

Lucyna LEWIŃSKA-PREIS, Andrzej KITA, Jolanta BIEDROŃ, Monika FABIAŃSKA,  
Regina GALIMSKA-STYPA  
Uniwersytet Śląski, Katowice

## PIERWIASTKI ŚLADOWE W SUBSTANCJI ORGANICZNEJ WĘGLI KAMIENNYCH W PROCESIE BIOODSIARCZANIA

**Streszczenie.** Badano zmiany zawartości popiołu, berylu, chromu, cynku, kobaltu, litu, manganu, miedzi, molibdenu, niklu, ołowiu i wanadu w bituminie, kerogenie, koksie oraz frakcjach polarnych bituminu i smoły otrzymanych w wyniku ekstrakcji i pirolizy wybranych frakcji gęstościowych węgla kamiennego surowego i poddanego procesowi bioodsiarczania.

W węglu surowym w części makromolekularnej- kerogenie- stężenia pierwiastków w 100% związane są z koksem. W węglu po procesie bioodsiarczania wzrasta udział stężenia danego pierwiastka związanego z frakcją polarną smoły. Udział ten wzrasta od 1% dla manganu do 100% dla chromu i molibdenu. Zmiany te szczególnie są widoczne we frakcji o gęstości  $1,80-2,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

Frakcje polarne smoły otrzymanej z węgla poddanego procesowi bioodsiarczania charakteryzują się bardzo wysokimi koncentracjami wszystkich oznaczanych pierwiastków.

## TRACE ELEMENTS IN ORGANIC MATTER OF BITUMINOUS COAL IN BIODESULPHURIZATION PROCESS

**Summary.** Changes of concentrations of ash, beryllium, chromium, zinc, cobalt, lithium, manganese, copper, molybdenum, nickel, lead and vanadium were investigated in bitumen, kerogen, coke and polar fractions of bitumen and coal tar received in the processes of solvent extraction and pyrolysis of selected density fractions of raw and biodesulphurized bituminous coal.

In the case of the crude coal trace element concentrations in the macromolecular coal fraction are related only to coke. However, in the case of biodesulphurized coal the participation of the particular trace element in polar compound fractions from coal tar increases. The value of this participation increases from 1% for manganese to 100% for chromium and molybdenum. These changes are especially well seen in the  $1,80-2,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  density fraction.

The polar compound fractions from tar derived from the biodesulphurized coal are characterized by very high concentrations of all analyzed elements.

## 1. Wstęp

Prowadzone od szeregu lat badania nad odsiarczaniem węgla kamiennego metodami mikrobiologicznymi wykazały, że w wyniku tego procesu następuje redukcja zawartości pierwiastków śladowych obecnych w węglu [1-4, 19]. Redukcja zawartości pierwiastków, określona jako stopień redukcji stężeń SRS, waha się w granicach od 36 do 93% [10, 11].

Proces ten powoduje zmiany w zawartości pierwiastków śladowych, szczególnie w najdrobniejszych frakcjach węgla, o rozmiarach ziarna poniżej 0,125mm [12]. We frakcjach tych następuje znacząca redukcja zawartości chromu (z 1152 ppm do 142 ppm), strontu (z 174 ppm do 88 ppm), miedzi (z 211 ppm do 32 ppm), niklu (z 51 ppm do 24 ppm). Arsen natomiast wykazuje obniżenie zawartości we frakcji o średnicy ziarna 4mm, a we frakcji najdrobniejszej (średnica ziarna < 0,125mm) nie zaobserwowano redukcji stężenia tego pierwiastka. Wszystkie te zmiany, jak podaje Moran [12], są wynikiem działania *Thiobacillus* na substancję nieorganiczną węgla.

Odsiarczanie węgla metodami mikrobiologicznymi nie pozostaje również bez wpływu na jego substancję organiczną. Proces bioodsiarczania powoduje biodegradację związków alifatycznych i aromatycznych obecnych w węglu. Stopień biodegradacji węgla wykazuje ścisłą zależność od zawartości substancji mineralnej. Stąd w większym stopniu biodegradacji, w wyniku mikrobiologicznego odsiarczania, ulega substancja organiczna cięższych frakcji węgla [7,8].

Proces bioodsiarczania polega jednak głównie na usuwaniu z węgla siarki pirytowej [5, 6]. Mechanizm tego procesu przebiega zgodnie z reakcją utleniania minerału siarczkowego do siarczanu [9]. Usuwanie pirytu z węgla ma istotne znaczenie dla procesów przetwórstwa węgla, a także dla procesu spalania węgla.

