УДК 541.6

# Аэробная переработка бурого угля штаммом *Acinetobacter calcoaceticus*

### И.П. Иванов<sup>\*а</sup>, М.И. Теремова<sup>6</sup>, А.О. Еремина<sup>a</sup>, В.В. Головина<sup>a</sup>, О.Ю. Фетисова<sup>a</sup>, Г.П. Скворцова<sup>a</sup>, Н.В. Чесноков<sup>а,6</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>в</sup>

<sup>в</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24 <sup>в</sup>Красноярский научный центр СО РАН Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50 <sup>в</sup>Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск. пр. Свободный, 79

Received 05.11.2013, received in revised form 15.01.2014, accepted 12.02.2014

Изучено влияние аэробного воздействия штаммом бактерий Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833 на состав и термические свойства бурого угля Березовского месторождения КАБ. Установлено, что биообработка угля сопровождается увеличением содержания кислородсодержащих функциональных групп и выхода гуминовых кислот. Изменение состава биомодифицированного бурого угля влияет на его термические свойства. Показано, что биообработанные бурые угли могут быть использованы в качестве связующего при получении топливных брикетов.

Ключевые слова: бурый уголь, биообработка, гуминовые кислоты, термические свойства, биосвязующее, топливные брикеты.

#### Введение

Биотехнологическое преобразование структуры угля – экологически безопасный метод модификации углеродсодержащего сырья. Использование такой предобработки сводит к минимуму применение химических реагентов и выбросы опасных соединений в окружающую среду. Преимущество биотехнологических методов переработки углей по сравнению с химическими заключается в том, что они происходят при умеренных температурах и атмосферном давлении.

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: ivanov@icct.ru

Интерес к биоконверсии углей неуклонно растет, что обусловлено негативными последствиями для окружающей среды, возникающими при использовании ископаемых углей в качестве источника энергии. Особенно актуальна эта проблема для стран с высоким уровнем добычи и использования углей, к которым относится и Россия.

Процессы биологической конверсии углей, и прежде всего бурого, являются предметом многочисленных исследований [1–6]. Основные направления зарубежных исследований по биопереработке бурых углей направлены на повышение их эффективности и экологической безопасности, а также на получение востребованных химических продуктов [7–11]. Имеются также примеры использования биообработанных углей в качестве сырья для получения различного вида продукции, например связующих для брикетирования и гранулирования бурых углей.

В ходе проведенных исследований [12, 13] в результате аэробной биотрансформации бурых углей штаммами микроорганизмов Acinetobacter SP10, Pseudomonas SP2 и Pseudomonas SP57 происходят значительные химические и структурные преобразования органической массы углей. Результатом является генерация у биообработанных бурых углей связующих свойств, что позволяет их использовать при брикетировании и гранулировании углей. Полученные на основе биосвязующих брикеты и гранулы из канско-ачинских бурых углей имеют высокие прочностные и энергетические характеристики [14].

Последующий пиролиз при температуре 550 °C брикетов и гранул, полученных на основе биосвязующих, дает возможность получить высококалорийное экологически чистое бездымное коммунально-бытовое топливо [15, 16]. Пиролизованные при более высокой температуре (800–900 °C) брикеты и гранулы можно применить в качестве углеродных восстановителей в электрометаллургии.

Установлено, что происходящие в условиях аэробной биотрансформации органической массы бурых углей химические и структурные преобразования приводят к повышению суммарного выхода газообразных продуктов при их пиролизе [17]. В процессе низкоскоростного (3-5 °С/мин) пиролиза биообработанных бурых углей содержание кислорода и водорода в твердом углеродном остатке снижается.

Биотехнологической обработке могут подвергаться не только кондиционные, но и некондиционные окисленные бурые угли, которые не находят квалифицированного применения и выбрасываются в отвалы [18]. Полученные биоконверсией окисленных бурых углей сорбенты обладают высокой селективностью в сорбционных процессах при очистке промышленных водных стоков от ионов тяжелых металлов.

Данные [19] свидетельствуют о том, что процессы аэробной биотехнологической переработки бурых углей поддаются адаптации и масштабированию при переходе от лабораторных к опытно-промышленным условиям проведения процесса.

Несмотря на перспективность использования биологического подхода для конверсии бурых углей, его разработка требует тщательного выбора микроорганизмов, на основе которых планируется создание биоугольных технологий.

