

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2016 9) 49-59

~ ~ ~

УДК 541.6

## **Influence of Aerobic bioprocessing on Composition and Sorption Properties of Berezovsky Brown Coal**

**Ivan P. Ivanov<sup>\*a</sup>,  
Margarita I. Teremova<sup>b</sup>, Anna O. Eremina<sup>a</sup>,  
Valentina V. Golovina<sup>a</sup>, Svetlana A. Kozlova<sup>a</sup>,  
Nikolay V. Chesnokov<sup>a,b</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>a,c</sup>**  
<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
50/24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*  
<sup>b</sup>*Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS  
Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*  
<sup>c</sup>*Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 22.10.2015, received in revised form 04.12.2015, accepted 25.02.2016

---

*The influence of the aerobic impact by strains of bacteria *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242, *Pseudomonas moorei* and *Delftia tsuruhatensis* on the structure and the sorption properties of Berezovsky brown coal was studied. The properties of products of aerobic impact by these strains of bacteria and *Acinetobacter calcoaceticus* PMBC In-4833 were compared. It was shown that products of the aerobic impact by strains of bacteria *Pseudomonas moorei* and *Delftia tsuruhatensis* on brown coal are the most effective in the sorption of chromium from aqueous solutions.*

*Keywords: brown coal, bioprocessing, humic acids, chromium, sorption.*

*DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-49-59.*

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [ivanov@icct.ru](mailto:ivanov@icct.ru)

## **Влияние аэробной биопереработки на состав и сорбционные свойства бурого угля Березовского месторождения**

**И.П. Иванов<sup>а</sup>, М.И. Теремова<sup>б</sup>,  
А.О. Еремина<sup>а</sup>, В.В. Головина<sup>а</sup>,  
С.А. Козлова<sup>а</sup>, Н.В. Чесноков<sup>а,б</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>а,в</sup>**  
<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24  
<sup>б</sup>Красноярский научный центр СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50  
<sup>в</sup>Сибирский федеральный университет  
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

*Изучено влияние аэробного воздействия штаммов бактерий *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242, *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis* на состав и сорбционные свойства бурого угля Березовского месторождения. Проведено сравнение свойств продуктов аэробной биопереработки бурого угля указанными штаммами бактерий и штаммом *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833. Показано, что для сорбции ионов хрома из водных растворов наиболее эффективны продукты, полученные в результате биомодификации бурого угля штаммами бактерий *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis*.*

*Ключевые слова: бурый уголь, биообработка, гуминовые кислоты, хром, сорбция.*

### **Введение**

Перспективным и экологически безопасным методом переработки углей низкой стадии метаморфизма (в частности бурых углей) является их биохимическая конверсия с использованием микроорганизмов [1]. Бурые угли имеют низкоконденсированную систему, в которой преобладают длинные алифатические цепи, а кислород входит в состав различных кислородсодержащих функциональных групп, и его содержание превышает 15-20 мас. % [2]. Это позволяет эффективно использовать бурый уголь для получения газообразных, жидких и твердых облагороженных видов топлива, химического сырья, сорбентов и других синтетических продуктов [3, 4].

Многочисленными исследованиями [5-10] было показано, что микроорганизмы (грибы и бактерии) способны трансформировать углеродсодержащие материалы в ценные химические продукты, а также перспективное сырье для дальнейшего использования в термических процессах.

Для биопревращения бурого угля Александровского месторождения (Константиновский разрез, Украина) были взяты микромицеты рода *Penicillium*, выделенные из угольных шламов ЦОФ «Трудовская» [11]. При биотрансформации бурого угля микромицетами практически не

затрагивается минеральная составляющая угля, происходит частичное окисление угля сопровождается разрывом С-С-связей.

При биопереработке бурого угля штаммами бактерий *Acinetobacter sp10*, *Pseudomonas sp2* и *Pseudomonas sp57*, выделенных из спонтанной микрофлоры бурого угля Бородинского месторождения, происходят значительные химические и структурные превращения органической массы угля [12-14]. В зависимости от продолжительности процесса атомное соотношение Н/С в продуктах биопереработки значительно изменяется, а именно увеличивается до 0,88 (в исходном угле 0,84) при продолжительности процесса 10 ч с последующим уменьшением до 0,85 при 20 ч, далее происходит нарастание Н/С до 0,88 (при продолжительности процесса 40 ч) и вновь уменьшение до 0,83 при 70 ч. Кривая зависимости атомного соотношения О/С проходит через один максимум: О/С увеличивается с 0,21 в исходном угле до 0,25 при продолжительности биопереработки 10 ч, с последующим снижением до 0,24 при 70 ч.