W procesach pirolizy i koksowania węgla część substancji mineralnej, również w postaci przeobrażonej, pozostaje w produktach stałych, część zaś przechodzi do produktów ciekłych i gazowych, pogarszając wartość produktów, a te, które dostają się do atmosfery, stanowią również istotne zanieczyszczenie środowiska [14-17].

Autorzy podjęli próbę odpowiedzi na pytanie: jaki wpływ wywiera proces mikrobiologicznego odsiarczania węgla na zachowanie się pierwiastków śladowych w procesie pirolizy węgla.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Obiekt badań

Obiektem badań była próbka mialu węglowego z KWK „Janina”. Próbka o masie około 6 kg, po uprzednim rozdrobieniu i uśrednieniu, została podzielona na dwie części. Jedną część poddano procesowi mikrobiologicznego odsiarczania. Pozostała część węgla stanowiła próbkę wyjściową, czyli próbkę węgla surowego.

Po zakończonym procesie bioodsiarczania z każdej z tych próbek, poprzez uśrednienie i pomniejszenie, sporządzono próbki analityczne o uziarnieniu poniżej 0,2mm.

Następnie węgiel surowy i bioodsiarczony rozseparowano w cieczach ciężkich na dziewięć frakcji gęstościowych: <1,24; 1,24-1,31; 1,31-1,34; 1,34-1,42; 1,42-1,60; 1,60-1,80; 1,80-2,30; 2,30—2,70; > 2,70·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>.

Wszystkie czynności związane z przygotowaniem próbek wykonano zgodnie z PN-80/G-04502 [13].

### 2.2. Zakres, metodyka i wyniki oznaczeń analitycznych

Prace analityczne objęły oznaczanie: zawartości popiołu oraz następujących pierwiastków śladowych: berylu, chromu, cynku, kobaltu, litu, manganu, miedzi, molibdenu, niklu, ołowiu i wanadu w bituminie, kerogenie, koksie oraz frakcjach polarnych otrzymanych z węgla surowego i bioodsiarczonego.

Opierając się na wynikach badań opublikowanych we wcześniejszych pracach [10, 11], do analizy wybrano frakcję węgla o gęstości 1,34-1,42 · 10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> oraz frakcję o gęstości 1,80-2,30·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> z węgla surowego i poddanego procesowi bioodsiarczania. Frakcje te odgrywają główną rolę jako nośniki pierwiastków śladowych (frakcja 1,80-2,30·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> – węgiel surowy; frakcja 1,34-1,42·10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> – węgiel bioodsiarczony), dlatego też zostały poddane dalszym szczegółowym badaniom metodami chemii organicznej.

Wybrane frakcje zostały poddane ekstrakcji ultradźwiękami mieszaniną chlorku metylenu i etylenu. W wyniku przeprowadzonej ekstrakcji otrzymano frakcję lżejszą, rozpuszczalną, tzw. ekstrakt bituminu oraz frakcję cięższą makromolekularną, nie rozpuszczalną, tzw. kerogen. Otrzymane ekstrakty zostały rozdzielone na trzy podstawowe grupy związków: węglowodory alifatyczne, aromatyczne i związki polarne, za pomocą preparatywnej chromatografii cienkowsarstwowej (TLC).

