

Hanna MISZKIEWICZ¹, Stanisław BIELECKI¹, Sławomir KADŁUBOWSKI²

¹ Politechnika Łódzka, Instytut Biochemii Technicznej

ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

² Politechnika Łódzka, Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

ul. Wróblewskiego 15, 93-590 Łódź

e-mail: hanna.miszkievicz@p.lodz.pl

Biopłynnienie polskiego chemicznie utlenionego węgla brunatnego

W pracy przedstawiono wpływ wstępnej obróbki węgla brunatnego z kopalni Bełchatów kwasem azotowym, nadmanganianem potasu, nadtlenkiem wodoru i ozonowania na stopień jego biopłynnienia w warunkach hodowli wglębnej przy udziale *Fusarium oxysporum* 1101. Przeprowadzono pomiar potencjału zeta i analizę FTIR węgla brunatnego wstępnie obrobionego związkami utleniającymi oraz badano stopień jego biopłynnienia w hodowli wglębnej zawieszinowej w porównaniu z węglem nieobrabianym. Uzyskane wyniki wskazują, że obróbka badanego węgla brunatnego zarówno kwasem azotowym, jak i nadtlenkiem wodoru spowodowała zmiany ładunku elektrostatycznego powierzchni węgla oraz zwiększenie zawartości grup karboksylowych i ketonowych w porównaniu do obróbki nadmanganianem potasu i ozonowania. Produkt 10-dobowego biopłynnienia węgla wstępnie obrabianego HNO₃ charakteryzował się największym stopniem uwolnienia kwasów huminowych. Obróbka węgla KMnO₄ była również korzystna z punktu widzenia wartości otrzymanego produktu biopłynnienia (duży stopień upłynnienia i uwolnienia kwasów huminowych i fulwowych). Natomiast zastosowane warunki ozonowania węgla okazały się niekorzystne. Zawartość zidentyfikowanych grup funkcyjnych (analiza FTIR) była wyraźnie większa w produktach biopłynnienia węgla poddanego wstępnym obróbkom.

Słowa kluczowe: węgiel brunatny, utlenianie, *Fusarium oxysporum*, biopłynnienie

Wprowadzenie

Węgiel brunatny, oprócz korzyści dla gospodarki państwa, wywiera negatywny wpływ na środowisko naturalne spowodowany pozyskiwaniem z niego energii na drodze spalania. Innym sposobem jego wykorzystania jest termiczne upłynnienie lub zgazowywanie. Jednakże procesy te wymagają dużych nakładów operacyjnych i inwestycyjnych, przez co są nieatrakcyjne ekonomicznie. Rozwój innych metod upłynnienia węgla jest więc bardzo istotny z punktu widzenia gospodarki i ochrony środowiska. Jedną z takich metod jest solubilizacja z użyciem mikroorganizmów, tzw. biosolubilizacja. Jest to metoda czysta i opłacalna, a także umożliwiająca otrzymywanie złożonych związków aromatycznych, które następnie mogą być przekształcane w produkty o wartości dodanej [1].

Na wydajność biosolubilizacji wpływ mają takie czynniki, jak: wielkość cząstek węgla, miejsce pobrania węgla czy udział masowy pierwiastka tlenu. W celu

zwiększenia zawartości tlenu węgiel brunatny poddaje się obróbce wstępnej utleniaczami, takimi jak kwas azotowy(V) [2], nadtlenek wodoru [3-5], nadmanganian potasu [6] czy ozon [7]. Utleniające działanie powyższych związków powoduje zwiększenie ilości grup zawierających tlen, a przez to reaktywności substratu. Każdy utleniacz działa nieco inaczej.

Pod wpływem działania kwasu azotowego dochodzi do rozpuszczenia materii nieorganicznej. Powoduje to zwiększenie objętości porów. Dodatkowo kwas azotowy reaguje z grupami funkcyjnymi węgla brunatnego. Zachodzą takie reakcje, jak: karboksylacja pierścieni aromatycznych, utlenianie bocznych grup alkilowych pierścieni aromatycznych i nitrowanie pierścieni aromatycznych. Obróbka wstępna kwasem azotowym zwiększa zawartość kwasów huminowych, grup funkcyjnych zawierających tlen i azot. Następuje znaczny wzrost ilości grup karboksylowych, karbonylowych, nitrowych, estrowych, aldehydowych lub hydroksylowych i węgla alifatycznego połączonego z tlenem. Na skutek działania kwasu azotowego całkowita zawartość pierwiastka węgla maleje [8].

Utlenianie węgla nadtlenkiem wodoru powoduje utlenianie pierwszorzędowych alkoholi do odpowiednich aldehydów oraz produktów zdegradowanych związków organicznych, bardziej uwodornionych i zawierających o 10% więcej grup karboksylowych [4]. Z kolei utlenianie węgla nadmanganianem potasu następuje selektywnie. Głównie utleniane są łańcuchy boczne parafin i olefin oraz terminalne grupy pierścieni aromatycznych odpowiedzialne za tworzenie kwasów polikarboksylowych [6].