Целью работы являлось установление закономерностей влияния аэробной биообработки бурого угля штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833 на* химические и термические превращения получаемых продуктов.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были взяты бурые угли Березовского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна со следующими характеристиками, мас. %: C<sup>daf</sup> – 71,64; H<sup>daf</sup> – 5,44; O<sup>d</sup> – 21,92. Зольность угля составляла 4,9 мас. %.

Эксперименты по биомодификации бурого угля проводили в аэробных условиях с использованием жидкой культуры адаптированных к углю бактерий штамма Acinetobacter calcoaceticus BKПМ B-4833. Процесс вели в реакторе с механическим перемешиванием (450 об/мин) и аэрацией воздухом при температуре 29–30 °C.

Для проведения процесса аэробной биопереработки бурого угля полученный инокулят адаптированных бактерий в количестве 300 мл вносили в реактор с рабочим объемом 1 л, содержащий бурый уголь фракции 0-1 мм в количестве 200 г и воды 800 мл. Продолжительность процесса обработки угля (контакта с бактериями) составляла 10, 20, 30, 40 и 60 ч при рН среды 7.

Сушку исходного и биомодифицированных бурых углей проводили в сушилке камерного типа с принудительной вентиляцией при температуре 80 °C до постоянного веса.

Выход суммарных гуминовых кислот в исходном и биомодифицированных бурых углях определяли по методике [20]. Для этого навеску пробы 1 г помещали в коническую колбу А объемом 250 мл, приливали 100 мл щелочного раствора пирофосфата натрия (4,46 г пирофосфорнокислого натрия и 0,4 г гидроксида натрия). Перемешивали в течение 1 ч с помощью механического встряхивателя. Суспензию фильтровали, раствор собирали в колбу В вместимостью 1 л. Нерастворившийся остаток промывали два раза по 100 мл раствора гидроксида натрия (1%-ного). Промывной раствор собирали в колбу В.

Промытый остаток вместе с фильтром переносили в колбу А, добавляли 100 мл раствора гидроксида натрия (1%-ного) и нагревали в течение 2 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы А фильтровали, раствор собирали в колбу В. Нерастворившийся остаток промывали два раза по 100 мл раствором гидроксида натрия (1%-ного). Промывной раствор собирали в колбу В.

Содержимое колбы В переносили в мерную колбу вместимостью 1 л и доводили до метки дистиллированной водой. Отбирали 100 мл раствора и переносили в стакан, затем туда добавляли 60 мл соляной кислоты (5 об. %) для осаждения гуминовых кислот. Полученную суспензию фильтровали. Фильтр с осадком гуминовых кислот сушили при температуре 80 °C до тех пор, пока разность масс при двух последовательных взвешиваниях была не более 0,001 г.

Содержание элементов С, Н, и О (по разности) в массовых % в исходном и биомодифицированных углях определяли с использованием автоматического анализатора Flash EA-1112, Thermo Quest.

Термический анализ биомодифицированных бурых углей изучали совмещенным методом ДСК–ДТА на термоанализаторе STA449 F1 *Jupiter* фирмы NETZSCH. Термоанализ производили в атмосфере аргона в тиглях из корундовой керамики (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с крышками с отверстиями. Изменение температуры сканировалось 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

Результаты проведенных исследований показали, что в процессе аэробной биообработки бурого угля грамотрицательными гетеротрофными микроорганизмами Acinetobacter calcoaceticus наблюдается тенденция снижения содержания углерода в биомодифицированных углях (БМУ) по сравнению с исходным бурым углем при увеличении длительности процесса биообработки (табл. 1). Увеличение продолжительности процесса биообработки от 10 до 60 ч сопровождается также снижением содержания водорода в биомодифицированных бурых углях на 5,9–18,6 % относительно исходного угля. Однако содержание кислорода повышается на 6,4–11,5 % при увеличении продолжительности процесса биообработки от 10 до 60 ч. Данные элементного анализа показывают, что увеличение продолжительности процесса биообработки сопровождается снижением соотношения H/C и увеличением соотношения O/C в биомодифицированных бурых углях. Таким образом, при биопереработке бурого угля снижается степень его углефикации с одновременным увеличением содержания кислорода и снижением содержания углерода и водорода.

