

Extrakcia organických látok z hnedého uhlia

Anton Zubrik¹, Mária Skybová, Silvia Čuvanová, Ludmila Turčániová, Michal Lovás a Slavomír Hredzák

Extraction of organic compounds from brown coal

The paper presents the study on the extraction of organic compounds (low-molecular weight - diterpenes, high-molecular weight - fullerenes and humic acids) from Handlová brown coal and pyrolytic soot. It was confirmed that the coal extract with a diterpene content - 16 β (H) kaurene was obtained by the supercritical fluid extraction (using CO₂ and modifier - tetrahydrofurane/acetone, 8:2 w/w) at T = 90 °C and p = 30 MPa. The occurrence of fullerenes in the toluene extract of solid carbon product has confirmed by the MALDI - TOF - MS and UV-VIS spectroscopy. In the extraction process of GACL (Grinding Aqueous Caustic Leaching) at the concentration of 0.1 % NaOH, the content of humic acids (HK) in the physically untreated and pretreated sample increased by 6.09 and 4.57 times, respectively. In the case of higher leaching agent concentration (2 % NaOH), the content of HK in the physically untreated and pretreated sample increased by 8,67 and 8,21 times, respectively.

Key words: Handlová brown coal, extraction of organic compounds, mechanical activation

Úvod

Zásoby uhlia sú dôležitým neobnoviteľným zdrojom energie (Gandoli, 1977). Na Slovensku najväčšie ložiská hnedého uhlia sú lokalizované v oblasti Novák, Cígľa, Handlovej a Záhoria – Čáry (Turčániová, 2002). Z odbornej literatúry je známe, že pri úprave uhlia sú najznámejšie tieto typy extrakcií: extrakcia tuhou fázou (solid phase extraction), superkritická fluidná extrakcia (supercritical fluid extraction), Soxhletova extrakcia, extrakcia pomocou ultrazvuku (ultrasound-assisted extraction) a mikrovlnná extrakcia (microwave-assisted extraction). V závislosti od podmienok extrakcie a genézy spracovanej suroviny sú účinnosti procesu rôzne, pričom superkritická fluidná extrakcia je jedna z najúčinnějších extrakčných techník (Vilegas, 1997).

Jednou z najčastejšie používaných metód extrakcie je nízkoteplotná superkritická fluidná extrakcia (LSFE) s CO₂, no pri extrakcii uhlia je táto metóda málo využívaná, hoci pri extrakcii rôznych organických látok z rastlín je často používaná. CO₂ je relatívne dobré rozpúšťadlo, ale bolo publikované, že čistý CO₂ často nemôže extrahovať environmentálne nebezpečné polutanty (Langenfeld, 1994; Alexandrou, 1989; Langenfeld, 1993). Pridaním modifikátora, zmenou fyzikálnych parametrov je možné ovplyvňovať chemické vlastnosti superkritického CO₂.

Ďalšou významnou extrakčnou metódou je mikrovlnná extrakcia, pri ktorej ohrievacie teplo je rozptýlené do objemového ohrevu ožiareného média a hlavnou výhodou oproti starším extrakčným metódam je jej nenáročnosť na čas (minúty), úspora rozpúšťadla, jednoduchosť a možnosť použitia polárneho alebo nepolárneho rozpúšťadla. Zvýšením teploty rozpúšťadla, stúpa rozpustnosť danej látky, pričom je nižšia viskozita rozpúšťadla a dochádza k lepšej penetrácii rozpúšťadla do matrixu.

Extrakcia huminových kyselín (HK) z hnedého uhlia bola robená postupom GACL (Grinding Aqueous Caustic Leaching). Bolo zistené, že mechanochemické mletie v prostredí NaOH spôsobuje okrem priaznivých štrukturálnych zmien uhlíkového skeletu, aj žiaduce zdrobnenie, aktiváciu a spôsobuje aj žiaduce odsírovacie a detoxikačné účinky (Baláž, 2001). Na základe súčasného poznania (Turčániová, 2002) procesu tvorby huminových kyselín postupom GACL sa uvádza, že pri mechanochemickom alkalickom lúhovaní uhlia sa zvyšuje celkový obsah huminových kyselín v upravenom tuhom produkte.

