

УДК 541.6

Humic Substances Obtaining by Aerobic Biotreatment of the Mixture of Brown Coal and Aspen Wood Sawdust

**Ivan P. Ivanov^{a*},
Yuriy L. Gurevitch^b, Anna O. Eremina^a,
Valentina V. Golovina^a, Olga Yu. Fetisova^a,
Galina P. Skvortsova^a and Nikolai V. Chesnokov^{a,b}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*^bKrasnoyarsk Scientific Center SB RAS,
50 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 22.12.2014, received in revised form 16.01.2015, accepted 12.02.2015

*The influence of additives of aspen wood sawdust on the yield of humic substances in the process of aerobic bioconversion of brown coal by bacteria *Acinetobacter Calcoaceticus* was studied. The non-additive effects of aspen wood sawdust on the formation of humic substances in products of brown coal bioconversion was established. It was disclosed that the biotreatment of brown coal with sawdust additives has an influence on their thermal behavior.*

Keywords: brown coal, aspen sawdust, biotreatment, humic substances, thermal properties.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: ivanov@icct.ru

Получение гуминовых веществ аэробной биопереработкой смеси бурого угля и опилок древесины осины

**И.П. Иванов^а,
Ю.Л. Гуревич^б, А.О. Еремина^а,
В.В. Головина^а, О.Ю. Фетисова^а,
Г.П. Скворцова^а, Н.В. Чесноков^{а,б}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-24*

*^бКрасноярский научный центр СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50*

*Изучено влияние добавок опилок осины на выход гуминовых веществ в процессе аэробной биоконверсии бурого угля бактериями штамма *Acinetobacter Calcoaceticus*. Установлен эффект неаддитивного влияния опилок древесины осины на образование гуминовых веществ в продуктах биопереработки бурого угля. Обнаружено, что биообработка бурых углей с добавками опилок влияет на их термические свойства.*

Ключевые слова: бурый уголь, опилки осины, биопереработка, гуминовые вещества, термические свойства.

Введение

Решение проблемы продовольственной безопасности России должно основываться на использовании современных экологически чистых технологий землепользования [1]. Одним из важнейших аспектов этой проблемы является необходимость восстановления и повышения плодородия сельскохозяйственных земель.

В качестве огромного ресурса для производства экологически чистых и высокоэффективных органических удобрений могут выступать некондиционные и забалансовые угли, миллионами тонн удаляемые в отвалы при разработке месторождений. Еще одним многотоннажным источником сырья для производства удобрений служит угольная мелочь, которая безвозвратно теряется при транспортировке и перегрузках. Кроме того, это источник антропогенного загрязнения, так как угольная мелочь образует тонкодисперсную пыль и способствует эмиссии CO₂ при самовозгорании при хранении.

Для производства органических гумусовых удобрений углеотходы необходимо подвергнуть аэробной биопереработке адаптированными штаммами микроорганизмов.

Отличительная особенность биотехнологических методов получения гумусовых удобрений из углей состоит в том, что они не требуют применения дорогостоящих химических реагентов, высоких температур и давлений. Биотехнологические процессы переработки углей проводят при температуре 25-30 °С, а сам процесс производства удобрений легко масштабируется и автоматизируется [2, 3]. Аэробной био-

переработке могут подвергаться не только углеотходы, но и отходы деревообработки [4, 5].

В этой связи значительный научный и практический интерес представляют исследования, направленные на изучение процессов, происходящих при совместной аэробной биопереработке угольных и древесных отходов.

Цель проведения исследований заключалась в изучении влияния добавки опилок древесины осины на генерацию гуминовых веществ при аэробной биопереработке отсевов бурого угля бактериями штамма грамотрицательных гетеротрофных микроорганизмов *Acinetobacter Calcoaceticus*.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали отсевы бурого угля Березовского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна со следующими характеристиками, мас. %: A^d – 8,9; C^{daf} – 71,64; H^{daf} – 5,44; O^d – 21,92. В качестве древесных отходов брали опилки древесины осины (*Populus tremula L.*) со следующими характеристиками, мас. %: содержание целлюлозы – 46,3, лигнина – 21,8, гемицеллюлозы и уроновые кислоты – 24,5, экстрактивные вещества – 7,8. Биопереработке подвергали исходные бурый уголь и опилки осины, а также их смеси с содержанием опилок от 5 до 20 мас. %.

