

Keywords: water for coke extinction, water after biochemical purification, suspended solids (SS), content, chemical composition, elemental composition, ash composition.

Corresponding author A.L. Borisenko, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)

DOI: 10.31081/1681-309X-2021-0-6-17-22

Спеціальність 161. УДК 669:696.135

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДАХ, ПОСТУПАЮЩИХ НА ТУШЕНИЕ КОКСА

© А.Л. Борисенко, к.т.н., А.С. Малыш, к.т.н., М.И. Близнюкова (Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина), Е.Н. Попов (ЧАО «Авдеевский коксохимический завод, 86065, г. Авдеевка, пр. Индустриальный, 1, Украина)

*В статье отражены результаты работ по изучению состава и количественного содержания твердых взвешенных частиц (ТВЧ) в сточных водах коксохимических предприятий до и после установок биохимической очистки (БХО), а также в других водах, которые вовлекаются в процесс тушения кокса. Исследованы и приведены характеристические показатели вод до и после БХО пяти коксохимических предприятий Украины, химический состав взвешенных веществ в воде после БХО и др.*

*Показано, что ТВЧ в воде после БХО представлены преимущественно активным илом, который при подаче воды на горячий кокс частично окисляется до  $CO_2$ . Остаток активного ила возвращается с водным конденсатом в отстойник башины тушения и, таким образом, не выбрасывается в атмосферный воздух в виде ТВЧ.*

*Кроме ила, в очищенной воде после БХО и в воде отстойника тушильной башины присутствуют во взвешенном состоянии частицы кокса, угля и продуктов коррозии аппаратуры. Также не исключена возможность наличия и частиц бетона. Для выяснения природы твердых частиц определены их элементный состав и состав золы. В частности, установлено, что состав золы взвешенных веществ из воды после БХО количественно отличается от состава золы угольных концентратов и от состава бетона. Так, массовая доля диоксида кремния в твердых взвешенных веществах воды после БХО значительно ниже, чем в бетоне и в золе угольных концентратов. Обнаруженное преобладание оксида железа (III) в составе золы ТВЧ после БХО объясняется присутствием в отобранных пробах продуктов коррозии аппаратуры.*

*На основании проведенных нами исследований предложено внести изменения в нормативный документ "Технологические нормативы допустимых выбросов загрязняющих веществ от коксовых печей", а именно в раздел IV "Условия эксплуатации коксовых печей" п.8: исключить такую нормативную величину, как содержание твердых взвешенных веществ в воде после БХО, которая подается на тушение кокса.*

Ключевые слова: вода на тушение кокса, вода после биохимической очистки, твердые взвешенные частицы (ТВЧ), содержание, химический состав, элементный состав, состав золы.

Автор для переписки А.Л. Борисенко, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)

DOI: 10.31081/1681-309X-2021-0-6-22-37

Спеціальність 102, 161. УДК 577.352.2

## ВИКОРИСТАННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК, ВИГОТОВЛЕНИХ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ГІДРОКСИПРОПІЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ

© Чжан Сяобинь<sup>1</sup>, В.В. Лебедев<sup>2</sup>

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

Д.В. Мірошніченко<sup>3</sup>

Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

<sup>1</sup> Сяобін Чжан, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: [shefuqinke1992@gmail.com](mailto:shefuqinke1992@gmail.com)

<sup>2</sup> Лебедєв Володимир Володимирович, канд. техн. наук, доц., доц. кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: [vladimirlebedev1980@ukr.net](mailto:vladimirlebedev1980@ukr.net)

<sup>3</sup> Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., головний наук. співр. (ВВ), e-mail: [dymir79@gmail.com](mailto:dymir79@gmail.com)

Статтю присвячено проблемі отримання пакувальних матеріалів, які б поєднували високий рівень газо- та/або вологостійкості й міцності зі здатністю швидко розкладатися без шкідливого впливу на середовище. Метою викладених у статті досліджень є вивчення можливості виготовлення подібного матеріалу, котрий впродовж періоду використання буде стійким до дії різних бактерій і навіть запобігатиме їх появі, а при захороненні матиме здатність до біорозкладання. Обґрунтовано обрано вихідні компоненти, а саме полівініловий спирт (ПВС), гідроксипропілметилцелюлозу та гумінові кислоти вугільного походження (як антибактеріальні добавки).

Вивчено модифікуючу дію гумінових речовин, які були отримані з трьох різних зразків низькосортного українського вугілля. В ході виконаних досліджень встановлено, що гумінові кислоти різного походження та з різними характеристиками спричиняють специфічний вплив на процеси структуроутворення в розчинах ПВС та гідроксипропілметилцелюлози. Зокрема показано, що в розчинах що ПВС, то й гідроксипропілметилцелюлози з додаванням гумінових кислот, котрі не вміщують частинок вугільних залишків різного ступеня дисперсності, спостерігається посилення процесів утворення впорядкованої структури. Наведено мікрофотографії розчинів ПВС і гідроксипропілметилцелюлози з гуміновими кислотами. Досліджено особливості впливу гумінових речовин на процеси структуроутворення розчинів ПВС та гідроксипропілметилцелюлози для одержання гібридних екологічно чистих біодеградабельних полімерних плівок.