Окислительная биодеструкция органической массы бурого угля, сопровождаемая повышением содержания кислорода в биообработанных бурых углях, приводит к увеличению выхода гуминовых кислот на 22,9–30,6 % по сравнению с исходным бурым углем (табл. 1). Максимальный выход гуминовых кислот (32,4 мас. %) получен после биообработки угля в течение 10 ч.

В результате биообработки бурого угля также происходит увеличение выхода летучих веществ на 15,9–19,7 % (табл. 1).

Согласно существующим представлениям о среднестатистических структурных формулах гуминовых (ГК) и фульвиновых кислот (ФК) [21, 22], образующихся в процессе биотехнологической обработки бурых углей, содержание углерода в ГК в среднем выше, чем в ФК, тогда как для кислорода наблюдается обратная зависимость (рис. 1).

По химическим функциям ГК и ФК – ароматические оксооксикарбоновые кислоты, в которых ароматические ядра различной степени конденсированности чередуются с алифатическими фрагментами [23].

Образующиеся в процессе биообработки бурого угля гуминовые кислоты являются промежуточным субстратом для жизнедеятельности микроорганизмов, в результате которой они превращаются в продукты с меньшей молекулярной массой.

Продолжительность обработки угля, ч	Содержание элементов, мас. %			Атомные соотношения		Выход ГК,	Выход летучих,
	Cdaf	$H^{daf}$	$O_d^{daf}$	H/C	O/C	Mac. 70 Ha dal	V <sup></sup> , Mac. 70
Исходный бурый уголь	71,64	5,44	22,92	0,91	0,240	24,8	44,13
10	71,56	5,12	23,32	0,86	0,244	32,4	52,13
20	71,31	4,85	23,84	0,82	0,251	30,8	51,41
30	71,36	4,67	23,97	0,78	0,252	30,9	52,74
40	71,34	4,55	24,11	0,77	0,253	30,5	52,82
60	71,12	4,43	24,45	0,75	0,258	31,1	51,16

Таблица 1. Характеристика биомодифицированных штаммом Acinetobacter calcoaceticus бурых углей



Рис. 1. Среднестатистические структурные формулы гуминовых (а) и фульвиновых (б) кислот

Известно, что большинством представителей рода Acinetobacter при биообработке углей продуцируются легкогидролизуемые высокомолекулярные вещества, относящиеся к классу поверхностно-активных веществ [24–26]. Поэтому нет достаточных оснований для однозначного отнесения продуктов биомодификации бурого угля штаммом Acinetobacter calcoaceticus только к гуминовым кислотам. Вероятно, продукты биопереработки бурого угля представлены смесями гуминовых и фульвиновых кислот, а также поверхностноактивных веществ, содержание которых варьируется в зависимости от условий процесса биообработки.

Спектры ЭПР бурого угля и продуктов его биопереработки существенно отличаются по интенсивности сигналов парамагнитных центров. Данные об изменении концентрации парамагнитных центров в процессе биопереработки бурого угля представлены на рис. 2. При биообработке вначале происходит рост количества парамагнитных центров с 1,7·10<sup>18</sup> (у исходного бурого угля) до 4·10<sup>18</sup> спин/ г для угля биобработанного в течение 20 ч. При дальнейшем увеличении продолжительности биообработки их содержание снижается и стабилизируется через 60 ч на уровне 2,8·10<sup>18</sup> спин/г.

Данные о количественном содержании кислородсодержащих групп в исходном буром угле и продуктах его биомодификации штаммом бактерий *Acinetobacter Calcoaceticus BKПМ 4833* в аэробных условиях процесса приведены в табл. 2.

Установлено, что в образующихся продуктах биопереработки бурого угля кислород находится в основном в гидроксильных, карбоксильных и карбонильных группах. При этом OH– группы представлены преимущественно фенольными гидроксилами, которые, по-видимому, образуются при распаде пероксидрадикалов. Содержание карбоксильных групп в биомодифицированных углях повышается, вероятно, в результате аэробного окисления периферийных неароматических структурных фрагментов ОМУ бурого угля.

Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание кислородсодержащих групп в продуктах биомодификации бурого угля достигает максимума при продолжительности про-



Рис. 2. Зависимость концентрации ПМЦ от продолжительности биообработки бурого угля

Продолжительность процесса	Содержание функциональных групп, мг-экв/г				
биообработки бурого угля, ч	-C=O	-CO(O)H	-OH-		
Исходный бурый уголь	0,69	1,45	2,76		
10	0,86	1,81	3,38		
20	0,84	1,78	3,34		
40	0,83	1,76	3,28		
60	0,81	1,71	3,19		

Таблица 2. Содержание кислородсодержащих групп в исходном буром угле и продуктах его аэробной биомодификации штаммом Acinetobacter Calcoaceticus ВКПМ 4833

цесса биопереработки 10 ч и в дальнейшем изменяется незначительно. 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).

Изменение состава бурого угля в результате аэробного воздействия штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus ВКПМ В-4833* оказывает существенное влияние на термические свойства биомодифицированных углей.

Данные, полученные методом синхронного термического анализа, свидетельствуют о том, что процессы термической деструкции биомодифицированных углей включают сложный комплекс химических реакций, приводящих к деполимеризации ОМУ с образованием газообразных, жидких и углеродных продуктов. Эти превращения сопровождаются экзотермическими и эндотермическими тепловыми эффектами и потерей массы образцов. В процессе термической деструкции биомодифицированных бурых углей можно выделить три температурных интервала: 30–220, 220–780 и 780–900 °C.

Для исходного бурого угля потеря массы образца в интервале температур 30–220 °C составила 4,64 мас. %. При этом максимальная скорость его разложения (0,37 %/мин) соответствует температуре 85,7 °C. В этом температурном интервале наибольшая потеря массы (6,25 мас. %)



Рис. 3. Кривые ДСК исходного и биомодифицированных образцов в течение 10 (БМУ-10) и 60 ч (БМУ-60) бурых углей

была установлена для угля, биомодифицированного в течение 10 ч (БМУ-10). Максимальная скорость его разложения (0,40 %/мин) является наиболее высокой по сравнению с другими образцами и соответствует температуре 75,7 °С.

Для бурых углей, биомодифицированных в течение 20–60 ч, потеря массы составила 4,83–5,11 мас. % при максимальной скорости разложения 0,25-0,28 %/мин. Однако, несмотря на близкие значения величины потери массы и максимальных скоростей терморазложения, температура, соответствующая максимальной скорости разложения образца БМУ-20 (90,7 °C), отличается от аналогичного показателя для исходного бурого угля (85,7 °C).

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 3) свидетельствуют о том, что температурному интервалу 30-220 °C соответствуют эндотермические эффекты, вероятно, связанные с выделением и удалением воды и газообразных продуктов (главным образом CO<sub>2</sub>). Максимальный эндотермический эффект термодеструкции (-0,32 мВт/мг при 85,7 °C) обнаружен для образца БМУ-10. Для исходного угля и углей, биомодифицированных при продолжительности процесса >10 ч, максимальные эндотермические эффекты значительно меньше и находятся на уровне –0,13 – 0,19 мВт/мг.

Температуры, соответствующие максимальным тепловым эффектам, существенно различаются для исходного и биомодифицированных бурых углей. Минимальная температура их проявления (80,7 °C) соответствует максимуму эндотермического эффекта образца БМУ-60, а максимальную температуру имели образцы исходного бурого угля и образца БМУ-40 (94,5 и 95,7 °C).

Различие в величинах эндоэффектов, обнаруженных для исследованных образцов в температурном интервале 30–220 °C, является следствием изменения химического состава биомодифицированных бурых углей при варьировании продолжительности процесса биопереработки. Так, для образца БМУ-10 величина эндоэффекта в 2,5 раза выше (9,56 мВт/мг) по сравнению с



Рис. 4. Дериватограмма исходного (БУ) и биомодифицированного (БМУ-10) бурого угля

исходным бурым углем и углями, биомодифицированными при большей длительности биообработки (-2,45–3,75 мВт/мг).

Во втором диапазоне деструкции углей (220–780 °C) преобладают процессы деструкции их органической массы с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов.

В интервале температур 300–650 °С терморазложение исходного бурого угля происходит с максимальной скоростью 1,1 мас. %/мин при температуре 422 °С и сопровождается суммарной потерей массы 15,12 мас. % (рис. 4). Вероятно, в этом температурном интервале наиболее интенсивно протекают реакции деструкции кислородсодержащих функциональных групп и других термически нестойких фрагментов органической массы угля, гуминовых и фульвиновых кислот с образованием смол и газообразных продуктов.