Эксперименты по биопереработке вышеуказанного сырья проводили в аэробных условиях с использованием жидкой культуры адаптированных к углю бактерий штамма *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833. Процесс вели в реакторе с механическим перемешиванием (450 об/мин) и аэрацией воздухом при температуре 29–30 °С.

Для проведения процесса аэробной биопереработки полученный инокулят адаптированных бактерий в количестве 300 мл вносили в реактор с рабочим объемом 1 л, содержащий исходное сырье (класс крупности 0-1 мм) в количестве 200 г и 800 мл воды. Продолжительность процесса биопереработки составляла 20 ч при рН среды 7.

Наращивание инокулята бактерий проводили в реакторе на водно-угольной смеси с фосфатом калия в концентрации 1,0 г/л в течение 60 ч при температуре 30 °С в условиях аэрации.

Определение выхода суммарных гуминовых кислот в исходных и биопереработанных буром угле (БПУ) и опилках осины (БПО), а также в продуктах совместной биопереработки бурого угля с добавлением 5, 10, 15 и 20 мас. % опилок осины (БПУ5 – 20) проводили по методике [6].

Содержание элементов С, Н, и О (по разности) в массовых процентах в исходном сырье и биопереработанных продуктах определяли с использованием автоматического анализатора «Flash EA-1112, Thermo Quest».

Термический анализ исходных и биопереработанных продуктов изучали совмещенным методом ДСК–ДТА на термоанализаторе STA449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH. Термоанализ проводили в атмосфере аргона в тиглях из корундовой керамики (Al_2O_3) с крышками с отверстиями. Изменение температуры сканировали со скоростью 5 °С/мин в интервале от 30 до 900 °С. Скорость подачи продувочного газа составляла 50 мл/мин. Для проведения термического анализа брали навеску образца около 10 мг.

Результаты и обсуждение

Проведенные ранее исследования свидетельствуют о том, что аэробная биопереработка бурого угля штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* дает увеличение выхода гуминовых кислот на 24,4 отн. % по сравнению с исходным углем.

Изучение процесса аэробной биопереработки бурого угля бактериями штамма *Acinetobacter calcoaceticus* с добавлением опилок древесины осины показало, что он имеет заметные отличия от полученных ранее результатов (табл.).

При биопереработке исходного бурого угля в течение 20 ч установлено некоторое повышение содержания углерода в биообработанном угле (с 71,64 до 71,81 мас. %) с одновременным снижением содержания водорода (с 5,44 до 4,85 мас. %). А в биопереработанных продуктах, полученных с добавлением опилок осины в реакцию смесь, содержание углерода снижается (с 70,46 до 66,90 мас. %), а водорода, наоборот, повышается (с 4,85 до 5,61 мас. %) (табл.).

На основании анализа полученных зависимостей содержания углерода и водорода в продуктах аэробной биопереработки бурого угля, опилок древесины осины и их смесей можно говорить о неаддитивности увеличения содержания в них водорода (рис. 1).

Было установлено, что биопереработанный бурый уголь имел наиболее низкое соотношение Н/С (0,810) по сравнению с исходным углем и биообработанными продуктами, полученными с добавлением опилок. Данный факт может свидетельствовать о процессах деструкции периферийных алифатических групп органической массы бурого угля при аэробной биопереработке штаммом *Acinetobacter calcoaceticus*.

В исследованных продуктах биопереработки смеси бурого угля и опилок осины отмечено повышение соотношения Н/С с ростом содержания опилок осины в реакционной смеси. Максимальное значение Н/С установлено для смеси, содержащей 20 мас. % опилок, что может указывать на повышение доли алифатических фрагментов в структуре образующихся гуминовых веществ [7].