Kolejnym przykładem wstępnej obróbki chemicznej węgla brunatnego jest ozonowanie. Prowadzi ono do redystrybucji atomów tlenu w grupach funkcyjnych w strukturze węgla. Procesy utleniania w węglu brunatnym zachodzące pod wpływem działania tlenu cząsteczkowego prowadzą do zmian grup funkcyjnych zawierających tlen. Podczas ozonowania węgla dochodzi do przemian w fazie amorficznej, tj. powstawania zasocjowanych kryształów. Asocjacja kryształów wynika z upakowywania płaszczyzn aromatycznych po uprzednim oddzieleniu podstawników. Ozonowaniu węgla brunatnego towarzyszy rozkład fragmentów dużych makromolekuł i tworzenie słabszych wiązań [7].

Celem pracy był dobór metody wstępnej chemicznej obróbki węgla brunatnego, zapewniającej zwiększenie wydajności procesu jego biosolubilizacji. Jako czynniki utleniające węgiel brunatny zastosowano kwas azotowy, nadmanganian potasu, nadtlenek wodoru i ozonowanie. Proces biosolubilizacji węgla brunatnego prowadzono w warunkach hodowli wglębnej przy udziale *Fusarium oxysporum* 1101, wyizolowanego w Instytucie Biochemii Technicznej, który wykazywał zdolność upłynniania surowego węgla brunatnego. Przeprowadzono pomiar potencjału zeta i analizę FTIR węgla brunatnego surowego i wstępnie obrobionego związkami utleniającymi oraz badano stopień jego biosolubilizacji w hodowli wglębnej zawiesinowej w porównaniu z węglem nieobrabianym. Produkty biosolubilizacji węgla brunatnego nieobrabianego i wstępnie obrobionego związkami utleniającymi analizowano metodami UV-VIS i FTIR.

1. Materiały i metody

1.1. Węgiel brunatny i jego wstępna obróbka

W badaniach wykorzystano węgiel brunatny z Kopalni Węgla Brunatnego Bełchatów Polska. Próbkę węgla rozdrobniono na cząstki o wielkości $1\div 3$ mm wstępnie obrabiano: kwasem azotowym (6 g węgla/10 ml 8 M HNO_3) [8] lub 30% H_2O_2 (2 g/30 ml H_2O_2) przez 48 godzin lub 5% KMnO_4 (10 g węgla/80 ml KMnO_4) w łaźni wodnej o temperaturze 90°C z mieszaniem. Po tym czasie wstępnie obrabiane węgle przemywano wodą destylowaną aż do uzyskania obojętnego pH, oddzielano na lejku Buchnera i suszono w 60°C do stałej wagi [6]. Ozonowanie węgla (5 g w 100 ml chloroformu) prowadzono w reaktorze z intensywnym mieszaniem (temperatura 25°C , czas 6 godzin), przy szybkości przepływu ozonu $0,1 \text{ dm}^3/\text{min}$ ($80 \text{ g}/\text{m}^3$), następnie przemywano acetonem i suszono w 60°C do stałej wagi [7].

1.2. Mikroorganizm

W badaniach wykorzystano szczep *Fusarium oxysporum* 1101 wyizolowany z wód powierzchniowych w miejscu sortowania węgla brunatnego w kopalni w Bełchatowie. Szczep ten zdeponowano w kolekcji czystych kultur Instytutu Biochemii Technicznej Politechniki Łódzkiej. Badania wstępne wykazały, że posiada on zdolność biosolubilizacji węgla brunatnego. Do uaktywniania (30°C , 7 dni) oraz przechowywania (4°C) szczepu stosowano skosy z podłożem Czapek-Dox.

1.3. Podłoże hodowlane i warunki hodowli płynnych

Do hodowli stosowano płynne podłoże Czapek-Dox z dodatkiem 0,2% (w/v) glutamianu sodu [3] i 0,1% (w/v) miazgi węgla brunatnego o wymiarach ziarna $150\div 300 \mu\text{m}$ (podłoże indukowane). Kolby płaskodenne o pojemności 500 cm^3 , zawierające po 100 cm^3 podłoża hodowlanego, szczepiono 1 cm^3 zawiesiny spor o gęstości $2\times 10^5 \text{ jtk}/\text{cm}^3$. W trzecim dniu hodowli dodawano 5% (w/v) odpowiednio obrabianego sterylnego węgla brunatnego i hodowlę kontynuowano.

1.4. Metody analityczne

Spektroskopię w podczerwieni węgla stałego (zarówno wstępnie obrabianego, jak i nieobrabianego) wykonano z wykorzystaniem aparatu Nicolet Avatar 330 producent Thermo USA.