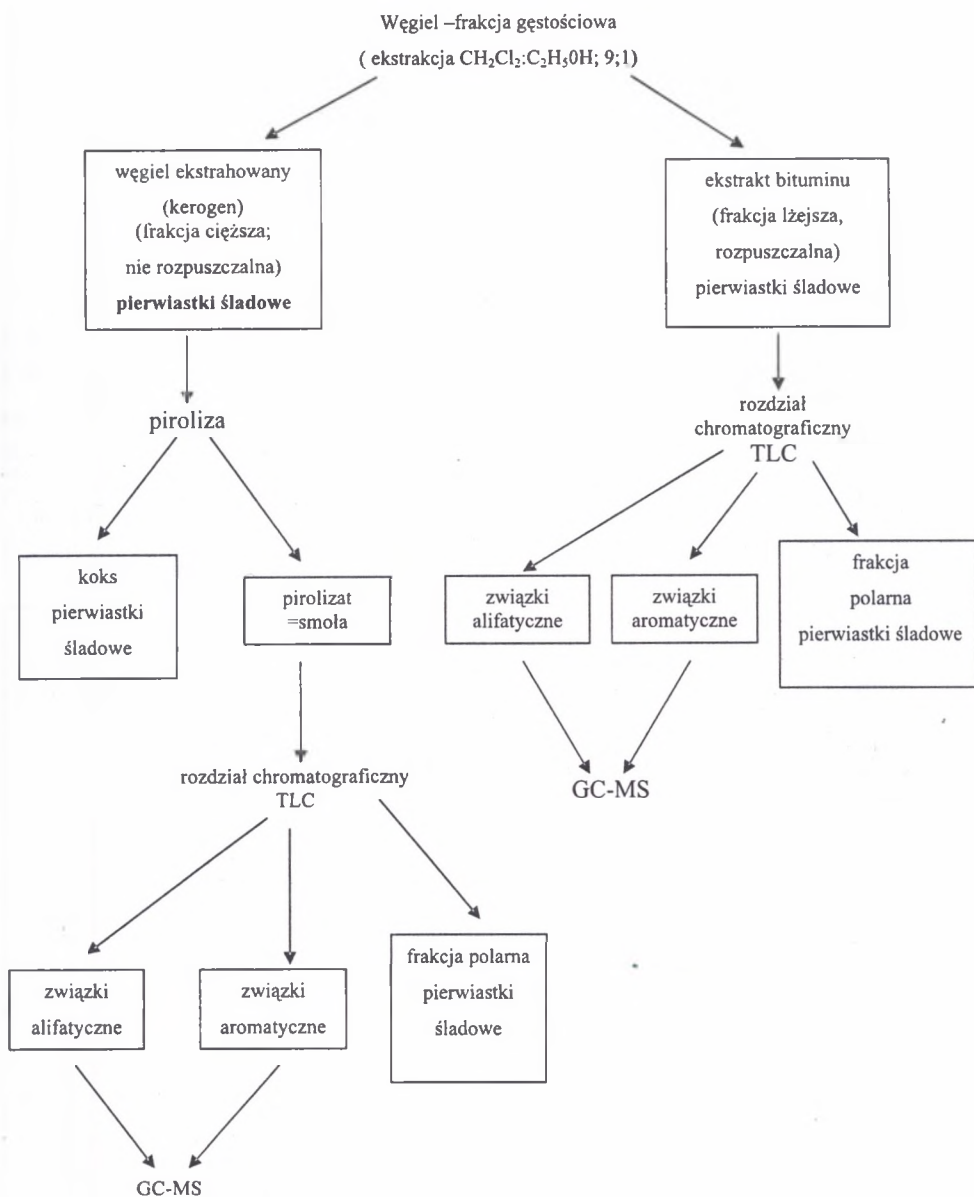
Kerogen natomiast został poddany pirolizie pirolizie, w wyniku której otrzymano koks i tzw. pirolizat (smołę). Kerogen poddano wylewaniu w cylindrycznej retortie kwarcowej, analogicznej do retorty używanej do oznaczania wydajności produktów odgazowania metodą Gray-Kinga, zgodnie z normą PN-84/G-04519 [13]. Rurkę boczną retorty połączono z odbieralnikiem ciekłych produktów wylewania. Produkty gazowe nie były odbierane. Pirolizaty, podobnie jak ekstrakty, zostały rozdzielone za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) na węglowodory alifatyczne, aromatyczne i związki polarne. Bitumin, kerogen, koks oraz grupa związków polarnych zostały poddane analizie na zawartość pierwiastków śladowych. Frakcje gęstościowe, bitumin, kerogen, koks i frakcje polarne poddano spalaniu według Swansona i Huffmana [18]. Otrzymany popiół kerogenu i koksu przeprowadzono do roztworu za pomocą kwasu fluorowodorowego według toku postępowania analitycznego określonego Polską Normą PN-80/G-04528 [13]. Popiół otrzymany z bituminu i frakcji polarnych przeprowadzono do roztworu za pomocą kwasu azotowego. Pierwiastki śladowe w otrzymanych roztworach oznaczono metodą plazmowej emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem indukcyjnie sprzężoną plazmą ICP przy użyciu spektrometru ICP JI 50p.

Schemat wykonanych analiz chemicznych przedstawiono na rys.1, a otrzymane wyniki w tabl. 1, 2, 3, 4, 5, 6.