В [15] было показано, что биопереработка бурого угля штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833* при продолжительности процесса от 10 до 60 ч приводит к увеличению выхода гуминовых кислот до 30,5-32,4 мас. % (в исходном угле – 24,8 мас. %). Также отмечено, что в биомодифицированном в течение 10 ч буром угле количество фенольных гидроксильных групп возрастает по сравнению с исходным углем на 22,5 % (с 2,76 до 3,38 мг–экв/г), карбоксильных на 24,8 % (с 1,45 до 1,81 мг–экв/г) и карбонильных групп на 24,5 % (с 0,69 до 0,86 мг–экв/г). Таким образом, эффективность биопереработки угля существенно зависит от применяемых культур микроорганизмов.

Целью настоящей работы являлось сопоставление состава и сорбционных свойств твердых продуктов биомодификации бурого угля Березовского месторождения штаммами бактерий *Pseudomonas aeruginosa LMG 1242*, *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis*.

### Экспериментальная часть

Для биомодификации использовали бурый уголь марки Б2 (измельченный до класса крупности 0-1 мм), добываемый Березовским филиалом ОАО «СУЭК». Средние значения технических характеристик (%) для этого угля: влажность ( $W_t$ ) – 32,8 %; зольность ( $A^d$ ) – 4,9; содержание летучих веществ ( $V^{daf}$ ) – 44,1 %,  $C^{daf}$  – 71,64;  $H^{daf}$  – 5,44;  $S_t^d$  – 0,3 %;  $N^{daf}$  – 0,8; выход суммарных гуминовых кислот  $(HA)_t^{daf}$  – 24,8; выход свободных гуминовых кислот  $(HA)_f^{daf}$  – 16,4.

Биомодификацию бурого угля проводили в аэробных условиях с использованием жидкой культуры адаптированных к углю штаммов бактерий: *Pseudomonas aeruginosa LMG 1242*, *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis*. Указанные бактерии относятся к грамотрицательным гетеротрофным микроорганизмам, имеют форму коротких палочек. Они используют кислород в качестве конечного акцептора электронов и растут при температуре 20–35 °С [16].

Аэробную биопереработку бурого угля осуществляли в реакторе (объемом 3 л) с механическим перемешиванием (450 об/мин), с аэрацией воздухом, при температуре 25-30 °С. Инокулят адаптированных бактерий в количестве 200 мл вносили в реактор, содержащий 100 г бурого угля и 800 мл воды. Аэробную переработку бурого угля проводили в течение 20 ч при рН среды 7,0. Продукты биомодификации бурого угля сушили в сушильном шкафу камерного типа с принудительной вентиляцией при температуре 80 °С до постоянной массы.

Жидкую культуру адаптированных и активных бактерий получали по схеме: 1) перенос музейной культуры бактерий, хранившейся в лиофилизированной форме, в жидкую культуру и размножение; 2) перевод бактерий из жидкой культуры на агаризованную твердую среду для кратковременного хранения и использования в качестве инокулята при наращивании партий массовой культуры; 3) адаптация бактерий к росту на буром угле, регулярное получение образцов жидкой культуры и последующее использование в качестве инокулята при проведении экспериментов по биопереработке бурого угля.

Определение выхода летучих веществ  $V^{\text{daf}}$  и гуминовых кислот (суммарных  $(\text{HA})_{\text{t}}^{\text{daf}}$  и свободных  $(\text{HA})_{\text{f}}^{\text{daf}}$ ) в исходном угле и продуктах его биомодификации проводили по стандартным методикам, описанным в [17, 18]. Содержание углерода, водорода определяли на автоматическом анализаторе Flash EA-1112, Thermo Quest. Проводили расчет выхода летучих веществ, гуминовых кислот (суммарных и свободных), содержания углерода и водорода на сухую беззольную массу (daf) исследуемых образцов.