Potencjał zeta cząsteczek badanego węgla zawieszonych w wodzie destylowanej oznaczono przy użyciu aparatu Nano-ZS Malvern Instruments Ltd. Biomase i nierozpuszczony węgiel z płynu hodowlanego separowano przez wirowanie (9000 rpm , 15 minut, temp. 25°C). W supernatantach mierzono pH oraz ilość uwolnionych kwasów huminowych i fulwowych poprzez pomiar absorbancji odpowiednio przy 450 i 650 nm. Otrzymaną po oddzieleniu supernatantu nie-

rozpuszczalną pozostałość suszono do stałej wagi (temp. 60°C). Stopień biosolubilizacji odpowiadał ubytkowi suchej masy substratu. Produkty biosolubilizacji węgla brunatnego analizowano metodą spektroskopii UV-VIS (aparat PG Instrument T80 UV/VIS) oraz w podczerwieni (aparat Nicolet Avatar 330 producent Thermo USA).

2. Wyniki i dyskusja

2.1. Charakterystyka wstępnie obrobionego węgla

Charakterystyka wstępnie obrobionego węgla brunatnego obejmowała wykonanie pomiaru potencjału zeta, analizę FTIR oraz oznaczenie ubytku masy w czasie wstępnej obróbki węgla.

Pomiar potencjału zeta badanego węgla

Wodne zawiesiny węgla mogą posiadać pH zarówno zasadowe, jak i kwasowe, co jest związane z zawartością tlenu. Na powierzchni węgla istnieje wiele grup tlenowych o charakterze kwasowym, jak również zasadowym. Badany węgiel brunatny po wstępnej obróbce rozarty na miał w moździerzu zawieszono w wodzie destylowanej i dokonano pomiaru potencjału zeta. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 1.

Na podstawie pomiaru potencjału zeta (charakteryzującego powierzchniowy ładunek elektrostatyczny) węgla brunatnego nieobrabianego oraz obrabianego stwierdzono najniższy potencjał (–29 mV) dla węgla brunatnego wstępnie obrobionego roztworem KMnO_4 .

Tabela 1. Potencjał zeta wstępnie obrabianego węgla brunatnego

Table 1. Zeta potential of pretreated brown coal

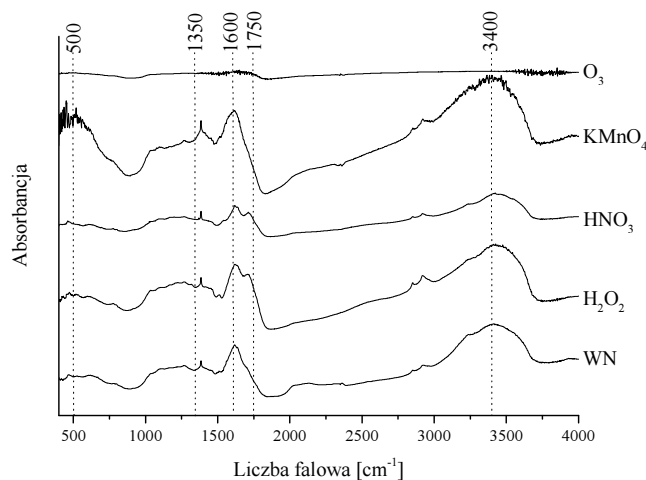
Rodzaj węgla	Potencjał zeta, mV
Nieobrabiany	–17,2
Obrabiany 8 M HNO_3	–3,2
Obrabiany 5% KMnO_4	–29,3
Obrabiany 30% H_2O_2	–0,44
Ozonowany	1,03

Obróbka węgla brunatnego HNO_3 , H_2O_2 i ozonowanie spowodowały wzrost potencjału zeta w stosunku do węgla nieobrabianego odpowiednio do –3,18; –0,44 mV i do +1,03 mV.

Otrzymane wyniki wskazują na znaczny wzrost zawartości grup tlenowych o charakterze kwasowym na powierzchni węgla obrabianego odpowiednio ozonem, nadtlenkiem wodoru i kwasem azotowym. Obserwacje te potwierdzają wyniki podane w pracach [8-10], gdzie autorzy uważają, że potencjał zeta wodnych zawiesin węgla spada wraz ze wzrostem pH.