Розроблено відповідні експериментально-статистичні математичні моделі (ESMM), які описують залежність умовної в'язкості та питомої електропровідності ПВС і гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінових кислот, тривалості приготування та однієї з характеристик сировини, що використовується для отримання гумінових кислот. Наведено відповідні рівняння.

Ключові слова: біодеградабельні полімерні плівки, вугілля, гумінові кислоти, полівініловий спирт (ПВС), гідроксипропілметилцелюлоза, експериментально-статистичні математичні моделі (ESMM).

Автор для листування Чжан Сяобін, e-mail: [shefuqinke1992@gmail.com](mailto:shefuqinke1992@gmail.com)

\*\*\*\*\*

Наразі одним з найактуальніших напрямків досліджень в галузі пакувальної промисловості є отримання матеріалів, які б поєднували високий рівень базових характеристик (міцність, газо- та/або вологостійкість) зі здатністю відходів пакування біорозкладатися [1]. Сучасні дослідження в галузі біодеградабельних матеріалів, зокрема тари та матеріалів для пакування, виконуються у двох основних напрямках:

– розробка композицій з полімерних матеріалів з додаванням речовин, які під впливом мікроорганізмів швидко розкладаються і повністю мінералізуються (подібні полімери можуть бути виготовлені як з нафтохімічної, так і з відновлюваної сировини рослинного або тваринного походження);

– синтез полімерних матеріалів із схильністю до швидкого розкладання [2].

Залежно від способу виробництва біодеградабельні пакувальні матеріали поділяються на:

– матеріали, отримані шляхом синтезу;

– матеріали на основі природних полімерів, отримані шляхом біологічної модифікації останніх;

– використання добавок, які надають синтетичним полімерам здатність розкладатися на безпечні компоненти під час утилізації.

Нещодавно людство увійшло в період глобальної пандемії, спричиненої коронавірусом COVID-19, тому майже кожна людина у світі стикається з необхідністю використання антибактеріальних масок та засобів гігієни. Ця проблема є не менш актуальною з точки зору використання різних пакувальних матеріалів. В останні роки спостерігається значне збільшення використання різних бактерицидних та фунгіцидних добавок до полімерів у Західній Європі та Америці, особливо у медичному секторі, виробництві пакувальних матеріалів, що контактують з харчовими продуктами. Саме тому сучасний стан харчової промисловості та напрямок розвитку харчових технологій спрямовані на поліпшення якості продуктів харчування та гармонізацію заходів щодо зберігання харчових продуктів з урахуванням їх безпеки. Вітчизняні та зарубіжні дослідники плідно працюють над розробкою сучасних технологій антибактеріальної тари та пакування. Загальні напрямки досліджень можна класифікувати таким чином:

- вміщення у пакувальні пакети антимікробних речовин, здатних при зберіганні вивільняти леткі мікробіологічно-активні речовини;

- пряме включення антимікробних засобів у пакувальну плівку;

- покриття пакувального матеріалу матрицею, яка поводить себе як носій антимікробного агента і може вивільняти антимікробні агенти на поверхні продукту.

Ось чому вирішення проблем мікробіологічного забруднення тари з біодеградабельних полімерних матеріалів у харчовій промисловості шляхом розширення асортименту пакувальних біоплівки з бактерицидними властивостями є дуже важливим.

Біодеградабельні плівки з антибактеріальною дією сьогодні мають обмежене розповсюдження, але в науковій літературі є дані про їх виробництво. Плівки на основі крохмалю або полімолочної кислоти, які збільшують термін зберігання зеленого перцю та мінімально обробленого салату, описані у роботах [3, 4]. Вказується, що додавання ефірної олії як антимікробного засобу може покращити ефективність біодеградабельних плівок при консервуванні харчових продуктів. Дослідження [4, 5] підтвердили, що додавання антимікробних засобів, таких як ефірна олія гвоздики або орегано,

зменшило кількість дріжджів, цвілі та бактерій у крохмальних плівках. Також було встановлено [6], що змішування крохмалю з полівініловим спиртом (ПВС) та альгінатом (потрійна суміш полімерів) дозволяє отримати плівки, які були б більш стійкими до розтягування, менш проникними для водяної пари та менш гідрофільними, ніж плівки, які містять лише крохмаль. Взагалі ПВС є дуже перспективним синтетичним матеріалом для виробництва пакувальних біоплівок з бактерицидними властивостями. ПВС – універсальний полімер з широким промисловим застосуванням, який отримують лише шляхом синтезу; при цьому основний ланцюг ПВС містить зв'язки С–С, які сприяють його швидкій біодеградації [7–9].

Таким чином, поєднання двох фактично протилежних характеристик в пакувальному полімерному матеріалі – стійкості до мікроорганізмів та біодеградації – є дуже складним завданням. Фактично, необхідно отримати пакувальний матеріал, який впродовж періоду використання буде стійким до дії різних бактерій і навіть запобігатиме їх появі, а в майбутньому набуде здатність до біорозкладання.

У світі (зокрема в Україні) є значні родовища бурого та малометаморфізованого кам'яного вугілля. Наразі буре вугілля має дуже обмежене використання через погані технологічні характеристики (високі значення зольності, вмісту вологи та сірки). Буре вугілля пропонується використовувати в процесі окиснювальної десульфурації [10–13] для отримання компонентів котельного палива або бітуму [14], у процесах газифікації [15]. Однак видається не менш перспективним застосування бурого вугілля для видобутку гумінових кислот та подальшого виробництва полімерних матеріалів.