Из представленных на рис. 4 кривых ДТА следует, что в интервале температур 300-325, 360-415, 465-480, 495-515, 545-560 и 635-640 °C для всех типов биообработанных углей характерно увеличение интенсивности потери массы по сравнению с исходным бурым углем. Однако для температур 420, 500, 540 и 615 °C интенсивность потери массы образцом исходного бурого угля выше, чем в случае биообработанных углей.

В температурном интервале 220-780 °С наблюдаются наиболее значительные потери массы изученных образцов углей. Минимальное значение потери массы (35,67 мас. %) установлено для исходного бурого угля, а максимальное (38,48 мас. %) – для угля, биобработанного в течение 10 ч (БМУ-10). При этом показатели максимальной скорости разложения образцами достаточно близки и составляют 1,02–1,1 мас. %/мин.

Отсутствует корреляция между продолжительностью биообработки бурого угля и температурой, соответствующей максимальной скорости разложения биомодифицированных углей. Так, температура максимальной скорости разложения образца БМУ-10, биобработанного в течение 10 ч, снижается относительно исходного угля с 422,0 до 420,7 °C. Однако при увеличении продолжительности процесса биопереработки угля до 20 и 40 ч температура максимальной скорости разложения повышается до 430,7 и 435,7 °C соответственно, а после биообработки угля в течение 60 ч (образец БМУ-60) снижается до уровня исходного угля (420,5 °C).

Тепловые эффекты процессов термической деструкции органической массы углей в интервале температур 500–550 °С, вероятно, связаны с процессами как деполимеризации макромолекул органической массы углей, так и конденсации продуктов деструкции с образованием полукокса.

Данные ДСК свидетельствуют о значительных отличиях величины максимального и суммарного теплового эффекта процессов деструкции изученных образцов биомодифицированных бурых углей, а также значений температур, соответствующих максимумам эндоэффектов. При увеличении продолжительности процесса биопереработки от 10 до 60 ч максимальный эндоэффект разложения биомодифицированных углей увеличивается с -0,24 до -0,54 мВт/мг, а соответствующий суммарный тепловой эффект повышается с -14,27 до -29,40 мВт/мг. Минимальная температура, соответствующая максимуму эндоэффекта разложения (440,2 °C), наблюдается для образца БМУ-10, биобработанного в течение 10 ч.

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса биомодификации бурого угля повышает температуру проявления максимумов эндоэффектов до 585,7–609,9 °C. Для исходного бурого угля максимум эндоэффекта соответствует температуре 575,7 °C.

Сравнение данных ДТГ и ДСК показывает, что температуры максимальных скоростей деструкции исходного и биомодифицированных бурых углей существенно отличаются от температур, соответствующих максимальным значениям эндоэффектов.

Третий температурный интервал (780-900 °C) соответствует стадии среднетемпературного коксования, на котором интенсивно протекают реакции поликонденсации, приводящие к росту степени ароматичности углеродистых продуктов и их структурной упорядоченности.

Данный интервал характеризуется близкими значениями убыли массы для исходного и биомодифицированных бурых углей (1,04–1,33 мас. %). Температура, соответствующая максимальной скорости разложения, составляет около 840 °С. При этом скорость деструкции биомодифицированных углей оказалась несколько ниже (0,14-0,19 мас. %/мин) по сравнению с исходным углем (0,23 мас. %/мин).

Установлено, что величины суммарных эндоэффектов термодеструкции биомодифицированных бурых углей варьируются в зависимости от продолжительности процесса их биообработки. Максимальный эндоэффект зафиксирован для угля, биомодифицированного в течение 10 ч (-22,11 мВт/мг), что значительно выше, чем для исходного угля (-9,12 мВт/мг) и угля, биомодифицированного в течение 40 ч (-11,10 мВт/мг). Для образцов БМУ-20 и БМУ-60 значения максимальных эндоэффектов соответствуют -17,94 и 17,63 мВт/мг.

Для исходного угля эндотермические эффекты стадии полукоксования характеризуются его практически полным завершением при температуре 796,1 °C.

В случае биомодифицированных бурых углей температура завершения эндотермических эффектов на стадии полукоксования зависит от продолжительности процесса биообработки угля. Для образца БМУ-10 переход к стадии коксования происходит уже при температуре 715,4 °C, а для образца БМУ-40 – при значительно более высокой температуре (784,2 °C).