Регистрацию ИК-спектров исходного угля и продуктов его биопереработки осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в области  $4000\text{--}400\text{--}^{-1}$ . Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программ OPUS, версия 5.5. Расшифровку ИК-спектров выполняли в соответствии с [19].

Образцы для получения спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия. Условия приготовления образцов (время перемешивания с бромистым калием, давление прессования, время вакуумирования) одинаковы. Концентрация вещества в матрице была постоянна и составляла  $3\text{ мг/1 г КВг}$ .

Изучение сорбции ионов хрома из водных растворов на исходном угле и продуктах его биопереработки проводили по методике, описанной в [20]. Образцы вышеуказанных материалов (массой  $1,00\text{ г}$ ) помещали в колбы с притертыми пробками со  $100\text{ мл}$  водного раствора бихромата калия, встряхивали с малой интенсивностью в течение  $48\text{ ч}$ . Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание ионов хрома. Для испытаний использовали водные растворы бихромата калия с концентрацией по хрому от  $50$  до  $400\text{ мг/л}$ , рН исходных растворов поддерживали на уровне  $2,5$  [21, 22]. Расчет сорбции ионов хрома на продуктах биопереработки угля проводили по формуле

$$A = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m},$$

где  $A$  – сорбция ионов хрома ( $\text{мг/г}$ );  $C_o$  и  $C_p$  – концентрации ионов хрома в исходном и равновесном растворах ( $\text{мг/л}$ );  $V$  – объем хромсодержащего раствора ( $\text{л}$ );  $m$  – навеска сухого продукта биомодификации угля ( $\text{г}$ ).

Контроль за содержанием хрома в исходных растворах и в растворах после отделения образцов осуществляли по традиционной методике с дифенилкарбазидом в водной среде [23]. На углеродсодержащих материалах возможно восстановление хрома со степенью окисления  $+6$  до хрома со степенью окисления  $+3$  [24]. Поэтому для определения малых количеств хрома (III) в присутствии хрома (VI) отделяли хром (III) из раствора в виде гидроксида (аммиаком), как описано в работе [23]. После растворения осадка и окисления хрома до степени окисления  $+6$  определяли его также с дифенилкарбази-

дом. Для приготовления водных растворов применяли бихромат калия квалификации «хч».

### Результаты и обсуждение

Технические характеристики продуктов биомодификации бурого угля (БМУ) Березовского месторождения штаммами бактерий *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242 (БМУ-1), *Pseudomonas moorei* (БМУ-2) и *Delftia tsuruhatensis* (БМУ-3) приведены в таблице.

В процессе аэробной биопереработки бурого угля штаммами вышеуказанных микроорганизмов отмечено снижение содержания углерода в полученных продуктах БМУ по сравнению с исходным углем на 4-5 отн. %, а также уменьшение содержание водорода на 6-11 отн. %. Одновременно с этим наблюдается увеличение зольности продуктов БМУ до 6,1-7,5 мас. % (при зольности исходного угля 4,9 мас. %), а также увеличение выхода летучих веществ на 15-17 отн. %. Таким образом, полученные результаты указывают на снижение степени углефикации бурого угля под действием микроорганизмов. Наряду со снижением содержания углерода и водорода происходит увеличение содержания кислородсодержащих фрагментов в угольной матрице – отмечено увеличение атомного соотношения О/С в продуктах БМУ на 17-23 отн. % по сравнению с исходным углем.

Этот факт согласуется с увеличением выхода гуминовых кислот, как суммарных (в 1,72-1,99 раза), так и свободных (в 1,42-1,58 раза), в продуктах БМУ. Однако отмечено некоторое относительное снижение доли свободных гуминовых кислот в суммарном выходе гуминовых кислот до 0,50-0,55 по сравнению с исходным углем (0,66). По-видимому, свободные гуминовые кислоты, образующиеся при биомодификации угля, распадаются на более низкомолекулярные продукты и в первую очередь являются питательной средой для штаммов бактерий.