### 3. Interpretacja wyników analitycznych

W węglu po procesie bioodsiarczania obserwuje się niższą wydajność pirolizatu w porównaniu z węglem surowym. Prawdopodobnie część peryferyjnych grup makromolekuły węgla, która uczestniczy w tworzeniu się pirolizatu, jest podatna na atak bakteryjny podczas bioodsiarczania, co znajduje swoje odzwierciedlenie w uzysku pirolizatu.

Dane zamieszczone w tabl.1, 2, 3 i 4 wskazują, że w węglu po procesie bioodsiarczania wzrasta ekstrahowalność ekstraktów, tzn. zwiększa się udział bitumin w poszczególnych frakcjach gęstościowych oraz zwiększa się udział frakcji polarnych w bituminie i smołe (tabl. 2,3). Zmniejszeniu natomiast ulega zawartość popiołu w bituminie, kerogenie, koksie, we frakcjach polarnych. Większy spadek zawartości popiołu obserwuje się we frakcji o gęstości  $1,34-1,42 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  niż we frakcji o gęstości  $1,80-2,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .



Rys.1. Schemat wykonanych analiz chemicznych  
Fig. 1. Diagram of chemical analysis

Tablica 1

Zawrtość (%) popiołu w bituminie, kerogenie, koksie i frakcjach polarnych otrzymanych z frakcji gęstościowych węgla surowego (1) i węgla po procesie bioodsiarczania (2)

Próbka	Fracja gęstościowa ( $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ )			
	1,34 – 1,42		1,80 – 2,30	
	1	2	1	2
bitumin	4,32	brak próbki	11,43	0,00
kerogen	8,16	4,07	55,11	44,32
koks	9,95	5,49	61,63	51,75
frakcja polarna bituminu	3,54	1,91	9,76	5,40
frakcja polarna smoły	0,88	0,00	0,00	5,19

Tablica 2

Udział (%) ekstraktu bituminu we frakcjach gęstościowych węgla surowego i po procesie bioodsiarczania

Próbka	Fracja gęstościowa ( $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ )	
	1,34 – 1,42	1,80 – 2,30
surowy	1,13	2,21
po procesie bioodsiarczania	1,46	2,28

Tablica 3

Udział (%) frakcji polarnych w bituminie i w smołe wybranych frakcji gęstościowych węgla surowego (1) i węgla po procesie bioodsiarczania (2)

Próbka	Fracja gęstościowa ( $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ )			
	1,34 – 1,42		1,80 – 2,30	
	1	2	1	2
bitumin	44,29	59,59	28,29	38,28
smoła (pirolizat)	88,60	86,19	85,48	89,29

Tablica 4

Uzysk (%) smoły (pirolizatu) z kerogenu wybranych frakcji gęstościowych węgla surowego i po procesie bioodsiarczania

Próbka	Fracja gęstościowa ( $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ )	
	1,34 – 1,42	1,80 – 2,30
surowy	2,13	0,75
po procesie bioodsiarczania	1,19	0,82

Tablica 5

Zawartość (ppm) pierwiastków śladowych w bituminie, kerogenie i koksie otrzymanych z frakcji gęstościowych węgla surowego (1) i po procesie bioodsiarczania (2)

Pierwiastek	bitumin				kerogen				koks			
	frakcja gęstościowa $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$				frakcja gęstościowa $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$				frakcja gęstościowa $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$			
	1,34-1,42		1,80-2,30		1,34-1,42		1,80-2,30		1,34-1,42		1,80-2,30	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Beryl	0	b r a k  p r ó b k i	śl.	0	4	4	6	4	6	6	6	4
Chrom	2		7	0	30	14	141	175	32	14	150	131
Cynk	8		7	0	29	17	192	2133	30	20	147	1990
Kobalt	śl.		1	0	154	77	596	545	122	49	507	1361
Lit	śl.		18	0	śl.	śl.	46	31	2	1	50	18
Mangan	śl.		14	0	21	16	102	46	27	20	122	122
Miedź	350		27	0	6	5	66	249	9	5	70	236
Molibden	0		0	0	śl.	śl.	śl.	śl.	śl.	śl.	śl.	śl.
Nikiel	1		5	0	3	23	142	322	3	26	13	268
Ołów	śl.		4	0	32	20	242	324	32	13	226	1252
Wanad	0	śl.	0	35	18	86	39	49	23	94	39	