V našich experimentoch sme sa zaoberali štúdiom vzácnych organických látok nízkomolekulárnej povahy hlavne kauránov, patriacich do skupiny diterpénov, ktoré sú z hľadiska biologickej aktivity (Hou, 2001; Mendoza, 1997; Nagashima, 2005) veľmi zaujímavé, vysokomolekulárnymi látkami, ako sú HK s veľmi vysokou afinitou k ťažkým kovom, a taktiež štúdiom výskytu fullerénov dáva nové možnosti vyextrahovania z dôvodu ich veľkého potenciálu pre nielen medicínske využite, ale aj na ich technické aplikácie v elektrotechnickom priemysle (superkonduktory, nové materiály pre regeneráciu batérií), v chémii (katalyzátory, chemické reagenty, zmesné produkty fullerénov a dusíka, tzv. elastoméry s mimoriadne elastickými a pevnými vlastnosťami, substancie pri hydrogenácii ťažkých kovov a pod.), v energetike (pamäťové prvky pri výrobe slnečných konektorov, fotodetektor žiarenia, pri výrobe membrán pre palivové články), vo fotoelektronike (majú nelineárnu optickú odozvu), v kozmetickom priemysle a podobne.

¹ Mgr. Anton Zubrik*, Ing. Mária Skybová, RNDr. Silvia Čuvanová, Doc. Ing. Ludmila Turčániová PhD., RNDr. Michal Lovás PhD., Ing. Slavomír Hredzák PhD., Ústav Geotechniky SAV, Watsonová 45, 043 53 Košice, *zubant@saske.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 5. 9. 2005)

Materiál a metódy výskumu

Na extrakciu bolo použité slovenské hnedé uhlie z regiónu Handlová pred a po hydrocyklónovej predúprave (Hredzák, 1999), ktorého zloženie je uvedené v tab. 1.

Tab. 1. Elementárna analýza Handlovskeho hnedého uhlia pred a po hydrocyklónovej úprave

Tab. 1. Elementary analysis of brown coal from Handlová before and after the hydrocyclone washing

	Hmotnostný podiel [%]	A ^d	h ^d	C [%]	H [%]	N [%]
Podanie	100,00	39,65	60,35	40,5	2,8	0,3
Prané uhlie ^a	29,37	7,70	92,30	54,0	4,9	0,6

^a po hydrocyklónovej úprave

Pri LSFE bol používaný extraktor SE-1 od firmy SEKO-K, s.r.o. (Brno, Česká Republika). Experimenty boli vykonané na Katedre analytickej chémie Pardubickej Univerzity, Česká Republika. Bol použitý dynamický mód nasledujúci po 15 minútovom statickom kroku pri podmienkach: $p = 30 \text{ MPa}$, $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, extrakčný čas 90 minút, modifikátor – acetón / tetrahydrofurán (AC / THF - 2:8), navážka 1 g Handlovskeho hnedého uhlia s obsahom popola 7,7 %. Pred extrakciou bolo uhlie mechanicky aktivované (20 min. pri 400 ot. min^{-1}) v planetárnom mlyne Molinex, typ PE 075 (Netzsch, Germany).

Metanolový extrakt po LSFE bol analyzovaný metódou GC-MS na prístroji HP – 1800. Podmienky GC – MS analýzy: HP 5, $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$, nosný plyn - hélium; teplotný program od 80°C (držanie 5 min.) do 280°C (držanie 10 min.), rýchlosť skenu 20°C/min , teplota nástreku 250°C , teplota detektora 280°C , ionizačná energia 70 eV, sken 10-425 m/z.

HK boli extrahované postupom GACL pri nasledovných podmienkach: navážka 20 g, objem lúhovacieho činidla 200 ml, koncentrácia lúhovacieho činidla 0,1 a 2 %, teplota lúhovania 60°C , doba mletia 60 minút, otáčky $1000 \text{ ot. min}^{-1}$, pri mechanochemickom aktivačnom mletí za mokra, následne bola oddelená tuhá fáza od kvapalného produktu v centrifúge, ďalej po dôkladnom premytí uhoľného lúženca destilovanou vodou a jeho vysušení boli stanovené štandardnými analytickými postupmi humínové kyseliny.

Pre štúdiu výskytu fullerénov v pyrolytických sadziach bola zvolená vzorka z technologického procesu pyrolýzy pneumatík závodu SLZ Chémia, a.s. Hnúšťa.