Для сравнения в таблице представлены также основные свойства продукта биопереработки бурого угля штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833 (БМУ-4), описанные ранее в работе [15]. При биопереработке бурого угля штаммами *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242, *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis* выход суммарных и свободных гумино-

Таблица. Технические характеристики продуктов биомодификации бурого угля Березовского месторождения штаммами различных бактерий

Штамм бактерий (образец продукта)	A <sup>d</sup> , мас.%	V <sup>daf</sup> , мас.%	C <sup>daf</sup> , мас.%	H <sup>daf</sup> , мас.%	Атомные соотношения		(НА) <sub>f</sub> <sup>daf</sup> , мас.%	(НА) <sub>f</sub> <sup>daf</sup> , мас.%
					Н/С	О/С		
-	4,9	44,1	71,64	5,44	0,91	0,229	24,8	16,4
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> LMG 1242 (БМУ-1)	6,1	51,7	68,37	4,84	0,85	0,273	42,5	22,9
<i>Pseudomonas moorei</i> (БМУ-2)	7,5	50,3	68,42	5,12	0,90	0,279	49,2	24,7
<i>Delftia tsuruhatensis</i> (БМУ-3)	6,8	50,8	67,94	4,95	0,87	0,288	42,6	23,3
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> ВКПМ В-4833 (БМУ-4)	5,8	51,4	71,31	4,85	0,82	0,235	30,8	19,0

вых кислот на 38-60 и 23-36 отн. % выше, а атомное соотношение О/С на 19-23 отн. % выше, чем при использовании штамма бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833.

Анализ ИК-спектров, представленных на рис. 1, показывает, что исходный бурый уголь и продукты его биомодификации штаммами различных микроорганизмов имеют аналогичную спектральную картину.

Полосу поглощения (п.п.) с максимумом  $1165\text{--}^{-1}$  относят к валентным колебаниям С-О групп фенолов [25],  $1270\text{--}^{-1}$  – к колебаниям карбоксильных групп [26] или ароматических эфирных группировок  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}$  [25],  $1380\text{--}^{-1}$  – к  $-\text{CH}_3$ -группам в алифатических цепях [25, 27],  $1613\text{--}^{-1}$  – к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$ -ароматического кольца [25-27],  $\approx 1700\text{--}^{-1}$  – к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксильных  $-\text{COOH}$ -группах [25, 27]. Приведенные выше полосы поглощения характерны для всех указанных образцов.

Наличие в спектрах полос поглощения средней интенсивности с максимумами  $2855$  и  $2923\text{--}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям  $-\text{CH}_2$ -групп в боковых алифатических цепях, с максимумами  $2962$  и  $2870\text{--}^{-1}$  – валентным колебаниям  $-\text{CH}_3$ -групп, по-видимому, входящих в состав гуминовых кислот.

Широкая интенсивная п.п. с максимумом  $3424\text{--}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями связанной воды, а также различными типами гидроксильных групп, связанных водородными связями. Полоса поглощения с максимумом  $1616\text{--}^{-1}$ , на наш взгляд, является суперпозицией п.п. деформационных колебаний ОН-групп и валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ -связей в ароматическом кольце [28]. Косвенным подтверждением последнего служит наличие в спектрах п.п. с максимумом  $3030\text{--}^{-1}$  и триплета полос поглощения с максимумами  $750$ ,  $817$  и  $866\text{--}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям и внеплоскостным деформационным колебаниям ароматических С-Н-связей соответственно.

По интегральной интенсивности п.п., характеризующих валентные колебания  $-\text{CH}_2$ -и  $-\text{CH}_3$ -групп, продукты биомодификации угля можно расположить в следующий ряд: БМУ-3 > БМУ-2 > БМУ-1 = БМУ-4 (поскольку величина интегралов отличается незначительно). Таким