Тому є перспективним отримання пакувальних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС та гідроксипропілметилцелюлози (широковживаний харчовий загущувач **E-464**) з використанням антибактеріальної добавки гумінових кислот.

Мета нашого дослідження – вивчення особливостей впливу гумінових кислот на процеси структуроутворення розчинів полівінілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози для виробництва біоплівок.

Таблиця 1

Технічний аналіз досліджуваного вугілля

Зразок	Технічний аналіз, %			
	$W^d$	$A^d$	$S^d$	$V^d$
1	16,8	48,7	2,50	29,1
2	8,1	8,3	1,87	43,7
3	30,6	36,7	4,00	43,7

Таблиця 2

## Елементний аналіз досліджуваного вугілля

Зразок	Елементний аналіз, %				
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S^d_t$	$O^{daf}_d$
1	80,83	4,48	1,29	2,50	10,9
2	68,10	4,57	1,35	1,87	24,11
3	60,71	4,87	1,30	4,00	29,12

Таблиця 3

## Загальна масова частка та вихід вільних гумінових кислот (НА)

Зразок	$(НА)^{daf}_t$ , %	$(НА)^{daf}_f$ , %
1	87,60	79,44
2	49,66	44,27
3	82,94	75,30

Таблиця 4

## Хімічний склад золи вугілля

Зразок	Вміст, %							
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$SO_3$
1	70,08	9,83	3,24	0,88	5,43	0,77	0,90	5,90
2	Немає даних							
3	Немає даних							

В таблиці 1–4 наведені характеристики дослідних зразків вугілля різних ступенів метаморфізму. Необхідно зазначити, що зразки вугілля дещо різняться, а саме: вміст аналітичної вологи коливається від 8,1 до 30,6 %; зольність – від 8,3 до 48,7 %; вміст загальної сірки – від 1,87 до 4,00 %; вихід летких речовин – від 29,1 до 43,7 %. Показники елементного аналізу та виходу гумінових кислот коливаються в залежності від виходу летких речовин.

## 1. Використання полівінілового спирту

Використовували ПВС (Kugaгау, Японія) марки «Mowiol 6-98» (Clariant) зі ступенем гідролізу 98,4 %, вмістом твердої речовини 98,9 % та молекулярною масою (Mw) – 150000. Розчини ПВС з концентрацією 10 % отримували розчиненням полімеру у масовому співвідношенні ПВС / дистильована вода 1/10 при нагріванні до 90–100 °С. Для аналізу реологічних властивостей були отримані розчини ПВС з різним вмістом гумінової кислоти (ГК): 5; 10 та 15 % за масою. Зразки перемішували за кімнатної температури до повного розчинення ПВС. Потім з розчинів відбирали проби об'ємом 50 см<sup>3</sup>.

Аналіз отриманих мікрофотографій досліджуваних гумінових кислот (рис. 1) надав змогу виявити наявність конгломератів різного ступеню дисперсності у зразках ГК2 та ГК3, що значною мірою обумовлено відмінністю стадій виділення досліджуваних гумінових кислот. Наявність конгломератів, на нашу думку, також пояснюється тим, що гумінові кислоти у зразках ГК2 та ГК3 представлені у вигляді полідисперсних гетеропо-

лімерів з більшою молекулярною масою [16], ніж у зразку ГК1, що сприяє утворенню вищезгаданих конгломератів. Навпаки, у ГК1, який характеризувався відносно низьким вмістом сполук кисню, мікрофотографії не показують помітних скупчень конгломератів.

Також ця відмінність пояснюється наявністю у зразках ГК2 та ГК3 великої кількості кисневмісних поверхнево-активних речовин, які здатні утворювати між собою слабкі хімічні та/або фізичні зв'язки, що призводить до появи відносно великих агрегатів.

У табл. 5 представлені результати вивчення впливу кількості ГК і тривалості приготування модифікованих розчинів ПВС на в'язкість отриманих продуктів. Там же (табл. 5) наведені фактори процесу (вміст ГК у суміші, тривалість, якість вихідного вугілля). На рис. 2–4 показані залежності умовної в'язкості сумішей від тривалості приготування та кількості ГК для кислот, отриманих з різних зразків вугілля.

З табл. 5 та рис. 2–4 випливає, що введення всіх досліджуваних типів гумінових кислот у розчини ПВС спричинює зменшення їх умовної в'язкості через введення додаткової кількості розріджувача, оскільки гумінові кислоти вводились у стані 8,5 %-х розчинів у каустичній соді. Розріджуюча дія гумінових кислот посилюється в ряді ГК1 < ГК3 < ГК2. Узагальнюючи основні аспекти впливу гумінових кислот на характеристики в'язкості досліджуваних розчинів ПВС, можна зазначити, що їх дія може потенційно полегшити подальші процеси отримання тонких і міцних біодеградабельних плівок з антибактеріальними властивостями.