Vstupná vzorka sadzí bola podrobená nízkointenzitnej magnetickej separácii (0,1 T) za sucha, pri ktorej sa odstránili železné drôty. Pri indukcií 0,15 T bola ešte odstránená frakcia obsahujúca magnetitové zrná.

Produkty suchej magnetickej úpravy boli podrobené Soxhletovej extrakcii fullerénov so sadzí za podmienok bodu varu toulénu ($110,6^\circ\text{C}$) po dobu 7 dní.

Výskyt fullerénov v kvapalných extraktoch bol hodnotený UV/VIS spektrometriou a MALDI-TOF-MS analýzou.

UV/Vis spektrá kvapalných extraktov boli merané na spektrofotometri HELIOS gama (Great Britain) v kremennej kvete v oblasti $300 - 600 \text{ cm}^{-1}$. MALDI-MS spektrá boli robené na MALDI-TOF IV prístroji (Shimadzu, Kratos Analytical, England). Ako matrix bola použitá 2,5-dihydroxybenzoová kyselina (DHB). 1 mg vzorky bol rozpustený v 1 ml zmesi acetonitril/voda v pomere 1:1. Pripravené škvry boli vysušené pri izbovej teplote a analyzované pri zrýchľujúcom napätí 5 kV. Vzorka bola ožiarená pri 337 nm fotónmi dusíkového lasera.

Výsledky a diskusia

Prvým krokom výskumu boli experimenty s hydrocyklónovou úpravou Handlovskeho hnedého uhlia, za účelom získania kvalitného uhoľného produktu s najnižším obsahom popola. Experimenty potvrdili, že hydrocyklónovou úpravou je možné získať kvalitný produkt s obsahom popola A^d 7,7 %, s obsahom horľaviny h^d je 92,30 % (tab. 1.). Uhlie bolo mechanicky aktivované mletím a pripravené na experimenty extrakcie.

Pri LSFE bez modifikátora a s modifikátorom sme získali dva extrakty, ktoré boli analyzované GC-MS metódou. Prvý chromatogram (LSFE s CO₂ bez modifikátora) obsahuje osem intenzívnych pík, ktoré boli vyhodnotené pomocou MS techniky (tab. 2). Ku každému píku boli priradené jeho charakteristické hodnoty m/z a následne boli porovnané s literárnymi údajmi, alebo so spektrom štandardu uvedenom v literatúre. Identifikované boli deriváty azulénov, acridinonu, carbamazepínu – molekuly C₁₅ a deriváty podokarpánov, totarolu, kauránu - molekuly C₂₀.

Tab. 2. Molekulové zloženie uhoľného extraktu po LSFE bez modifikátora (*dáta z literatúry)
 Tab. 2. Composition of coal extract after LSFE without the modifier (*literature data)

Retenčný čas [min]	Ión intenzity [m/z]	Vzorec	Názov zlúčeniny
16.02	153, 168, 183, 198, 235, 250	C ₁₅ H ₁₈	azulén 1, 4 dimetyl 7- (1- metyletyl)
17.50	131, 145, 160, 187	C ₁₅ H ₂₂	derivát cycloisolongifolénu
18.00	185, 241	C ₁₃ H ₁₅	derivát acridinónu
19.10	123, 137, 163, 191, 233, 262	C ₃₀ H ₅₀	neznáma zlúčenina
19.52	123, 163, 191, 247, 261, 275	C ₂₀ H ₃₀	podokarpán
20.00	123, 149, 163, 189, 231, 259, 274	C ₂₀ H ₃₂	derivát kauránu
20.75	195, 237, 252	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	carbamazepín
22.45	175, 189, 201, 271, 286	C ₂₀ H ₃₀ O	derivát totarolu
*Sheng, 1992	123, 136, 163, 177, 189, 231, 259, 274	C ₂₀ H ₃₄	štandard ~ 16β (H) - kaurane

Druhý chromatogram (LSFE s CO₂ + modifikátor) je odlišný v tom, že obsahuje dva nové intenzívne píky v retenčnom čase 13,3 min. a 13,9 min. Prvý je priradený k C₁₅ molekule (difenyl imidazol, m/z - 165, 180, 219), druhý sa nám nepodarilo identifikovať. Môžeme konštatovať, že prítomnosť modifikátora priaznivo ovplyvňuje proces extrakcie, hlavne čo sa týka možnosti vyextrahovania nových látok, rovnako aj pri vyhodnocovaní sú píky intenzívnejšie (vyššia koncentrácia), čo umožňuje lepšiu interpretáciu.