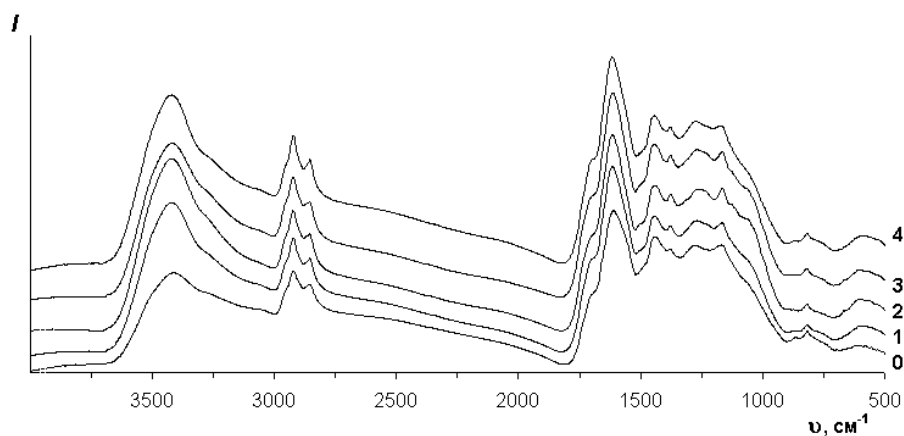


Рис. 1. ИК-спектры исходного бурого угля Березовского месторождения (0) и продуктов его биомодификации штаммами бактерий: 1 – *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242 (БМУ-1); 2 – *Pseudomonas moorei* (БМУ-2); 3 – *Delftia tsuruhatensis* (БМУ-3); 4 – *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833 (БМУ-4)

образом, ИК-спектры исходного бурого угля и продуктов его биомодификации принципиально не отличаются, что свидетельствует о близости их химической структуры.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции ионов хрома (VI) продуктами БМУ. Изотермы сорбции ионов хрома (VI) продуктами БМУ штаммами бактерий *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242, *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis* (кривые 1-3) отличаются друг от друга, а также от изотермы сорбции на продукте БМУ-4 штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833 (кривая 4) исключительно лишь по величине сорбционной емкости. Так, в области равновесных концентраций ионов хрома (VI) до 200 мг/л образцы БМУ-1, БМУ-2 и БМУ-3 превосходят по сорбции хрома образец БМУ-4 в 1,2-1,8 раза. Образец БМУ-4 характеризуется одинаковой сорбцией с образцами БМУ-1 (12 мг/г) и БМУ-2 (16 мг/г) при равновесных концентрациях ионов хрома (VI) 210 и 225 мг/л соответственно.

Наблюдаемое различие в величинах сорбционной емкости изученных образцов коррелирует как с увеличением атомного соотношения О/С: 0,235 (БМУ-4) < 0,270 (БМУ-1) < 0,279 (БМУ-2) < 0,288 (БМУ-3), так и с увеличением выхода суммарных гуминовых кислот от 30,8 до 42,5-49,2 мас. % и увеличением выхода свободных гуминовых кислот от 19,0 до 22,9-24,7 мас. % для БМУ-4 и изученных образцов соответственно (табл.).

В работе [26] рост сорбции металлов ( $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ) на угле связывают прежде всего с ростом содержания карбоксильных групп (п.п.  $1700^{-1}$ ) в образцах. В нашем случае п.п. с максимумом  $1700^{-1}$  (рис. 1) является лишь слабо выраженной полосой (плечом) интенсивной п.п. ароматического кольца ( $1613^{-1}$ ), поэтому судить об эффективности сорбционного процесса как о следствии роста содержания карбоксильных групп здесь не представляется возможным (слишком незначительно различие).

Изотермы сорбции ионов хрома (VI) на образцах БМУ-1, БМУ-2 и БМУ-3 могут быть описаны с высокой достоверностью ( $R^2=0,99$ ) уравнением Фрейндлиха ( $A = \alpha C_p^{\frac{1}{n}}$ ) [29]: зависимости  $\lg A - \lg C_p$  имеют прямолинейный характер (рис. 3). Из вышеуказанных уравнений был рассчитан расход продуктов БМУ (рис. 4) для снижения концентрации ионов хрома (VI) в растворе

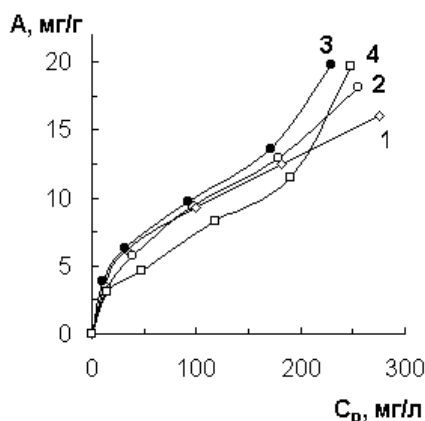


Рис. 2. Изотермы сорбции (A) ионов хрома (VI) продуктами биомодификации бурого угля штаммами бактерий: 1 – *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242 (БМУ-1); 2 – *Pseudomonas moorei* (БМУ-2); 3 – *Delftia tsuruhatensis* (БМУ-3); 4 – *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833 (БМУ-4);  $C_p$  – равновесная концентрация ионов хрома (VI) в растворе