Анализ методом ИК-спектроскопии также продемонстрировал, что при биопереработке смесей бурого угля и опилок древесины осины происходит существенное увеличение (по сравнению с исходным углем) количества гидроксильных групп, связанных водородными связями,

Таблица. Характеристики продуктов аэробной биопереработки смесей бурого угля и опилок древесины осины штаммом *Acinetobacter calcoaceticus*

Образец	Содержание опилок, масс. %	C ^{daf} , мас. %	H ^{daf} , мас. %	Соотношение Н/С	Выход ГК, мас. %	Рост выхода ГК, отн. %
БПУ	0	71,81	4,85	0,810	30,82	124
БПУ5	5	70,46	5,12	0,877	37,44	151
БПУ10	10	69,24	5,28	0,910	37,62	152
БПУ15	15	68,00	5,46	0,956	36,46	147
БПУ 20	20	66,90	5,61	1,022	30,34	122
БПО	100	48,21	5,81	1,464	3,82	3,74

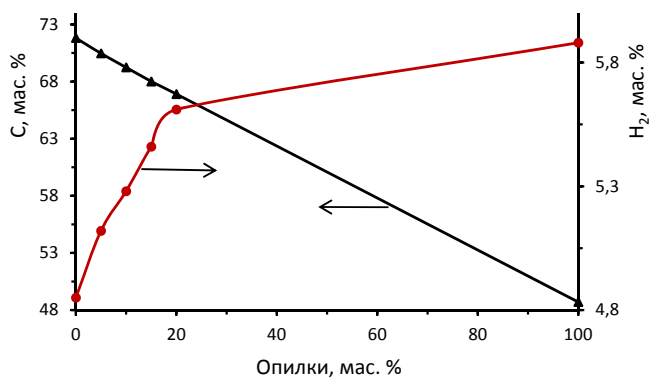


Рис. 1. Влияние количества опилок древесины осины в реакционной смеси на содержание углерода и водорода в продуктах аэробной биопереработки

а также количества $-\text{CH}_3-$ и $-\text{CH}_2-$ групп в боковых цепях, по-видимому, за счет разрушения ароматических фрагментов. Это вполне согласуется и с данными по увеличению выхода гуминовых кислот в биопереработанных бурых углях (табл.).

В результате исследований отмечен эффект неаддитивного влияния введения опилок древесины осины на образование гуминовых веществ при биопереработке бурого угля. Наличие опилок осины приводит к существенному увеличению содержания в продуктах биопереработки гуминовых кислот (на 51–52 отн. %) по сравнению с исходным бурым углем. Максимальный выход гуминовых кислот (37,44–37,62 %) получен при добавлении опилок в количестве 5–10 мас. %. Увеличение содержания опилок в смеси до 20 мас. % приводит к существенному снижению выхода гуминовых кислот (до 30,34 мас. %) в продуктах биопереработки.

Было установлено, что аэробная биопереработка опилок осины штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* почти не влияет на генерацию гуминовых кислот. Выход гуминовых кислот при продолжительности биопереработки 20 ч увеличивается с 2,68 до 3,82 мас. %. Это может свидетельствовать о том, что образующиеся в аэробных условиях водорастворимые легкогидролизуемые вещества древесины осины оказывают влияние на процесс биодegradации бурого угля [8]. Однако взаимосвязь между этими процессами требует отдельного изучения.

Аэробная биопереработка штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* оказывает существенное влияние и на термические свойства продуктов биопереработки бурого угля в смеси с опилками осины.

Данные, полученные методом синхронного термического анализа, говорят о том, что процессы термической деструкции продуктов биопереработки включают сложный комплекс химических реакций, приводящих к образованию газообразных, жидких и твердых углеродных продуктов. Эти превращения сопровождаются главным образом эндотермическими тепловыми эффектами и потерей массы образцов. Процесс термической деструкции продуктов биопереработки можно разделить на три температурных интервала: 30–220, 220–650 и 650–900 °С.