Najzaujímavejšia je molekula kauránu (retenčný čas 20,0 min.), hlavne z hľadiska biologickej aktivity. Hmotnostné spektrum tejto látky bolo porovnané s hmotnostným spektrom 16 β (H) – kauránu publikovaného v odbornej literatúre (Sheng, 1992) (Tab. 2.).

Extrakcia HK bola uskutočnená metódou GACL. Aktivačné mletie, ktoré je kľúčovým stupňom predúpravy uhlia (Baláž, 1998; Baláž, 2001; Turčániová, 2000) pred extrakciou vzácnych organických látok (Oriňák, 2000) výrazne zvyšuje výťažnosť HK.

Z tab. 3. je zrejme, že efekt mechanochemickej úpravy postupom simultánneho mletia a alkalického lúhovania je závislý od genézy upravovanej suroviny. Bol potvrdený nový poznatok, že väčší efekt mechanochemickej úpravy postupom GACL sa dosiahne u vzorky fyzikálne neupravenej s vyšším obsahom popola t.j. 39,65 %. V podmienkach lúhovania s roztokom 0,1 a 2 % sa dosiahne vyšší nárast humínových kyselín, ktoré dokumentujú výsledky v tab. 3.

Tab. 3. Mechanochemická aktivácia Handľovského hnedého uhlia použitím GACL
 Tab. 3. Mechanochemical activation of Handlová brown coal using GACL

		GACL 1 (A ^d = 39,65)	GACL 2 (A ^d = 7,70)	GACL 3 (A ^d = 39,65)	GACL 4 (A ^d = 7,70)
Voda v tuhom zvyšku W ^a	[%]	27,65	37,14	5,99	8,44
Popol v tuhom zvyšku A ^d	[%]	51,53	12,03	48,38	18,63
HK v tuhom zvyšku	[g]	3,356	1,832	0,203	0,335
Extrahované HK v roztoku	[g]	4,53	1,70	10,55	5,60
HK v roztoku a v tuhom zvyšku [g]		8,641	3,745	12,303	6,735
Nárast obsahu HK v porovnaní so vstupom		6,09 násobne	4,57 násobne	8,68 násobne	8,21 násobne

GACL 1 - n=20g, t=60min, T=60°C, c= 0,1% NaOH, rev. =1000/min

GACL 2 - n=20g, t=60min, T=60°C, c= 0.1% NaOH, rev. =1000/min

GACL 3 - n=20g, t=60min, T=60°C, c= 2 % NaOH, rev. =1000/min

GACL 4 - n=20g, t=60min, T=60°C, c= 2 % NaOH, rev. =1000/min

V prípade porovnania aktivačného mletia GACL 1 t.j. 6,09 x oproti GACL 2 t.j. 4,57 x dochádza k zvýšenému nárastu humínových kyselín vo vzorke fyzikálne neupravenej: pri zvýšení koncentrácie lúhovacieho činidla sa rozdiel medzi obidvoma vzorkami stráca, v prípade mechanochemickej úpravy základnej vzorky je nárast humínových kyselín 8,68 x oproti 8,21 x pre produkt fyzikálnej úpravy.