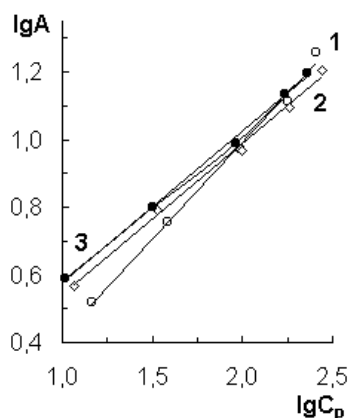


Рис. 3. Зависимость  $\lg A$  от  $\lg C_p$  для сорбции ( $A$ , мг/г) ионов хрома (VI) продуктами биомодификации бурого угля штаммами бактерий: 1 – *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242; 2 – *Pseudomonas moorei*; 3 – *Delftia tsuruhatensis*;  $C_p$  – равновесная концентрация ионов хрома в растворе, мг/л

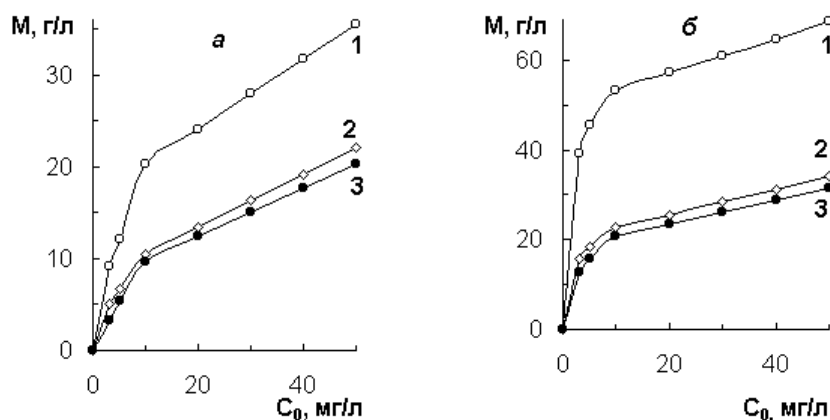


Рис. 4. Влияние исходной концентрации ( $C_0$ ) ионов хрома (VI) на расход ( $M$ ) продуктов биомодификации бурого угля штаммами бактерий: 1 – *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242; 2 – *Pseudomonas moorei*; 3 – *Delftia tsuruhatensis*, обеспечивающий удаление ионов хрома (VI) в растворе до уровня 0,5 мг/л

до уровня 0,5 мг/л, что соответствует предельно допустимой концентрации ионов хрома в воде водоемов [30]. Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что для достижения требуемого снижения концентрации ионов хрома до 0,5 мг/л (0,1 мг/л) расход продукта БМУ-1 в 1,2-1,9 (1,4-2,4) и 1,3-2,1 (1,6-2,6) раза выше, чем расход продуктов БМУ-2 и БМУ-3 соответственно. Продукт БМУ-3 отличается от продукта БМУ-2 меньшим расходом, но не более чем на 8-9 %. Значит, для сорбции ионов хрома наиболее эффективными и требующими меньшего расхода являются продукты БМУ-2 и БМУ-3, полученные в результате биомодификации бурого угля Березовского месторождения штаммами бактерий *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis*. Однако при очистке высококонцентрированных водных растворов, содержащих более 50 мг/л ионов хрома (VI), для снижения расхода продуктов биомодификации бурого угля следует проводить их предварительное разбавление.



## Выводы

При аэробной переработке бурого угля Березовского месторождения штаммами бактерий *Pseudomonas aeruginosa* LMG 1242, *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis* наблюдалось снижение степени углефикации бурого угля. Отмечено снижение содержания углерода в полученных продуктах биомодификации на 4-5 отн. %, увеличение атомного соотношения O/C – на 17-23 отн. %, увеличение выхода гуминовых кислот, как суммарных (в 1,72-1,99 раза), так и свободных (в 1,42-1,58 раза), по сравнению с исходным углем.