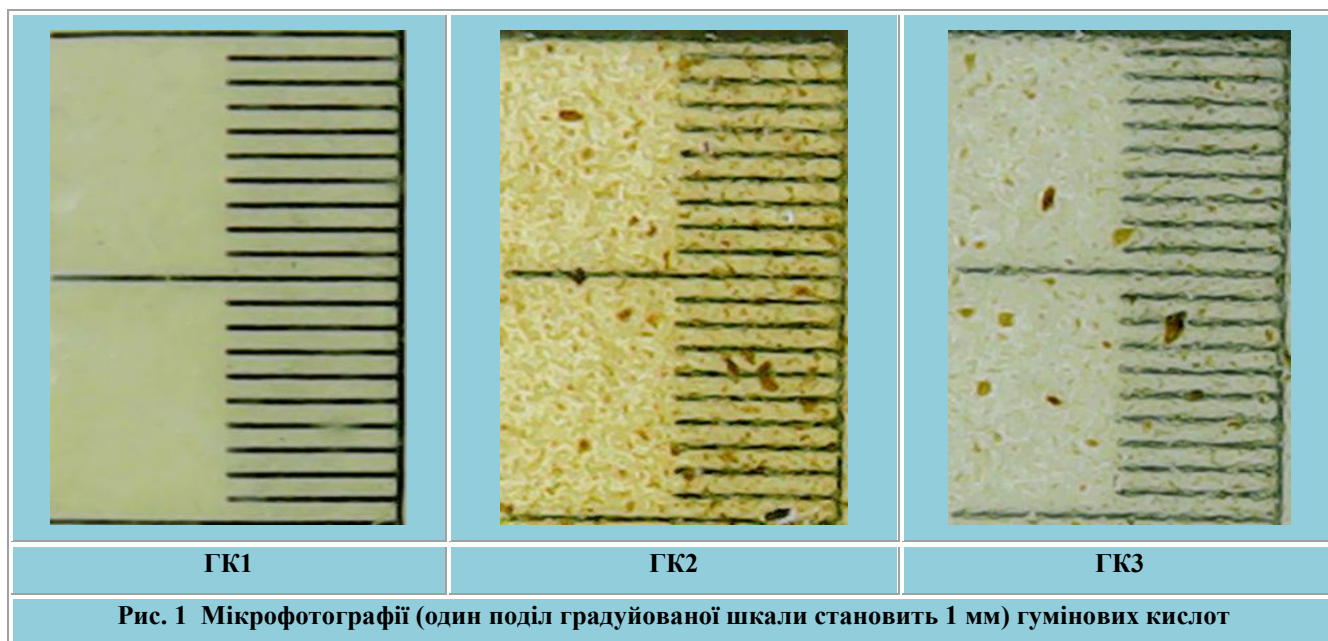


Рис. 1 Мікрофотографії (один поділ градуйованої шкали становить 1 мм) гумінових кислот

Далі були досліджені процеси формування структур методом кондуктометрії, результати яких представлені в табл. 6 та у вигляді графічних залежностей питомої електропровідності розчинів ПВС від вмісту різних типів гумінових кислот (рис. 5–7).

Рис. 5–7 та табл. 6 показують, що введення розчинів гумінової кислоти у розчини ПВС посилює процеси

структурування, що призводить до збільшення питомої електропровідності розчинів ПВС зі збільшенням вмісту різних типів гумінової кислоти. Структуруючий ефект різних типів гумінових кислот зменшується у ряді  $ГК1 > ГК3 > ГК2$ .

Таблиця 5

Експериментальні та розрахункові (регресійні) значення умовної в'язкості розчинів ПВС до та після модифікації

№	Умовна в'язкість, $\nu$ , с (експериментальні значення, $Y_{ij}$ )	Фактори ( $X_{ij}$ )					$\nu^{reg}, s$ (розрахункові значення, $Y^{reg}_{ij}$ )		
		ГК, %	$\tau$ , хв	$V^d$ , %	$C^{daf}$ , %	$O^{daf}_d$ , %	$\nu^{reg}_{1i} =$ $= f(ГК, \tau,$ $V^d)$	$\nu^{reg}_{2i} =$ $= f(ГК, \tau,$ $C^{daf})$	$\nu^{reg}_{3i} =$ $= f(ГК, \tau,$ $O^{daf}_d)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	63,0	0	0	29,1	80,83	10,90	60,4	60,0	60,2
2	47,5	5	0	29,1	80,83	10,90	53,7	53,3	53,5
3	45,0	10	0	29,1	80,83	10,90	47,0	46,6	46,7
4	43,0	15	0	29,1	80,83	10,90	40,3	39,9	40,0
5	65,0	0	5	29,1	80,83	10,90	65,2	64,8	65,0
6	58,0	5	5	29,1	80,83	10,90	58,5	58,1	58,2
7	51,0	10	5	29,1	80,83	10,90	51,8	51,4	51,5
8	48,0	15	5	29,1	80,83	10,90	45,1	44,7	44,8
9	70,0	0	10	29,1	80,83	10,90	70,0	69,6	69,8
10	62,0	5	10	29,1	80,83	10,90	63,3	62,9	63,0
11	57,0	10	10	29,1	80,83	10,90	56,6	56,2	56,3