Tablica 6

Zawartość (ppm) pierwiastków śladowych we frakcjach polarnych otrzymanych z frakcji gęstościowych węgla surowego (1) i po procesie bioodsiarczania (2)

Pierwiastek	Frakcja polarna bitumin				Frakcja polarna smoły			
	frakcja gęstościowa $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$				frakcja gęstościowa $\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$			
	1,34-1,42		1,80-2,30		1,34-1,42		1,80-2,30	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Beryl	0	0	0	0	0	0	0	0
Chrom	1	śl.	4	1	1936	0	0	368750
Cynk	4	2	14	4	93	0	0	4700
Kobalt	śl.	śl.	1	śl.	1,06	0	0	688
Lit	śl.	śl.	4	2	0	0	0	13
Mangan	śl.	śl.	3	śl.	2	0	0	237
Miedź	87	3	13	8	47	0	0	12000
Molibden	0	0	0	0	180	0	0	33250
Nikiel	2	śl.	5	2	72	0	0	7500
Ołów	śl.	śl.	śl.	śl.	30	0	0	11175
Wanad	śl.	śl.	śl.	śl.	5	0	0	137

Całkowity brak popiołu zaobserwowano dla węgla odsiarczonego dla bituminu frakcji o gęstości  $1,80-2,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  oraz dla frakcji polarnej smoły frakcji gęstościowej  $1,34-1,42 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Wyjątek stanowi frakcja polarna smoły frakcji gęstościowej  $1,80-2,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  węgla odsiarczonego w której popiołowość wzrasta do około 5% (tabl.1). Prawdopodobnie jest to związane ze znacznym wzrostem udziału tej frakcji w smole węgla

odsiarzonego oraz z biodegradacją substancji organicznej. W takich warunkach mógł nastąpić wzrost koncentracji substancji mineralnej

Analizując zawartość berylu, chromu, cynku, kobaltu, litu, manganu, miedzi, molibdenu, wanadu, niklu i ołowiu w bituminie, kerogenie, koksie i we frakcjach polarnych bituminu i koksu (tab.5 i 6) można zauważyć pewne różnice. Pierwiastki śladowe obecne w kerogenie węgla surowego frakcji gęstościowej  $1,34-1,42 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  związane są w przeważającej mierze z koksem i w niewielkim stopniu z frakcją polaną smoły. Cynk obecny w koksie tej frakcji stanowi 97% ogólnej zawartości tego pierwiastka w kerogenie, 3% to zawartość cynku w kerogenie pochodzącego z frakcji polarnej smoły. Podobnie kształtują się stężenia dla ołowiu (Pb w kerogenie: 97% Pb z koksu, 3% Pb z frakcji polarnej smoły). Miedź i nikiel wykazują większy udział frakcji polarnej smoły w stężeniu tych pierwiastków w kerogenie. Dla miedzi udział stężenia z frakcji polarnej smoły w kerogenie wynosi 12%, a koksu 88%. Nikiel obecny w kerogenie frakcji gęstościowej  $1,34-1,42 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  pochodzi w 25% z frakcji polarnej smoły i w 75% z koksu.

Wysoki udział stężenia z frakcji polarnej smoły w kerogenie wykazuje chrom. W tej frakcji nastąpiła też dosyć znaczna koncentracja tego pierwiastka. Pozostałe pierwiastki: beryl, kobalt, mangan, molibden, lit i wanad obecne w kerogenie frakcji o gęstości  $1,34-1,42 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  w 100% związane są z koksem.

Oznaczane pierwiastki w bituminie frakcji gęstościowej  $1,34-1,42 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  występują w ilościach śladowych, z wyjątkiem miedzi, która w wysokim stopniu wykazuje powinowactwo do substancji organicznej [11] i osiąga w bituminie znaczące koncentracje. Zawartość wszystkich pierwiastków (Be, Cr, Zn, Co, Li, Mn, Mo, Cu, Ni, Pb) w bituminie związane jest z jego frakcją polaną.

W węglu po procesie bioodsiarzania we frakcji gęstościowej  $1,34-1,42 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  zmienia się udział frakcji polarnej smoły i koksu w kształtowaniu stężeń pierwiastków w kerogenie. We frakcji tej w kerogenie wszystkie oznaczone pierwiastki w 100% związane są z koksem. Udział frakcji polarnej w kształtowaniu ich stężeń w kerogenie wynosi 0%.