Выход коксового остатка после термообработки при температуре 900 °С ниже для биомодифицированных углей по сравнению с исходным бурым углем. Наиболее низкая остаточная масса (53,92 мас. %) наблюдалась для образца БМУ-10. Для исходного угля его выход составляет 58,63 мас. %, а для углей биомодифицированных в течение 20 и 60 ч выход коксового остатка одинаков (56,63 мас. %).

Увеличение содержания полярных кислородсодержащих функциональных групп в процессе биотрансформации угольного вещества должно способствовать усилению связующих свойств у биобработанного бурого угля.

Исследована возможность использования высушенных продуктов аэробной биотехнологической модификации бурого угля в качестве связующего при брикетировании плотного не поддающегося брикетированию березовского бурого угля.

Полученные данные по брикетированию березовского угля с биосвязующим свидетельствуют о том, что для получения брикетов удовлетворительного качества при использовании удельного давления прессования 120 МПа и содержании биосвязующего в шихте 20 % получаемые брикеты имеют прочность на сжатие 15,8 МПа, а прочность на истирание 84,2 %. Эти показатели удовлетворяют требованиям ГОСТ 7299–84 на буроугольные брикеты (прочность на сжатие 7–9 МПа и прочность на истирание не менее 77 %). При повышении удельного давления прессования до 140 МПа (такие удельные давления прессования развивают промышленные штемпельные прессы) содержание биосвязующего в шихте можно уменьшить до 10 %, при этом получаемые брикеты имеют удовлетворительную прочность на сжатие (12,8 МПа) и прочность на истирание (77,8 %).

#### Заключение

Показано, что при увеличении продолжительности процесса аэробной обработки бурого угля штаммом бактерий *Acinetobacter calcoaceticus BKПМ B-4833* происходит снижение относительного содержания водорода (на 5,9–18,6 мас. %) и увеличение содержания кислорода (на 6,4–11,5 мас. %) в биомодифицированных углях относительно исходного угля. Наиболее заметные изменения содержания этих элементов происходят при продолжительности процесса биообработки 10 ч.

Биомодификация бурого угля приводит к повышению выхода гуминовых кислот на 22,9– 30,6 % по сравнению с исходным бурым углем. Максимальный выход гуминовых кислот (32,4 мас. %) получен для угля, биобработанного в течение 10 ч.

Установлено, что биообработка бурого угля сопровождается изменением его термохимических свойств в интервале температур 30-900 °С.

Показано, что биообработанные бурые угли могут использоваться в качестве недефицитного связующего при брикетировании березовского бурого угля. При содержании связующего в шихте 10-20 % получаемые брикеты имеют прочность на сжатие 12,8–15,8 МПа и прочность на истирание 77,8–84,2 %, что превышает нормируемые ГОСТ 7299–84 показатели на буроугольные брикеты (прочность на сжатие 7–9 МПа и прочность на истирание не менее 77 %).

#### Список литературы

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

2. Camara, A. Biological processing of fossil fuels // A. Camara, F. Laborda, I. F. Monistrol (eds) // Fuel Proc. Technol., 1997. V. 52. P. 1–277.

3. Catcheside D. E. A., Ralph J. P. Biological processing of coal // Appl Microbiol Biotechnol. 1999. V. 52. P. 16–24.

4. Fakoussa R. M., Hofrichter M. Biotechnology and microbiology of coal degradation // Appl Microbiol Biotechnol. 1999. V. 52. P. 25–40.

5. Ленева Н.А., Коломыцева М. П., Баскунов Б.П., Головлева Л.А. Деградация фенантрена и антрацена бактериями рода *Rhodococcus* // Прикладная биохимия и микробиология. 2009. Т. 45. № 2. С. 188–194.

6. M. Yadav, S. K. Singh, S. Yadava Purification, characterization and coal depolymerisation activity of lignin peroxidase from *Lenzitus betulina* MTCC-1183 // Appl. Microbiol. Biotechnol., 2012. T. 48. № 6. P. 646–652.

7. Sekhohola L.M., Igbinigie E.E., Cowan A.K. Biological degradation and solubilisation of coal // Appl. Microbiol. Biotechnol., 2013. V.24. № 3. P. 3054–318.

8. Gupta A., Birendra K. Biogasification of coal using different sources of micro-organisms// Fuel, 2000. V. 1. P. 103.-112.