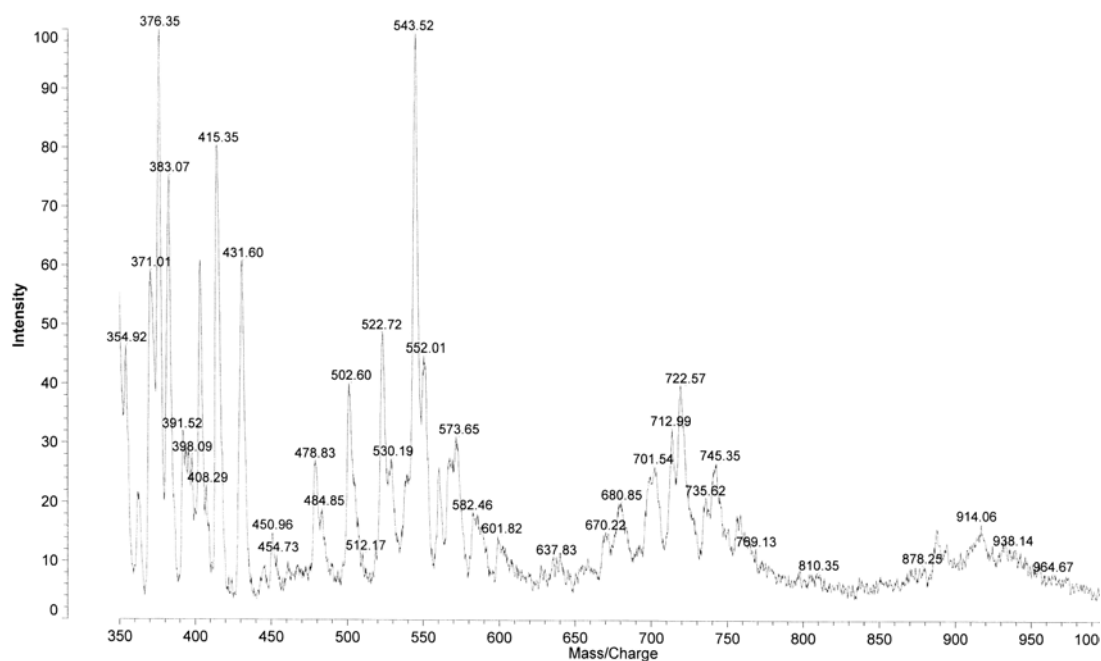
Množstvo vyextrahovaných celkových humínových kyselín v kvapalnom produkte a v tuhom zbytku je podstatne vyššie vo fyzikálne neupravených vzorkách 8,641 – 12,303 g oproti 3,745 – 6,735 g vo vzorkách po fyzikálnej úprave.

Čo sa týka distribúcie celkových humínových kyselín do kvapalného produktu a tuhého zvyšku je z tab. 3. vidieť, že pri lúhovaní fyzikálne neupravenej vzorky pri nízkej koncentrácii lúhovacieho činidla 0,1 % NaOH je relatívne rovnaká (3,356 g v tuhom a 4,530 g v kvapalnom produkte) pri zvýšení koncentrácie lúhovacieho činidla na 2 % prechádzajú humínové kyseliny do kvapalného produktu t.j., 10,55 g oproti 0,203 g v tuhom produkte. Podobné čiastkové závery platia aj pre mechanochemickú úpravu fyzikálne upraveného produktu, takže pri nízkej koncentrácii 0,1 % NaOH je 1,7 g v kvapalnom a 1,832 g v tuhom produkte. Pri vyššej (2 %) koncentrácii lúhovacieho činidla je aj v tomto prípade vyšší obsah humínových kyselín v kvapalnom produkte teda 5,6 g oproti 0,335 g v tuhom produkte.

Prvé experimenty pri extrakcii fullerénov boli urobené na pyrolytických sadziach. Štúdium fyzikálno - chemických vlastností (Krätschmer, 1990) potvrdilo, že v dôsledku nezvyčajne vysokej symetrie molekuly

C₆₀ zaznamenávajú iba 4 IČ aktívne vibračné módy, v oblasti 1600 ± 200, 1300 ± 200, 630 ± 100 a 500 ± 50 cm⁻¹. Je predpokladaný výskyt silných elektrónových prechodov pri 260 nm alebo kratších vlnových dĺžkach. Boli nájdené tri širšie píky v blízkej ultrafialovej oblasti (340, 270 a 220 nm) pri pozorovaní absorpčného spektra fullerénov. V prípade hodnotenia UV spektier fullerénov v kvapalnom extrakte fyzikálne upravenej vzorky magnetickou separáciou boli evidované tri málo intenzívne píky pri 325, 340 a 370 nm. Tieto výsledky naznačujú možnú fragmentáciu fullerénového produktu s rôznym obsahom zložiek C₆₀ a C₇₀. Tento predpoklad potvrdzujú MALDI-TOF-MS spektrá hodnoteného produktu na obr. 1.

Mikrovlonnou predúpravou uhlia bol získaný extrakt s potencionálnym obsahom fullerénov. Na základe odbornej literatúry (Wilson, 2002), a našich doterajších výsledkov je možné usudzovať, že na prípravu uhlíkatých materiálov a fullerénov je vhodná pyrolýza hnedého uhlia s modifikáciou úpravy spalín.