Первая стадия – до температуры 220 °С – обусловлена в основном десорбцией гигроскопической влаги. Для образца исходного биопереработанного угля (БПУ) потеря массы при температуре 220 °С составила 5,93 мас. %, а максимальная скорость его разложения (0,34 %/мин) соответствовала температуре 101,5 °С. Биопереработка угля в присутствии древесины осины несколько меняет картину термоллиза. Повышение содержания опилок сопровождается увеличением показателя потери массы. Максимальная потеря массы зафиксирована для образца БПУ20 – 8,84 мас. %.

С увеличением содержания опилок осины в реакционной смеси (от 5 до 20 мас. %) происходит некоторое увеличение скорости разложения продуктов биопереработки (от 0,50 до 0,55 %/мин), при этом соответствующие им температуры снижаются – от 101,0 до 85,1°С. Влияние введения опилок на процесс аэробной биопереработки бурого угля подтверждается увеличением показателя скорости их разложения по сравнению с биообработанными образцами исходного угля (–0,34 %/мин) и чистой осины (–0,41 %/мин).

На кривых ДСК (рис. 2) температурному интервалу 30–220 °С соответствует эндотермический эффект, связанный, вероятно, с выделением и удалением воды. Максимальный эндотермический эффект термоллиза (–0,36 мВт/мг при 97,3 °С) наблюдается в случае БПУ20, а минимальный (–0,23 мВт/мг при 107,0 °С) – у образца бурого угля, биопереработанного в отсутствие древесины.

На второй стадии термоллиза биопереработанных продуктов в интервале температур 220–650 °С реализуются процессы интенсивной деструкции их органической массы с образованием газообразных и жидких продуктов (рис. 3).

В данном температурном интервале установлены наиболее значительные потери массы исследованными образцами. Минимальная потеря массы наблюдается у биопереработанного угля с добавлением 5 мас. % (41,85 мас. %), а максимальная – у образца с добавлением 20 % опилок (45,93 мас. %).

Из представленных на рис. 3 кривых ДТГ видно, что в интервале температур 250–370 °С для биопереработанных продуктов характерно увеличение интенсивности потери массы по

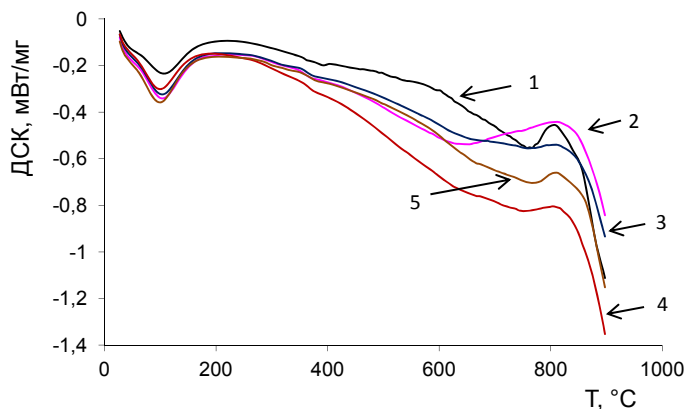


Рис. 2. Кривые ДСК продуктов биопереработки смесей бурого угля и опилок осины: 1 – БПУ; 2 – БПУ5; 3 – БПУ10; 4 – БПУ15; 5 – БПУ20

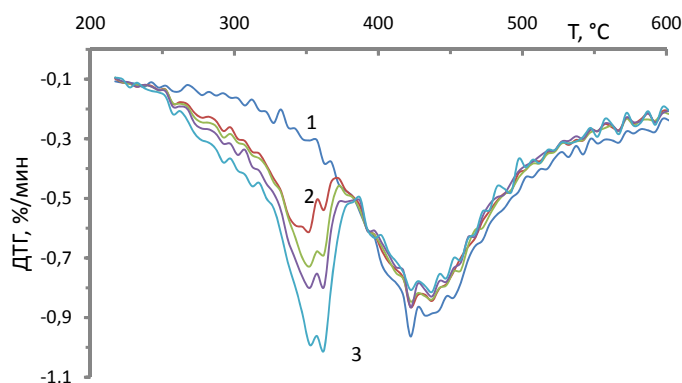


Рис. 3. ДТГ продуктов биопереработки бурого угля и в смеси с опилками осины: 1 – БПУ; 2 – БПУ5 (5 мас. %); 3 – БПУ20 (20 мас. %)