Analiza FTIR badanego węgla

Próbki rozrąbanego na miął węgla nieobrobionego i obrobionego (z dodatkiem bromku potasu) poddano analizie FTIR. Wynik analizy przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Widma FTIR węgla brunatnego nieobrobionego (WN) i wstępnie obrabianego (HNO₃, H₂O₂, KMnO₄, O₃)

Fig. 1. FTIR spectra of the raw brown coal (WN) and of the pretreated brown coal (HNO₃, H₂O₂, KMnO₄, O₃)

Na podstawie analizy widm FTIR stwierdzono, że widma zarówno węgla nieobrobianego, jak i węgla obrabianych miały podobny charakter z wyjątkiem widma węgla ozonowanego, które praktycznie nie zawierało żadnego maksimum absorpcji (rys. 1). Może być to spowodowane zmianami strukturalnymi podczas procesu ozonowania: przegrupowaniem grup zawierających tlen, zwiększeniem oddziaływań niekowalencyjnych, nakładaniem się pierścieni aromatycznych, a stąd zwiększeniem zwartości struktury [7]. Dla pozostałych badanych prób zidentyfikowano trzy główne piki: I (1350 cm⁻¹) - grupy eterowe; II (1600 cm⁻¹) - grupy karbonylowe, III (3400 cm⁻¹) - grupy hydroksylowe w alkoholach, fenolach i kwasach karboksylowych oraz dwa nowe piki: (I) dla widm węgla obrabianego kwasem azotowym i nadtlakiem wodoru, dla liczby falowej około 1750 cm⁻¹, który odpowiada grupom karboksylowym, ich ilość wyraźnie się zwiększyła, bardziej dla węgla obrabianego nadtlakiem wodoru, (II) dla widma węgla obrabianego KMnO₄, dla liczby falowej ok. 500 cm⁻¹, który odpowiada węglowodorom aromatycznym (C_{Ar}-H), alkoholom i fenolom (O-H) [8, 11, 12].

Pod działaniem kwasu azotowego, w wyniku reakcji utleniania, następowało zwiększenie stężenia alifatycznych grup karboksylowych i karbonylowych występujących w materii organicznej węgla. Natomiast obróbka H₂O₂ i KMnO₄ w wyniku oksydacyjnej degradacji spowodowała zwiększenie grup hydroksylowych, metylo- wych, metylenowych i karbonylowych [6]; w przypadku H₂O₂ obserwowano wyraźny wzrost piku (1750 cm⁻¹) identyfikującego grupy karboksylowe [4].

Zmiana organizacji makromolekularnej materii organicznej węgla pod wpływem ozonowania wynika z przekształcenia fazy amorficznej, tj. tworzenia krystalicznych asocjacji wynikających z upakowania płaszczyzny fragmentów aromatycznych po oddzieleniu ich podstawników [7].

Wpływ obróbki węgla na ubytek suchej masy

Utlenianie węgla w sposób nieunikniony prowadzi do jego straty. W związku z tym proces utleniania należy zoptymalizować, biorąc pod uwagę zarówno stopień zmian struktury węgla, jak i straty węgla. Ubytki suchej masy węgla brunatnego w trakcie procesu obróbki wstępnej przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. **Ubytek suchej masy w czasie wstępnej obróbki węgla brunatnego**

Table 2. **The loss of dry matter during the pretreatment of brown coal**

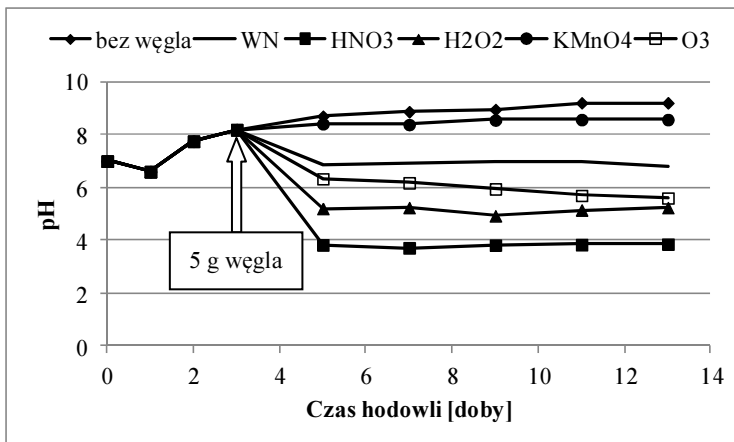
Rodzaj obróbki	Wyjściowa masa g	Średni ubytek suchej masy %
8 M HNO ₃	18	29,1
30% H ₂ O ₂	10	50,9
5% KMnO ₄	10	1,8
O ₃	22	8,3

Po procesie obróbki wstępnej węgla brunatnego największy ubytek masy odnotowano dla węgla traktowanego nadtlentkiem wodoru (50,9%), co jest zjawiskiem niekorzystnym z ekonomicznego punktu widzenia. Dla pozostałych związków utleniających odnotowano zdecydowanie niższe ubytki suchej masy substratu - dla kwasu azotowego 29,1%, ozonu 8,3% i najmniejszy (1,8%) w procesie obróbki węgla nadmanganianem potasu.