Obr. 1. MALDI-MS spektrum toluenového extraktu magneticky upravenej sadze

Fig. 1. MALDI-MS spectrum for sample of toluene extract of magnetically treated soot

Záver

Výsledky prezentované v článku je možné zhrnúť do nasledovných bodov:

1. GC-MS analýza LSFÉ extraktov potvrdila prítomnosť C₁₅, C₂₀, C₃₀ molekúl, hlavne kauránov a prítomnosť modifikátora priaznivo ovplyvňuje proces extrakcie.
2. Pri procese tvorby a distribúcie HK postupom mechanochemického lúhovania sa potvrdilo, že obsah celkových humínových kyselín v tuhom upravenej a kvapalnom produkte vzrastie maximálne pri lúhovaní 2 % NaOH u fyzikálne predupraveného produktu 8,68 x a že znížením koncentrácie lúhovacieho činidla na 0,1 % vzrastie obsah celkových humínových kyselín v oboch produktoch úpravy celkovo o 6,09 x.
3. Experimenty Soxhletovej extrakcie uhlíkatého odpadového produktu a predbežné experimenty mikrovlnej extrakcie poukazujú na prítomnosť fragmentov fullerénov t. j. C₆₀ a viac, resp. fragmentu C₄₅.

Experimentálne štúdium extrakcie vzácnych látok z uhlia ukazuje, že hnedé uhlie z regiónu Handlová dáva široké možnosti pre ďalšie štúdium, hlavne čo sa týka ich identifikácie, separácie a izolácie.

Podakovanie: Autori ďakujú za pomoc pri vyhodnocovaní chromatogramov Mgr. L. Halásovi a za MALDI-TOF-MS merania Doc. Ing. V. Kováčikovi, DrSc.

Príspevok bol riešený v rámci projektu APVT 51-036102.

Literatúra - References

- Alexandrou, N., Pawliszyn, J.: *Anal. Chem.*, 61, 1989, 2770.
- Baláž, P., La Count, R., B., Kern, D., G., Turčániová, E.: *Fuel* 80, 2001, 665-671.
- Baláž, P., Turčániová, E. *Acta Montanistica Slovaca* 3, 3, 1998, 348-351.
- Gandoli, N., Thodos, G.: *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 16, 1977, 208.
- Hou, A., J., Zhao, Q., S., Li, M., L., Jianga, B., Lina, Z., W., Sun, H., D., Zhou, Y., P., Lu, Y., Zheng, Q., T.: *Phytochemistry*, 58, 2001, 179-183.
- Hredzák, S.: *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 15, 1999, 221.
- Krätschmer, W., Fostiropoulos, K., Huffman, D., R.: *Chem. Phys. Letter* 170, 1990, 167.
- Langenfeld, J., J., Hawthorne, S., B., Miller, D., J., Pawlyszyn, J.: *Anal. Chem.*, 66, 1994, 909-916.
- Langenfeld, J., J., Hawthorne, S., B., Miller, D., J., Pawlyszyn, J.: *Anal. Chem.*, 65, 1993, 338.
- Mendoza, L., Wilkens, M., Urzua, A.: *Journal of Ethnopharmacology*, 58, 1997, 85-88.
- Nagashima, F., Kondoh, M., Fujii, M., Takaoka, S., Watanabe, Y., Asakawa, Y.: *Tetrahedron*, 61, 2005, 4531-4544.
- Oriňak, A., Turčániová, E., Jewell, D., Oriňaková, R., Justinová, M.: XVIIth Annual Int. *Pittsburgh Coal Conference Proc., Pittsburgh 2000. ISBN 1-890977-17-9.*
- Sheng, B., R., T., Simoneit, R., N., Lief, X., Chen, J., Fu: *Fuel*, 71, 1992, 523 – 532.
- Turčániová, E.: *Úprava uhlia - Clean Coal Technology, Košice, 2002.*
- Turčániová, E., Škvarla, J., Baláž, P.: *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8, 2000, 5/6, 395 – 364.
- Vilegas, J., H., Y., Marchi, E., Lancas, F., M.: *Phytochem Anal.*, 8, 1997, 266-270.
- Wilson, M., A., Patney, H., K., Kalman, J.: *Fuel*, 81, 2002, 5-14.