Показано, что продукты биомодификации бурого угля вышеуказанными микроорганизмами имеют близкую химическую структуру, как и сам бурый уголь, а также продукты его биомодификации штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus* ВКПМ В-4833.

Установлено, что продукты биомодификации бурого угля могут быть использованы для сорбции ионов металлов, в частности ионов хрома (VI), из водных растворов в интервале концентраций до 50 мг/л. Наиболее эффективны для сорбции ионов хрома продукты биомодификации бурого угля штаммами бактерий *Pseudomonas moorei* и *Delftia tsuruhatensis*. При исходной концентрации хрома (VI) 10-50 мг/л достигнуто снижение его концентрации до уровня 0,5 мг/л при расходе продуктов биомодификации бурого угля не более 20 г/л.

## Список литературы

Ivanov I.P. Main trends in the biotechnological processing of coals: A review. *Solid Fuel Chemistry* 2007. Vol. 41. N 1. P. 3-10.

Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Мос. горн. ун-та, 2003. 556 с. [Gyul'maliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. The theoretical basis of coal chemistry. Moscow: Publ. House Moscow mining university, 2003. 556 p. (In Russ.)]

3. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами / В.Ф. Шабанов, Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко и др. Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 3. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 219 с. [Fundamental basis of KATEK coals complex processing with manufacture of energy, syn-gas and materials with desired properties / V.F. Shabanov, B.N. Kuznetsov, M.L. Shchipko et. al. Integration projects of SB RAS, is. 3. Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 2005. 219 p. (In Russ.)]

4. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / Б.Н. Кузнецов, Т.Г. Шендрик, М.Л. Щипко и др.; отв. ред. Г.И. Грицко. Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 36. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 212 с. [Deep processing of brown coals to liquid fuels and carbon materials / B.N. Kuznetsov, T.G. Shendrik, M.L. Shchipko et. al.; Ex. ed. G.I. Gritsko. Integration projects of SB RAS, is. 36. Novosibirsk: Publ. House SB RAS, 2012. 212 p. (In Russ.)]

5. Ackerson M.D., Johnson N. L., Le M. et al. Biosolubilization and liquid fuel production from coal. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1990. Vol. 24/25. P. 913–928.

6. Camara A., Laborda F., Monistrol I.F. Biological processing of fossil fuels. *Fuel Proc. Technol.* 1997. Vol. 52. P. 1–277.

7. Catcheside D.E.A., Ralph J.P. Biological processing of coal. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. Vol. 52. P. 16–24.

8. Fakoussa R. M., Hofrichter M. Biotechnology and microbiology of coal degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 52. P. 25–40.
9. Sekholova L.M., Igbini E.E., Cowan A.K. Biological degradation and solubilisation of coal. *Biodegradation* 2013. Is.24. N3. P. 305-318.
10. Кляйн О.И., Куликова Н.А., Константинов А.И. и др. Трансформация гуминовых веществ высокоокисленного бурого угля базидиальными грибами *Trametes hirsuta* и *Trametes maxima*. *Прикл. биохимия и микробиология.* 2013. Т. 49. №3. С. 292-300. [Klyajin O.I., Kulikova N.A., Konstantinov A.I. et al. Transformation of humic substances of high-oxidized brown coal by basidial micromycetes *Trametes hirsuta* and *Trametes maxima*. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2013. Vol. 49. N3. P. 292-300 (In Russ.)]
11. Шевкопляс В.Н. Структурно-химическая трансформация низкосортного угля микромицетами: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eco-mir.net/show/362> (12.04.2001). [Shevko-plyas V.N. Structure and chemical transformation of low-graded coal by micromycetes: (Electronic resource). URL: <http://www.eco-mir.net/show/362> (12.04.2001). (In Russ.)]
12. Golovin Yu.G., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N. et al. The study of Kansk-Achinsk lignite bioconversion products. *Fuel* 1996. V.75. N2. P. 139-143.
13. Ivanov I.P., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. Manufacture of briquetted and granulated fuels from lignite with biobinders and heated die. *Chemistry for sustainable development* 2003. N 6. P. 847-853.
14. Ivanov I.P. Effect of the process conditions of aerobic bioconversion on the characteristics of biologically processed brown coals. *Solid Fuel Chemistry* 2007. Vol. 41. N 2. P. 75-78.
15. Иванов И.П., Теремова М.И., Еремина А.О. и др. Аэробная переработка бурого угля штаммом *Acinetobacter calcoaceticus*. *Журнал Сиб. федер. ун-та* 2014. N 2. P. 209-220. [Ivanov I.P., Teremova M.I., Eremina A.O. et al. Aerobic processing of brown coal by strain of *Acinetobacter calcoaceticus*. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2014. N 2. P. 209-220. (In Russ.)]
16. Bergey's manual determinative bacteriology. Editor-in-chief John G.Holt. 9<sup>th</sup> ed. Baltimore: Williams & Wilkins, 2000. 787 p.
17. ГОСТ 6382-2001 (ИСО 562-98, ИСО 5071-1-97). Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. [GOST 6382-2001 (ISO 562-98, ISO 5071-1-97). Solid mineral fuel. Methods for determining the efficiency of volatile substances. (In Russ.)]
18. ГОСТ 9517-94. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. [GOST 9517-94. Solid fuel. Methods for determining the efficiency of humic acids. (In Russ.)]
19. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул. М.: Мир, 1971. 365 с. [Bellamy L. New data on IR spectroscopy of complex molecules. Moscow: Mir, 1971. 365 p. (In Russ.)]
20. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985. 256 с. [Ponomarev V.G., Ioakimis A.G., Mongajt I.L. The purification of wastewater of oil refineries. Moscow: Khimiya, 1985. 256 p. (In Russ.)]
21. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Ерофеева В.Б. Разработка процесса очистки от хрома (VI) сточных вод гальванического производства активным углем на торфополимерной основе. *Успехи в химии и химической технологии* 2012. Т. XXVI. №10(139). С.94-98. [Development of the purification process of chromium (VI) wastewater electroplating by activated charcoal on peat and