сравнению с исходным биопереработанным углем, причем заметна корреляция между величиной добавки опилок и скоростью разложения образцов. На кривых ДТГ проявляются два выраженных максимума при температурах около 350 и 360 °С, которые усиливаются с повышением содержания опилок в реакционной смеси и для образца БПУ20 достигают 0,99 и 1,01 %/мин соответственно. При этом на кривой ДТГ биопереработанной древесины осины присутствует только один пик (при 350 °С), а интенсивность ее разложения достигает 6,28 %/мин.

Интенсивное разложение биопереработанной древесины осины после 380 °С переходит в фазу монотонного снижения. Для продуктов биопереработки углей с добавлением осины наблюдается второй интервал терморазложения (380–650 °С), характерный для бурого угля. Таким образом, в отличие от исходного биопереработанного угля и древесины процесс термического разложения продуктов их совместной биопереработки в температурном интервале 250–650 °С протекает в две стадии.

При этом максимальная интенсивность потери массы определена для образца БПУ (0,96 %/мин при 420 °С). Для других образцов этот показатель снижается при увеличении количества добавки опилок осины. Минимальное значение получено для образца БПУ20 (0,81 %/мин). Третий температурный интервал (650–900 °С) характеризуется процессами циклизации и ароматизации и соответствует стадии среднетемпературного коксования. При термолитизе до температуры 900 °С выход коксового остатка у продуктов биопереработки углей в присутствии древесины ниже по сравнению с биопереработанным углем. Наименьший коксовый остаток получен для образца БПУ20 (49,01 мас. %), а наибольший – для БПУ (55,48 мас. %). Для образцов с содержанием опилок 5–15 мас. % выход коксового остатка оказался примерно равным и находится в интервале 52,33– 53,31 мас. % соответственно. Следует отметить, что для исходного бурого угля величина коксового остатка наиболее высока и составляет 58,61 мас. %.

Заключение

Изучение совместной аэробной биопереработки бурого угля и опилок древесины осины бактериями штамма грамотрицательных гетеротрофных микроорганизмов *Acinetobacter*

Calcoaceticus VKПМ В-4833 показало, что введение опилок древесины осины приводит к увеличению содержания в продуктах биопереработки гуминовых кислот на 51–52 отн. % по сравнению с исходным бурым углем.

Установлен эффект неаддитивного влияния опилок древесины осины на образование гуминовых кислот при биопереработке бурого угля. Показано, что максимальный выход суммарных гуминовых кислот (37,62 %) получен при добавлении опилок осины в количестве 10 мас. %.

Создание биотехнологических производств по переработке отходов угледобычи и деревообработки позволит получать органические удобрения с высоким содержанием гуминовых веществ для восстановления и повышения плодородия сельскохозяйственных земель.

Список литературы

1. Курганова И. Г., Кудеяров В.С. Экосистемы России и глобальный бюджет углерода // Наука в России. 2012. № 5. С. 25–33.
2. Иванов И.П. Особенности процесса аэробной биопереработки бурых углей // Химия твердого топлива. 2007. № 2. С. 15–19.
3. Sekhohola L.M., Igbini E.E., Cowan A.K. Biological degradation and solubilisation of coal // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013. V.24. № 3. P. 3054–318.
4. Мандров Г.А. Получение гуминовых кислот различного происхождения // Естественные и технические науки. 2013. № 2. С. 371-373.
5. Неклюдова А. Д., Федотов Г. Н., Иванкина А. Н. Интенсификация процесса компостирования при помощи аэробных микроорганизмов // Прикл. биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. № 1. С. 9–23.
6. ГОСТ 9517-94 Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.
7. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1985. 376 с.
8. Кляйн О. И., Куликова Н. А., Константинов и др. Трансформация гуминовых веществ высокоокисленного бурого угля базидиальными грибами // Прикл. биохимия и микробиология. 2013. Т. 49. № 3. С. 292–300.