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12	52,0	15	10	29,1	80,83	10,90	49,8	49,5	49,6
13	63,0	0	0	43,7	68,10	24,11	57,7	58,4	58,2
14	47,0	5	0	43,7	68,10	24,11	51,0	51,7	51,5
15	43,0	10	0	43,7	68,10	24,11	44,3	45,0	44,8
16	35,0	15	0	43,7	68,10	24,11	37,6	38,2	38,1
17	65,0	0	5	43,7	68,10	24,11	62,5	63,2	63,0
18	53,0	5	5	43,7	68,10	24,11	55,8	56,5	56,3
19	47,0	10	5	43,7	68,10	24,11	49,1	49,7	49,6
20	43,0	15	5	43,7	68,10	24,11	42,4	43,0	42,9
21	70,0	0	10	43,7	68,10	24,11	67,3	68,0	67,8
22	59,0	5	10	43,7	68,10	24,11	60,6	61,2	61,1
23	52,0	10	10	43,7	68,10	24,11	53,9	54,5	54,4
24	48,0	15	10	43,7	68,10	24,11	47,2	47,8	47,7
25	63,0	0	0	43,7	60,71	29,12	57,7	57,4	57,5
26	47,0	5	0	43,7	60,71	29,12	51,0	50,7	50,7
27	45,0	10	0	43,7	60,71	29,12	44,3	44,0	44,0
28	43,5	15	0	43,7	60,71	29,12	37,6	37,3	37,3
29	65,0	0	5	43,7	60,71	29,12	62,5	62,2	62,2
30	49,0	5	5	43,7	60,71	29,12	55,8	55,5	55,5
31	47,0	10	5	43,7	60,71	29,12	49,1	48,8	48,8
32	44,0	15	5	43,7	60,71	29,12	42,4	42,1	42,1
33	70,0	0	10	43,7	60,71	29,12	67,3	67,0	67,0
34	57,0	5	10	43,7	60,71	29,12	60,6	60,3	60,3
35	54,0	10	10	43,7	60,71	29,12	53,9	53,6	53,6
36	49,0	15	10	43,7	60,71	29,12	47,2	46,9	46,9
Середнє значення	$\bar{\nu}(\bar{Y}_i)=53,3$	–	–	–	–	–	–	–	–

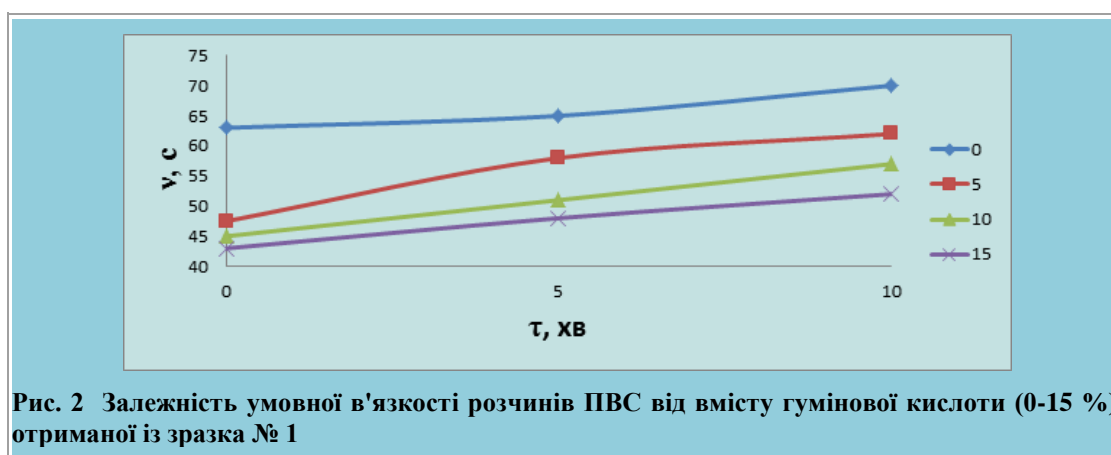


Рис. 2 Залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти (0-15 %), отриманої із зразка № 1

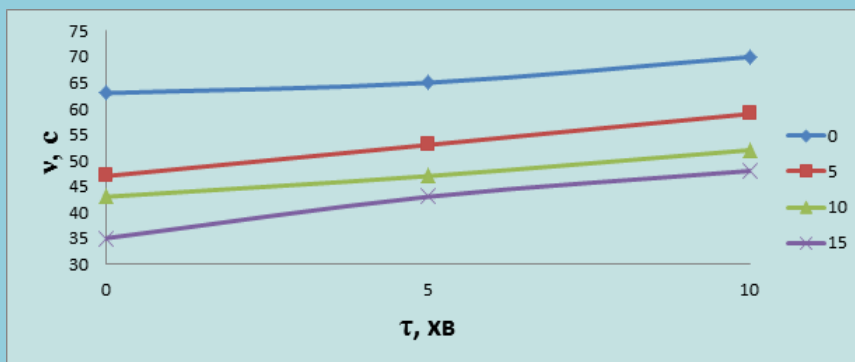


Рис. 3 Залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти (0-15 %), отриманої із зразка № 2

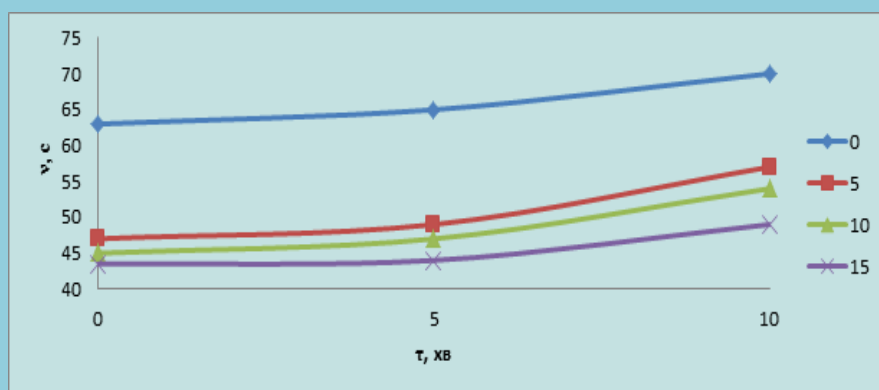


Рис. 4 Залежність умовної в'язкості розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти (0-15 %), отриманої із зразка № 3