polymer basis. *Advances in chemistry and chemical technology 2012*. Vol. XXVI. N 10 (139). P. 94-98. (In Russ.)]

22. Veena Devi B., Jahagirdar A.A., Zulfigar Ahmed M.N. Adsorption of chromium on activated carbon prepared from coconut shell. *Int. J. Eng. Res. Appl.* 2012. Vol. 2. Is.5. P. 364-370.

23. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Пер. с польск. И.В.Матвеевой и А.А.Немодрука. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Мир, 1971. 501 с. (Marchenko Z. Photometric determination of elements. Translated from Polish by I.V.Matveeva and A.A.Nemodruk. Ed. by Yu.A.Zolotov. Moscow: Mir, 1971. 501 p. (In Russ.)]

24. Воропанова Л.А., Рубановская С.Г. Использование древесных опилок для очистки сточных вод от хрома. *Химическая промышленность 1998*. №1. С.22-24. [Voropanova L.A., Rubanovskaya S.G. Application of sawdust for wastewater purification from chromium. *Khimicheskaya promyshlennost'* 1998. N 1. P. 22-24. (In Russ.)]

25. Guang Xiong, Yunsheng Li, Lijun Jin, Haoquan Hu. In situ FT-IR spectroscopic studies on thermal decomposition of the weak covalent bonds of brown coal. *J. Analytical and Applied Pyrolysis 2015*. N 115. P. 262–267.

26. Zhen Chen, Lijian Ma, Shuqiong Li, et. al. Simple approach to carboxyl-rich materials through low-temperature heat treatment of hydrothermal carbon in air. *Applied Surface Science 2011*. N 257. P. 8686–8691.

27. Gregory N. Okolo, Hein W.J.P. Neomagus, Raymond C. Everson, et.al. Chemical–structural properties of South African bituminous coals: Insights from wide angle XRD–carbon fraction analysis, ATR–FTIR, solid state <sup>13</sup>C NMR, and HRTEM techniques. *Fuel 2015*. N 158. P. 779–792.

28. Brown J.K. The infrared spectra of coals. *J. Chem. Soc.* 1955. N 3. P. 744-752.

29. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с. [Kel'tsev N.V. Background of adsorptive technique. Moscow: Khimiya, 1984. 592 p. (In Russ.)]

30. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 528 с. [Bespamyatnov G.P., Krotov Yu.A. Maximum allowable of chemical substances at environment. Leningrad: Khimiya, 1985. 528 p. (In Russ.)]