Drugą frakcją, która została poddana ekstrakcji i pirolizie, była frakcja o gęstości  $1,80-2,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . W kerogenie tej frakcji w węglu surowym stężenia wszystkich oznaczonych pierwiastków w 100% związane są z koksem. W węglu po procesie odsiarzania w kerogenie tej frakcji wzrasta udział stężenia danego pierwiastka związanego z frakcją polaną smoły. Udział ten rośnie od 1% dla manganu do 100% dla chromu i molibdenu (Ni-72%; Zn-54%; Li-42%; Cu-26%; Pb-6%; V-3%; i Mn-1%). Beryl, kobalt nadal pozostają w 100% związane



z koksem. Frakcje polarne smoły otrzymanej z węgla poddanego procesowi bioodsiarczania charakteryzują się bardzo wysokimi koncentracjami dla większości oznaczanych pierwiastków (tabl.6).

Zaobserwowane zjawisko prawdopodobnie należy tłumaczyć tym, że w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania następuje częściowy rozkład makromolekuły węgla. Przypuszczalnie następuje w znacznej mierze odszczepienie alifatycznych grup peryferyjnych od makromolekuły węgla oraz lekkich węglowodorów aromatycznych, co wiąże się ze zmniejszeniem ogólnej masy substancji organiczej. W związku z tym następuje wzrost koncentracji pierwiastków w substancji organiczej węgla, co zaznacza się wzrostem udziału frakcji polarnej smoły w kształtowaniu stężeń oznaczanych pierwiastków w kerogenie danej frakcji gęstościowej.

#### 4. Wnioski

1. W węglu po procesie bioodsiarczania wzrasta ekstrahowalność ekstraktów:
  - nieznacznie zwiększa się udział bitumin w poszczególnych frakcjach gęstościowych,
  - zwiększa się udział frakcji polarnych w bituminie i smole.
2. W bituminie, kerogenie, koksie i frakcjach polarnych węgla bioodsiarczonego obserwuje się zmniejszenie zawartości popiołu, oprócz frakcji polarnej smoły z frakcji węgla o gęstości  $1,80-2,39 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .
3. Frakcja polarna smoły uzyskanej z kerogenu frakcji węgla odsiarczonego o ciężarze właściwym  $1,80-2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  charakteryzuje się wzrostem udziału substancji mineralnej i bardzo wysokimi koncentracjami wszystkich oznaczonych pierwiastków, z wyjątkiem berylu.
4. Pierwiastki śladowe obecne w kerogenie węgla surowego frakcji gęstościowej  $1,34-1,42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  związane są w przeważającej mierze z koksem i w niewielkim stopniu z frakcją polarną smoły. Udział frakcji polarnej w kształtowaniu stężeń pierwiastków w kerogenie waha się w granicach od 3 do 25%.
5. W części makromolekularnej węgla odsiarczonego - kerogenie – frakcji gęstościowej  $1,34-1,42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  nośnikami oznaczanych pierwiastków śladowych jest koks.

6. W kerogenie frakcji  $1,80-2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  węgla surowego stężenia wszystkich oznaczanych pierwiastków w 100% związane są z koksem.
7. W węglu po procesie odsiarczania w kerogenie frakcji o gęstości  $1,80-2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  wzrasta udział stężenia danego pierwiastka związanego z frakcją polarną smoły (od 1% dla manganu do 100% dla chromu i molibdenu).