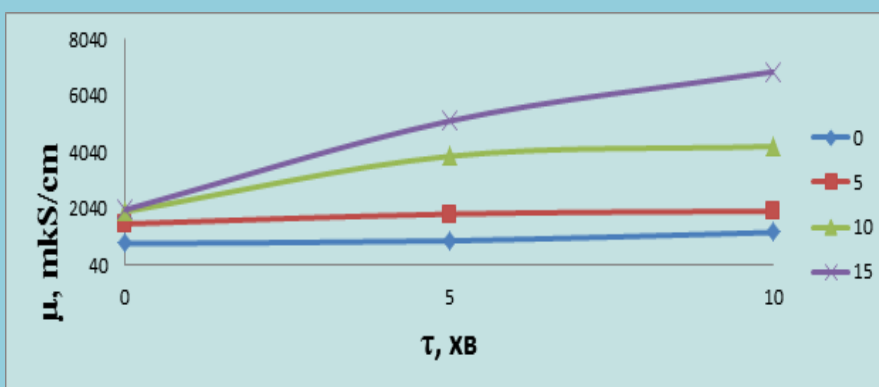


Рис. 5 Залежність питомої електропровідності розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти (0-15 %), отриманої із зразка № 1

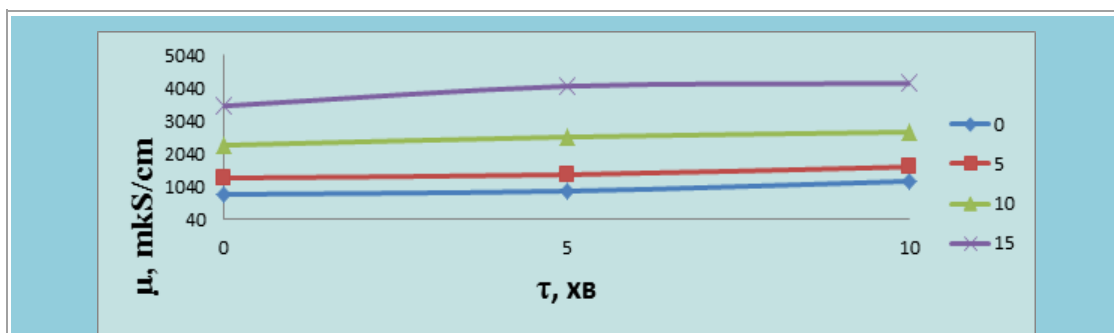


Рис. 6 Залежність питомої електропровідності розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти (0-15 %), отриманої із зразка № 2

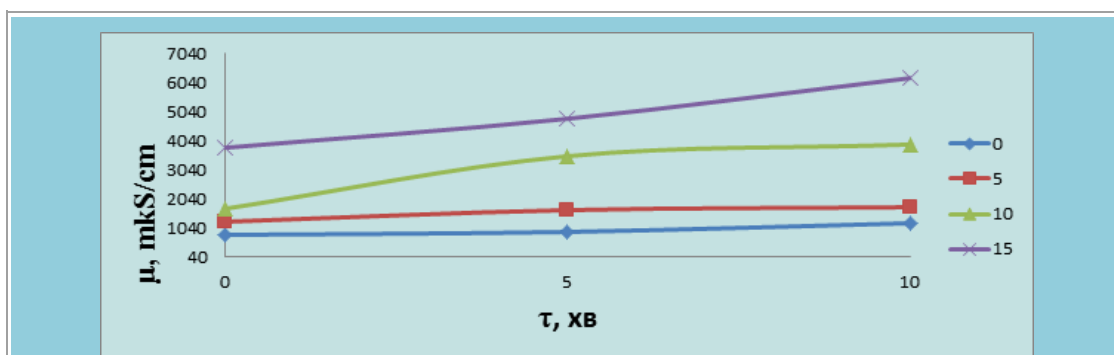


Рис. 7 Залежність питомої електропровідності розчинів ПВС від вмісту гумінової кислоти (0-15 %), отриманої з зразка № 3

Таблиця 6

Експериментальні та розрахункові (регресійні) значення питомої електропровідності розчинів ПВС до і після їх модифікації гуміновими кислотами