2.3. Wpływ wstępnej obróbki węgla na pH hodowli

Zmiany pH w hodowli wglębnej *F.oxysporum* 1101 bez dodatku i z dodatkiem węgla brunatnego wstępnie obrabianego przedstawiono na rysunku 2.

W pierwszej fazie procesu (3 doby) do momentu dodania węgla do podłoża hodowlanego obserwowano wzrost pH, który był spowodowany biosyntezą substancji alkalicznych przez badany szczep. W kolejnym etapie hodowli zawiesinowych *Fusarium oxysporum* 1101 z dodatkiem 5% węgla (po 2 dobach od dodania węgla do hodowli) zanotowano największy spadek pH w porównaniu do hodowli kontrolnej (bez dodatku węgla), związany z uwalnianiem znacznych ilości produktów biosolubilizacji o charakterze kwasowym: kwasów huminowych i fulwowych. Po 13 dobach procesu największy spadek pH zanotowano dla hodowli z węglem brunatnym obrabianym HNO₃ i H₂O₂ (odpowiednio do 3,9 i 5,2), natomiast najmniejszy (do 8,6) dla hodowli z węglem obrabianym KMnO₄. Tak duży spadek pH w próbach z węglem obrabianym wstępnie kwasem azotowym związany jest również z pozostałością kwasu azotowego w porach węgla.



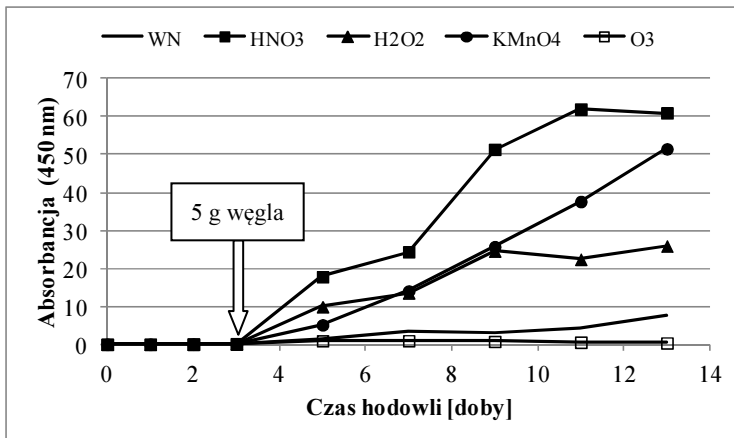
Rys. 2. Zmiany pH w hodowlach wstrząsanych bez dodatku i z dodatkiem węgla brunatnego nieobrabianego (WN) oraz wstępnie obrabianego (HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , O_3)

Fig. 2. Changes in pH during suspension cultures in the medium supplied with the raw brown coal (WN) and the pretreated brown coal (HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , O_3) or without any coal

Podobny profil zmian pH obserwowali Yuan i inni w hodowli *Penicillium decumbens* P6 [13].

2.4. Wpływ wstępnej obróbki węgla na uwalnianie kwasów huminowych

Dynamikę uwalniania kwasów huminowych w hodowli wglębnej *F. oxysporum* 1101 bez dodatku i z dodatkiem węgla brunatnego wstępnie obrabianego przedstawiono na rysunku 3.



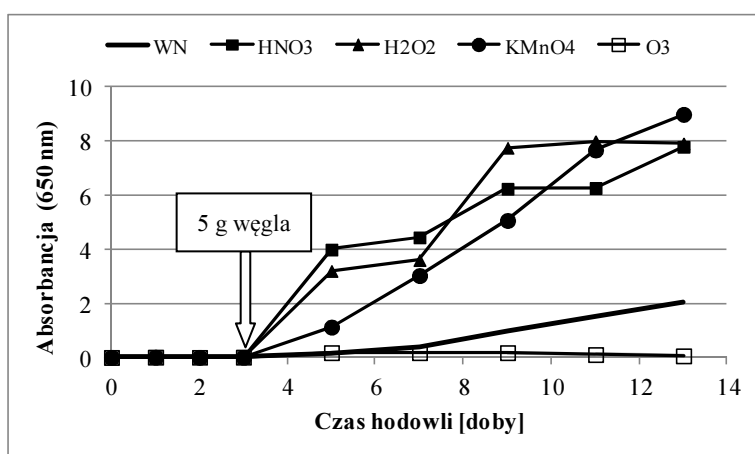
Rys. 3. Wpływ wstępnej obróbki węgla brunatnego na dynamikę uwalniania kwasów huminowych

Fig. 3. The influence of brown coal pretreatment on the dynamics of humic acids release

Największą zawartość kwasów huminowych (8-krotnie większą względem hodowli z węglem nieobrabanym) odnotowano dla hodowli z węglem obrabanym HNO_3 (rys. 3). Dla węgla obrabianych KMnO_4 i H_2O_2 zaobserwowano odpowiednio ok. 6- i 3,5-krotnie większą zawartość kwasów huminowych, natomiast w hodowlach z węglem ozonowanym stwierdzono nieznaczną biosolubilizację i obecność osadu w postaci bardzo drobnych krystalicznych cząstek.

