczących o jego wartości użytkowej, w związku z czym znajomość tego parametru ma zasadnicze znaczenie z punktu widzenia sprzedaży węgla koksowego.

OCCURRENCE OF PHOSPHORUS IN HARD COAL

Key words

Phosphorus, phosphorus minerals, hard coal, Upper Silesian Coal Basin

Abstract

Occurrence of phosphorus in hard coal has been discussed in the present study. Based on literature, the phosphorus has been characterized not only as element occurring in live organisms, animal and plant cells, in bonds, but first of all, as inseparable constituent of hard coal. Origin of the phosphorus occurrence in hard coal has also been discussed. The attention was paid not only at phosphorus delivery from the plants forming the coal, but also at the problem of water infiltration through peat-bog, as well as terrigenous and volcanic processes. Phosphorus occurring in plants can be exposed to mineralization accompanied with fungus and bacteria activity. Such type of oxidation leads to formation of neutral macerals in coal. A problem of phosphorus decomposition in coal was also examined. The decomposition can be run in different modes. Phosphorus presence can be related with organic or inorganic substance. However, correlation between phosphorus content in coal and vitrinite reflectivity, being a metamorphism measure, was not proved. Various examination results cited by various scientists involved in problems of the trace element occurrence in coals occurring in Poland, and through over the World, were compared. Phosphorus minerals occurring in hard coal, mainly: goyazyt, gorceixyt, crandalcit, xenotime, monzite and apatite, were also discussed. Origin of some minerals is related with tonstein, what can prove their volcanic origin. Problem of the content of phosphorus in hard coal comprises fundamental part of the article. Content of phosphorus in hard coal derived from various coal basins, among the others from USA, Great Britain, Australia, RPA, India, Japan, and Russia, has been also discussed. Content of phosphorus in coal ashes and various types of sedimentary rocks accompanying coal deposits, has also been presented. Based on numerous examinations it has been proved that the mean phosphorus content in worldwide coals amounts for 500 ppm, what only slightly differs from the phosphorus content observed in Polish coals – 404 ppm. Maximal phosphorus content was observed in India coals, amounting for 5640 ppm. Phosphorus content in coals from the Upper Silesian Coal Basin, including classification into lithostratigraphic series, balance beds and coal shales, has been presented in the next part of the present study. Phosphorus content in coals exploited by Jastrzębska Spółka Węglowa S.A. producing coking coal, was also presented. As commonly known, phosphorus content in coking coal is an important factor of its usability, thus this parameter is a critical factor for sale of the coking coal.