## LITERATURA

1. Bos P., Boogerd F., Kunen J. G.: Microbiol desulfurization of coal [w:] Environmental Microbiology, Ed: R. Mitchell, Wiley-Lisse, Inc., New York, 1992.
2. Cwalina B., Dzierżewicz Z.: Bioekstrakcja metali z piritów węglowych w obecności bakterii rodzaju Thiobacillus. Przegląd Górniczy, Wydawnictwo NOT SIGMA, 1987.
3. Cwalina B., Farbiszewska T., Dzierżewicz Z.: The influence of bacteria and particle Size of coal pyrites on the yield of metals bioextraction. Fizykochem. Probl. Mineralogii, 25, 83-90., 1992.
4. Cwalina B., Wilczok T., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T.: Bioekstrakcja siarki i metali z węgla oraz piritów węglowych [w:] Nowe technologie i Nowe urządzenia do Przeróbki Węgla, T.2.(XII Międzynarodowy kongres Przeróbki Węgla, Kraków), JAXA, Kraków 1994.
5. Dugan P.R., Apel W.A.: Microbiological removal of sulfur from a pulverized coal bed. Pap. Symp. Coal Prep. 1977
6. Dugan P.R., Apel W.A.: Microbiological desulphurization of coal. [W:] Murr L. Thorma A., Brierley J.: Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena. Acad press, New York, 1977.
7. Fabiańska M., Lewińska-Preis L., Biedroń J.: Degradacyjny wpływ procesu mikrobiologicznego odsiarczania na materię organiczną węgla kamiennych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s.Górnictwo, z.243, Gliwice 1999.
8. Fabiańska M., Lewińska-Preis L., Galińska-Stypa R.: Microbioal alteration of organic matter of humic coal during biological desulphurisation. Fuel 82, 165-179, 2003
9. Grouder S. N. i in.:w: Murr L., Brierley J.(eds.) Metallurgical Applications of Bacteri deaching and Related Microbiological Phenomena. Acad. Press, New York, 253-274, 1978.
10. Lewińska-Preis L. i inni: Pierwiastki śladowe w procesie mikrobiologicznego odsiarczania węgla kamiennego z Kopalni "Janina". Przegląd Górniczy Nr 3, Katowice 1999.
11. Lewińska-Preis L., Biedroń J., Fabiańska M.: Geochemiczna ocena rozkładu stężeń pierwiastków śladowych we frakcjach węgla kamiennego poddanego procesowi bioodsiarczania. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górnictwo, z. 249, Gliwice 2001.
12. Moran A., Cara J., Miles N., Shah Ch.: BIODESULPHURIZATION OF COAL: BEHAVIOR OF TRACE ELEMENTS. Fuel 81(2002): 299-304, 2002
13. Polskie Normy: PN-80/G-04502; PN-80/G-04528; PN-84/G-04519.
14. Roga B., Wnękowska L.: Analiza paliw stałych. PWT Katowice, 1951.
15. Roga B.: Węgiel kamienny, przeróbka i użytkowanie. PWT, Katowice, 1954.
16. Roga B., Wnękowska L., Ichnatowicz A.: Chemia węgla. PWT, Warszawa, 1955.

17. Roga B., Tomków K.: *Technologia chemiczna węgla*. WNT, Warszawa, 1971.
18. Swanson V.E., Huffman C.; *Guidelines for Sample Collecting and Analytical Methods Used in U.S. Geological Survey for Determining Chemical Composition of Coal*. Geological Survey Circular 735, 1976.
19. Wilczok T., Cwalina B., Chrostowska D.; *Odzyskiwanie cennych metali śladowych w procesie mikrobiologicznego ługowania węgla*. Przegląd Górniczy, Nr 4, wydawnictwo NOT SIGMA, 1983.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka

### Abstract

Selected density fraction of raw and biodesulphurized coal were extracted with a mixture of methylene chloride and ethanol in a ultrasonic bath. As a result a fraction of soluble lighter compounds ( bituminous extract ) and on insoluble macromolecular fraction ( kerogen ) were separated next, kerogen was pyrolyzed and two products were received : coke and pyrolizate (coal tar).

Bituminous extracts and pyrolizates were separated in to three basic compound groups : aliphatic hydrocarbons, aromatic compounds and polar compounds by thin layer chromatography (TLC).

Bituminous extracts, kerogen, coke and polar compound fractions were analyzed for concentrations of trace elements.

In the case of the crude coal trace element concentrations in the macromolecular coal fraction are related only to coke. However, in the case of biodesulphurized coal the participation of the particular trace element in polar compound fractions from coal tar increases. The value of this participation increases from 1% for manganese to 100% for chromium and molybdenum. These changes are especially well seem in the  $1,80-2,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  density fraction.

The polar compound fractions from tar derived from the biodesulphurized coal are characterized by very high concentrations of all analyzed elements.

The observed phenomenon can be probably explained by the fact that as a result of the microbial desulphurization the partial decomposition of coal macromolecule occurs. The significant of peripheral groups and higher aromatic hydrocarbons is possible, what is manifested by increase of polar compounds content both in a tar and extract of the

biodesulphurized coal. The increase of trace element concentration in organic matter of coal occurs what is shown by the increase of participation of coal tar polar fraction in total concentration of analyzed elements in the macromolecular part of the given density fraction.