2.5. Wpływ wstępnej obróbki węgla na uwalnianie kwasów fulwowych

Wpływ wstępnej obróbki węgla na dynamikę uwalniania kwasów fulwowych w badanych próbach pochodowlanych ilustruje rysunek 4.



Rys. 4. Wpływ wstępnej obróbki węgla na dynamikę uwalniania kwasów fulwowych

Fig. 4. The influence of brown coal pretreatment on the dynamics of fulvic acids release

W przeprowadzonych hodowlach największą zawartość kwasów fulwowych (4,7-krotnie większą względem hodowli z węglem nieobrabanym) oznaczono w płynie pochodowlany z węglem obrabanym KMnO_4 (rys. 4). W próbach z hodowli z węglem obrabanym H_2O_2 i HNO_3 zaobserwowano odpowiednio 3,95- i 3,9-krotnie większą zawartość kwasów fulwowych. Ilość uwolnionych kwasów fulwowych z matrycy węgla ozonowanego w hodowli zawieszinowej była śladowa ($A_{650} = 0,055$).

W tabeli 3 przedstawiono wyniki uzyskane w 10-dobowych hodowlach zawieszinowych *F. oxysporum* 1101 szczepionych 10 ml płynnego inokulum trzydobowego.

Produkt 10-dobowej biosolubilizacji węgla wstępnie obrabianego HNO_3 charakteryzował się najniższym pH (4,1), największym stopniem uwolnienia kwasów huminowych ($A_{450} = 62$) i największym ubytkiem suchej masy (69%). Ponadto w tym wariantcie hodowli stwierdzono najwyższą wartość E4/E6 (9,8). Wartość ta wzrasta wraz z obniżaniem się masy molowej, zawartości skondensowanych pierścieni aromatycznych oraz wraz ze wzrostem zawartości tlenu [14].

Tabela 3. **Badane parametry zawiesinowych hodowli *F.oxysporum* 1101**Table 3. **Examined parameters of the suspension cultures of *F.oxysporum* 1101**

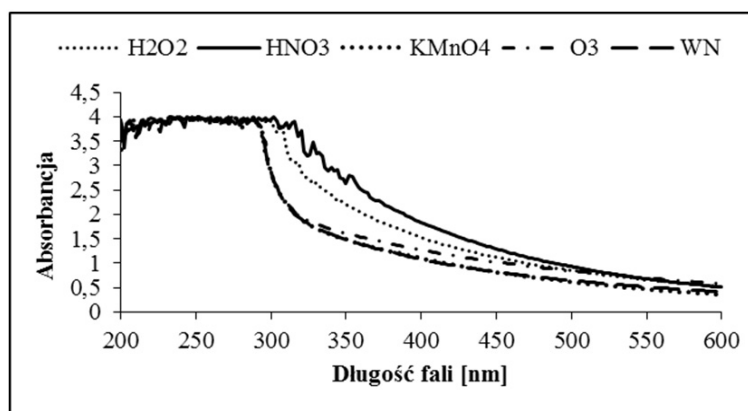
Rodzaj obróbki węgla	pH	Absorbancja		E ₄ /E ₆ (absorbancja 450 nm/ absorbancji 650 nm)	Ubytek s.m. %
		(450 nm)	(650 nm)		
Nieobrabiiany	6,9	5,4	1	5,4	22
8 M HNO ₃	4,1	62	6,3	9,8	69
30% H ₂ O ₂	4,8	23	8	2,9	49
5% KMnO ₄	8,5	38	7,7	4,9	58
O ₃	5,8	1	0,34	2,9	30

2.6. Charakterystyka produktów biosolubilizacji węgla wstępnie obrabianego

Otrzymane produkty biosolubilizacji wstępnie obrabianego węgla brunatnego scharakteryzowano metodą analizy UV-VIS i FTIR.

Analiza UV-VIS

Widma produktów biopłynnionego węgla nieobrabanego i poddanego wstępnym obróbkom przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Widma UV-VIS produktów biosolubilizacji węgla nieobrabanego (WN) i wstępnie obrabianego (HNO₃, H₂O₂, KMnO₄, O₃)