№	Питома електропровідність, $\mu$ , mkS/cm (експериментальні значення, $Y_{ij}$ )	Фактори ( $X_{ij}$ )					Питома електропровідність, $\mu^{reg}$ , mkS/cm (розрахункові значення, $Y^{reg}_{ij}$ )		
		ГК, %	$\tau$ , хв	$V^d$ , %	$C^{daf}$ , %	$O^{daf}_d$ , %	$\mu^{reg}_{1j} = f(\text{ГК}, \tau, V^d)$	$\mu^{reg}_{2j} = f(\text{ГК}, \tau, C^{daf})$	$\mu^{reg}_{3j} = f(\text{ГК}, \tau, O^{daf}_d)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1500	5	0	29,1	80,83	10,90	1172	1059	1092
2	1940	10	0	29,1	80,83	10,90	2490	2377	2410
3	2000	15	0	29,1	80,83	10,90	3808	3695	3728
4	900	0	5	29,1	80,83	10,90	639	526	559
5	1850	5	5	29,1	80,83	10,90	1957	1844	1877
6	3900	10	5	29,1	80,83	10,90	3275	3162	3195
7	5150	15	5	29,1	80,83	10,90	4593	4480	4513
8	1200	0	10	29,1	80,83	10,90	1424	1311	1344
9	1950	5	10	29,1	80,83	10,90	2742	2629	2662
10	4250	10	10	29,1	80,83	10,90	4060	3947	3980
11	6900	15	10	29,1	80,83	10,90	5378	5265	5298



Продовження табл. 6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12	1300	5	0	43,7	68,10	24,11	871	957	940
13	2300	10	0	43,7	68,10	24,11	2189	2275	2258
14	3500	15	0	43,7	68,10	24,11	3507	3593	3576
15	900	0	5	43,7	68,10	24,11	338	424	407
16	1400	5	5	43,7	68,10	24,11	1656	1742	1725
17	2550	10	5	43,7	68,10	24,11	2974	3060	3043
18	4100	15	5	43,7	68,10	24,11	4292	4378	4361
19	1200	0	10	43,7	68,10	24,11	1123	1209	1192
20	1640	5	10	43,7	68,10	24,11	2441	2527	2510
21	2700	10	10	43,7	68,10	24,11	3759	3845	3828
22	4190	15	10	43,7	68,10	24,11	5077	5163	5146
23	1250	5	0	43,7	60,71	29,12	871	898	882
24	1700	10	0	43,7	60,71	29,12	2189	2216	2200
25	3800	15	0	43,7	60,71	29,12	3507	3534	3518
26	900	0	5	43,7	60,71	29,12	338	365	349
27	1650	5	5	43,7	60,71	29,12	1656	1683	1667
28	3510	10	5	43,7	60,71	29,12	2974	3001	2985
29	4800	15	5	43,7	60,71	29,12	4292	4319	4303
30	1200	0	10	43,7	60,71	29,12	1123	1150	1134
31	1750	5	10	43,7	60,71	29,12	2441	2468	2452
32	3910	10	10	43,7	60,71	29,12	3759	3786	3770
33	6200	15	10	43,7	60,71	29,12	5077	5104	5088
Середнє значення	$\bar{\mu}(\bar{Y}_i)=53,3$	–	–	–	–	–	–	–	–

Перш за все, причиною такого дещо іншого впливу на структуру утворення ГК може бути наявність відносно великих конгломератів у ГК3 і, особливо, у ГК2 (див. рис. 1). Наявність частинок вугілля та/або агрегатів ГК різного ступеню дисперсності спричинює зменшення інтенсивності процесів утворення впорядкованих структур у розчинах ПВС, запобігаючи утворенню просторової сітчастої структури. Навпаки, введення до складу розчинів ПВС гумінових кислот зразка ГК1, для яких не спостерігається присутність зважених частинок різного розміру, викликає посилення процесів впорядкування структури. На основі отриманих експериментальних даних (див. табл. 5, 6) були створені експериментально-статистичні математичні моделі (ESMM), які описували залежність умовної в'язкості та питомої електропровідності ПВС від вмісту ГК, тривалості приготування та однієї з характеристик сировини, що використовується для отримання гумінових кислот. Ці рівняння наведені в табл. 7, 8.

Таблиця 7

## ESMM залежності умовної в'язкості розчинів ПВС від факторів процесу та характеристик вугілля

№	Рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		R <sup>2</sup>	R	ε, %	F
1	$v_1 = 65,7566 - 1,3422 \cdot \text{ГК} + 0,9583 \cdot \tau - 0,1841 \cdot V^{\text{д}}$	0,892	0,944	4,70	8,45
2	$v_2 = 49,5644 - 1,3422 \cdot \text{ГК} + 0,9583 \cdot \tau + 0,1294 \cdot C^{\text{daf}}$	0,886	0,941	4,89	8,04
3	$v_3 = 61,7911 - 1,3422 \cdot \text{ГК} + 0,9583 \cdot \tau - 0,1489 \cdot O_2^{\text{daf}}$	0,888	0,942	4,74	8,17

Таблиця 8

## ESMM залежності питомої електропровідності розчинів ПВС від факторів процесу та характеристик вихідного вугілля

№	Рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		R <sup>2</sup>	R	ε, %	F
4	$\mu_1 = 799,1079 + 240,6444 \cdot \text{ГК} + 128,3333 \cdot \tau - 18,9212 \cdot V^d$	0,821	0,906	28,03	5,37
5	$\mu_2 = -448,1379 + 240,6444 \cdot \text{ГК} + 128,3333 \cdot \tau + 7,3336 \cdot C^{daf}$	0,816	0,903	26,43	5,18
6	$\mu_3 = 2,14487 - 0,11185 \cdot \text{ГК} + 0,31978 \cdot \tau + 0,28304 \cdot O_2^{daf}$	0,817	0,904	26,80	5,22

На основі отриманих рівнянь, підставляючи у них значення факторів, для кожного експерименту ми знаходили очікувані значення функцій відгуку ( $Y^{reg}_{ij}$ ) та відносні похибки ESMM ( $\epsilon$ ). Їх значення наведені у табл. 5, 6 та 7, 8 відповідно. На основі значень регресії функцій відгуку адекватність моделей перевіряли шляхом розрахунку критерію Фішера, значення якого також наведені в табл. 7, 8.