9. Ivanov I. P. Main Trends in the Biotechnological Processing of Coals // Solid Fuel Chemistry. 2007. № 1. P. 3–10.

 Schippers A., Rohwerder T., Sand W. Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: implications for bioleaching and biodepyritization of coal // Appl. Microbiol. Biotechnol., 1999. V. 52.
P. 104–110.

11. Fuchtenbusch B., Steinbuchel A. Biosynthesis of polyhydroxyalkanoates from low-rank coal liquefaction products by *Pseudomonas oleovorans* and *Rhodococcus rubber* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1999. V. 52. P. 91–95.

12. Golovin Yu.G., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N et all The study of Kansk-Achinsk lignite bioconversion products // Fuel. 1996. V.75. №2. P. 139-143.

13. Иванов И.П., Головин Ю.Г., Кузнецов Б.Н. Использование продуктов аэробной биопереработки бородинского бурого угля для получения брикетированного топлива // Химия твердого топлива. 1999. №3. С. 113-118.

14. Иванов И.П., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Получение брикетированных и гранулированных топлив из бурых углей с использованием биосвязующего и в обогреваемой матрице // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. №11. С. 885-861

15. Иванов И.П., Головин Ю.Г., Кузнецов Б.Н. Особенности пиролиза при получении бездымного брикетированного топлива из бурых канско-ачинских углей с использованием биосвязующего // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. №7. С. 667–673.

16. Иванов И.П., Судакова И.Г. Брикетированные и бездымные топлива, получаемые из бурого угля с использование биосвязующих // Наука производству. 2003. №1. С. 28-29.

17. Иванов И.П., Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н. Газообразные продукты низкоскоростного пиролиза брикетов из биообработанных бурых углей // Химия твердого топлива, 2003. № 2. С. 39–43.

18. Судакова И.Г., Иванов И.П., Федотова Л.П., Кузнецов Б.Н. Сорбционные свойства продуктов биоконверсии бурых углей // Химия твердого топлива. 2002. №2. С. 47–51. 19. Иванов И.П. Особенности процесса аэробной биопереработки бурых углей // Химия твердого топлива, 2007. №2. С. 15–19.

20. ГОСТ 9517-94 Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот

21. Schulten H.R., Schnitzer M. A state of the art structural concept for humic substances // Naturwissenschaften. 1993. V. 80. P. 29-30.

22. Stevenson F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions // Wiley, New York, 1994. P. 282-294.

23. Кухаренко Т.А. Еще раз о гуминовых кислотах // Химия твердого топлива. 1993. №3. С. 3–8.

24. Rosenberg E., Ron E.Z. High- and low-molecular-mass microbial surfactants // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1999. V. 52. № 2. P. 154–162.

25. Toren A, Ron EZ, Bekerman R, Rosenberg E Solubilization of polyaromatic hydrocarbons by recombinant bioemulsifier AlnA // Appl Microbiol Biotechnol. 2002. V.59. P. 580–584.

26. Walzer G., Rozenberg E., Ron E.Z. The Acinetobacter outer membrane protein A (OmpA) is a secreted emulsifier // Environ. Microbiol. 2006. V. 8. №6. P. 1026–1032.

## Aerobic Processing of Brown Coal by Strain of Acinetobacter Calcoaceticus

Ivan P. Ivanov<sup>a</sup>, Margarita I. Teremova<sup>b</sup>, Anna O. Eremina<sup>a</sup>, Valentina V. Golovina<sup>a</sup>, Olga U. Fetisova<sup>a</sup>, Galina P. Sckvortsova<sup>a</sup>, Nikolai V. Chesnokov<sup>a,b</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>a,c</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 50-24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia <sup>b</sup>Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS, 50 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia <sup>c</sup>Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

The influence of the aerobic impact by strain of bacteria Acinetobacter calcoaceticus PMBC In-4833 on the structure and thermal properties of brown coal Berezovsky field KAB was studied. It was established, that the biotreatment of coal increases the content of oxygen-containing functional groups and the yield of humic acids. The variation of biotreated brown coal composition influences on its thermal properties. It was shown, that biotreated brown coals can be used as a binder for production of briquetted fuel.

Keywords: brown coal, biotreatment, humic acids, thermal properties, biobinder, fuel briquettes.