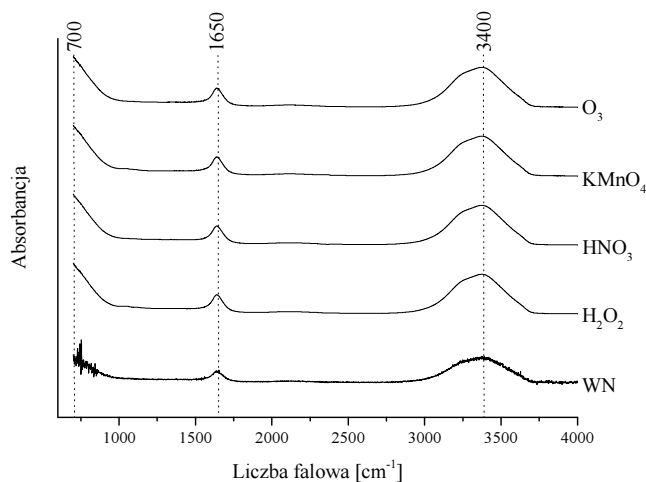
Fig. 5. UV-VIS spectra of the biosolubilization products of the raw brown coal (WN) and the pretreated brown coal (HNO₃, H₂O₂, KMnO₄, O₃)

Zakres maksimum absorbancji dla płynów pochodzących to 230÷300 nm. Maksimum absorbancji przy 220 nm wskazuje na obecność alkadienów, przy 240 nm - na obecność podstawników alkilowych nienasyconych aldehydów i ketonów, a od 260 do 300 - na obecność związków aromatycznych (w tym fenolu) [10, 12].

Charakter widm absorbancji dla hodowli z dodatkiem węgla brunatnego nieobrobionego oraz obrobionego nadmanganianem potasu i ozonowanego jest podobny, natomiast widma absorbancji dla hodowli z dodatkiem węgla brunatnego obrobionego kwasem azotowym i nadtlenkiem wodoru charakteryzują się występowaniem szerszego zakresu maksimum absorbancji. Związane jest to z większą różnorodnością związków powstałych podczas procesu obróbki wstępnej (prawdopodobnie w wyniku reakcji karboksylacji, utleniania bocznych grup alkiowych pierścieni aromatycznych oraz ich nitrowania).

Analiza FTIR

Otrzymane rezultaty analizy FTIR produktów biosolubilizacji węgla nieobrabianego i wstępnie obrabianego przedstawiono na rysunku 6. Analiza widm FTIR wykazała całkowite pokrycie się widm produktów biosolubilizacji węgla obrabianych HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 i O_3 . Miały one charakter podobny do widma produktów solubilizacji węgla nieobrabianego. Zidentyfikowano trzy główne piki odpowiadające pojedynczym aromatycznym pierścieniom, wielopierścieniowym węglowodorom, aromatycznym i alifatycznym związkom azotu (I - 700 cm^{-1}), grupom karbonylowym (II - 1650 cm^{-1}) i wodorotlenowym (III - 3400 cm^{-1}). Zawartość wyżej wymienionych grup funkcyjnych była wyraźnie większa w produktach biosolubilizacji węgla poddanego wstępnym obróbkom (rys. 6).



Rys. 6. Widma FTIR produktów biosolubilizacji węgla brunatnego nieobrabianego (WN) i wstępnie obrabianego (HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , O_3)

Fig. 6. FTIR spectra of biosolubilization products of the raw brown coal (WN) and the pre-treated coal (HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , O_3)

W produkcie biosolubilizacji węgla nieobrabianego stwierdzono większą w stosunku do pozostałych różnorodność związków odpowiadających liczbie falowej poniżej 1000 cm^{-1} .

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że obróbka badanego węgla brunatnego zarówno kwasem azotowym, jak i nadtlenkiem wodoru spowodowała zmiany ładunku elektrostatycznego powierzchni węgla, zwiększenie zawartości grup karboksylowych i ketonowych oraz znaczny ubytek masy. W przypadku obróbki nadmanganianem potasu obserwowano nieznaczne zmiany w stosunku do węgla nieobrabianego, ozonowanie natomiast wyraźnie zwiększyło zwartość struktury węgla brunatnego.

W procesie biosolubilizacji wstępnie obrabianych węgli obserwowano największy spadek pH po drugiej dobie, natomiast kwasy huminowe i fulwowe uwalniane były sukcesywnie przez cały czas trwania procesu z wyjątkiem próby z węglem ozonowanym, w której obserwowano uwalnianie badanych kwasów w niewielkim stopniu.

Produkt 10-dobowej biosolubilizacji węgla wstępnie obrabianego HNO_3 charakteryzował się największym stopniem uwolnienia kwasów huminowych, największym ubytkiem suchej masy węgla, najniższym pH i najszerszym zakresem maksimum absorpcji widma UV-VIS - największą różnorodnością powstałych związków. Obróbka węgla KMnO_4 była również korzystna z punktu widzenia wartości otrzymanego produktu biosolubilizacji (duży stopień upłynnienia i uwolnienia kwasów huminowych i fulwowych). Natomiast zastosowane warunki ozonowania węgla okazały się niekorzystne.

Widma FTIR produktów biosolubilizacji węgli obrabianych HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 i O_3 miały charakter podobny do widma produktów solubilizacji węgla nieobrabianego. Zawartość zidentyfikowanych grup funkcyjnych była wyraźnie większa w produktach biosolubilizacji węgla wstępnie obrabianego.

Otrzymane wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że wstępna obróbka węgla brunatnego 8 M kwasem azotowym najkorzystniej zmieniła jego strukturę, co w znacznym stopniu ułatwiło jego biopłynnienie - zwiększyło wydajność biosolubilizacji węgla brunatnego.

Literatura

- [1] Tajduś A., Czaja P., Kasztelewicz Z., Rola węgla w energetyce i strategia polskiego górnictwa węgla brunatnego w I połowie XXI wieku, *Górnictwo i Geoinżynieria* 2011, 35, 3.
- [2] Shi K.Y., Yin S.D., Tao X.X., Du Y., He H., Lv Z.P., Xu N., Quantitative measurement of coal biosolubilization by ultraviolet-visible spectroscopy, *Energy Sources* 2013, Part A, 35, 1456-1462.
- [3] Hofrigger M., Bublitz F., Fritsche W., Fungal attack on coal II. Solubilization of low-rank coal by filaments fungi, *Fuel Processing Technology* 1997, 52, 55-64.
- [4] Mae K., Maki T., Araki J., Miura K., Extraction of low-rank coals oxidized with hydrogen peroxide in conventionally used solvents at room temperature, *Energy & Fuels* 1997, 11, 825-831.
- [5] Tao X.X., Pan L.Y., Shi K.Y., Chen H., Yin S.D., Luo Z.F., Biosolubilization of chine lignite I: extra-cellular protein analysis, *Mining Science and Technology* 2009, 19, 0358-0362.

- [6] Novikova L.N., Erdenechimeg R., Purevsuren B., Vakulskaia T.I., Kushnarev D.F., Rokhin A.V., Composition of humic substances in oxidized brown coal from Mongolia, *Solid Fuel Chemistry* 2010, 44, 2, 78-88.
- [7] Patrakov Yu., Fedyaeva O.N., Semenova S.A., Fedorova N.I., Gorbunova L.V., Influence of ozone treatment on change of structural-chemical parameters of coal vitrinites and their reactivity during the thermal liquefaction process, *Fuel* 2006, 85, 1264-1272.
- [8] Shi K.Y., Tao X.X., Hong F.F., He H., Ji Y.H., Li J.I., Mechanism of oxidation of low rank coal by nitric acid, *Journal of Coal Science & Engineering* 2012, 18, 4, 396-399.
- [9] Marsalek R., The influence of surfactant on the zeta potential of coals, *Energy Sources* 2009, Part A, 31, 66-75.
- [10] Yin S., Tao X., Shi K., Tan Z., Biosolubilization of Chinese lignite, *Energy* 2009, 34, 775-781.
- [11] Zieliński W., *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- [12] Shi K.Y., Tao X.X., Yin S.D., Du Y., Lv Z.P., Bio-liquefaction of Fushun lignite: characterization of newly isolated lignite liquefying fungus and liquefaction products, *Procedia Earth and Planetary Science* 2009, 1, 627-633.
- [13] Yuan H.L., Yang J.S., Chen W.X., Production of alkaline materials, surfactants and enzymes by *Penicillium decubens* strain P6 in association with lignite degradation/solubilization, *Fuel* 2006, 85, 1378-1382.
- [14] Dong L.H., Yuan Q., Yuan H.L., Change of chemical properties of humic acids from crude and fungal transformed lignite, *Fuel* 2006, 85, 2402-2407.

Biosolubilization of Polish Chemically Oxidated Brown Coal

The effect of pretreatment of brown coal from the brown coal mine in Belchatów, using nitric acid, potassium permanganate, hydrogen peroxide and ozone on the degree of its biosolubilization by *Fusarium oxysporum* 1101 in submerged culture conditions, is presented in this work. The results of measurements of zeta potential and FTIR analysis of the coal samples pretreated using the aforementioned oxidizing agents and determination of the degree of their biosolubilization in submerged culture conditions were compared to those for the raw coal. These results suggest that brown coal pretreatment with either nitric acid or hydrogen peroxide changed the electrostatic charge on coal's surface and caused a greater increase in the content of carboxyl and ketone groups than pretreatment with either potassium permanganate or ozone. The product of 10 day biosolubilization of brown coal pretreated with HNO₃ was characterized by the highest content of free humic acids. Also the pretreatment with KMnO₄ was beneficial in terms of the value of the biosolubilization product (the high degree of coal liquefaction and high contents of free humic and fulvic acids) while the applied ozone pretreatment conditions were found to be inappropriate. The content of identified functional groups (FTIR analysis) was significantly higher in products of biosolubilization of pretreated coal.

Keywords: brown coal, oxidation, *Fusarium oxysporum*, biosolubilization