Значення середньої відносної похибки  $\epsilon$  вказують на те, що відповідність побудованих моделей для в'язкості експериментальним даним можна вважати високою ( $\epsilon \leq 10\%$ ), для питомої електропровідності – задовільною ( $\epsilon = 20\text{--}50\%$ ) [17].

Табличні критичні значення критерію Фішера на рівні значущості  $\alpha = 0,05$ : для умовної в'язкості  $F_{1cr}=1,60$ ; для питомої електропровідності  $F_{2cr}=1,64$  і менше розрахункових значень, наведених у таблицях 7, 8. Отже, отримані дані свідчать про адекватність розробленої лінійної ESMM.

## 2. Використання гідроксипропілметилцелюлози

У дослідженні як полімерна основа використовувалась гідроксипропілметилцелюлоза марки Walocel™ MT 400 PFV виробництва Dow Corning, США. Гідроксипропілметилцелюлоза (рис. 8) – природний водороз-

чинний полімер. Фізичні властивості гідроксипропілметилцелюлози наведені в табл. 9. Ця речовина легко і швидко розчиняється в гарячій або холодній воді, утворюючи розчини з різним рівнем в'язкості. Як катализатор зшивання гібридних екологічно чистих біорозкладуваних полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 %) за ГОСТ 3652 [18].

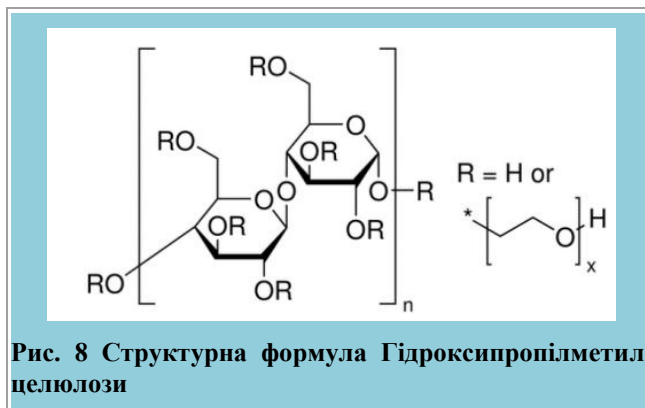


Рис. 8 Структурна формула Гідроксипропілметилцелюлози

Таблиця 9

### Фізико-хімічні властивості гідроксиетилцелюлози

Показник	Значення
Розчинність	водорозчинна, уповільнена розчинність у холодній воді з нейтральним рН
Вологоємність	7 %
Колір	білий
рН 1 %-го розчину	6,4

Розчини гідроксипропілметилцелюлози в концентрації 2 % за масою отримували шляхом розчинення полімеру у масовому співвідношенні гідроксипропілметилцелюлоза : дистильована вода 2:100 при нагріванні до 90–100 °С. Після цього додавали до отриманих розчинів гідроксипропілметилцелюлози 1,5 % за масою катализатора зшивання – лимонної кислоти. Для аналізу реологічних властивостей були отримані розчини гід-

роксипропілметилцелюлози при різних концентраціях гумінових речовин (5; 10 та 15 % за масою). Зразки перемішували при кімнатній температурі до повного розчинення гумінових речовин. Потім з розчинів відбирали проби по 50 см<sup>3</sup>.

Графічна залежність умовної в'язкості розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових речовин показана на рис. 9.

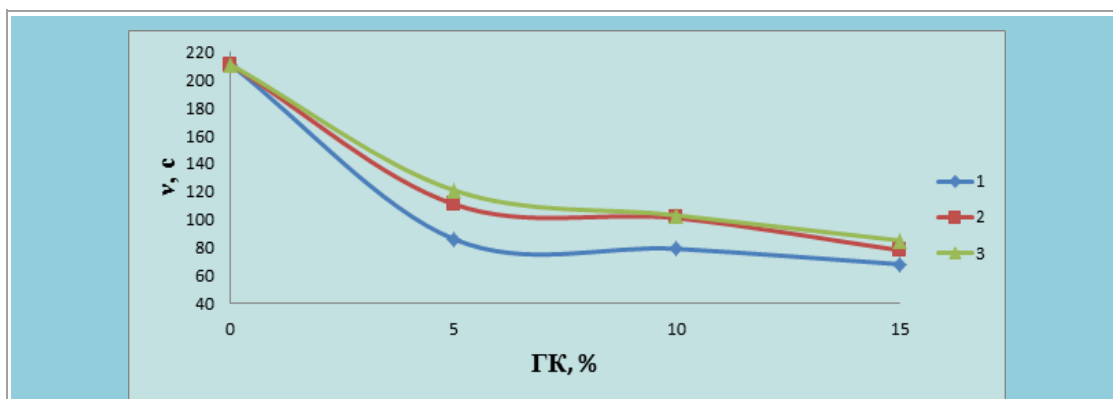


Рис. 9 Графічна залежність умовної в'язкості розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових речовин

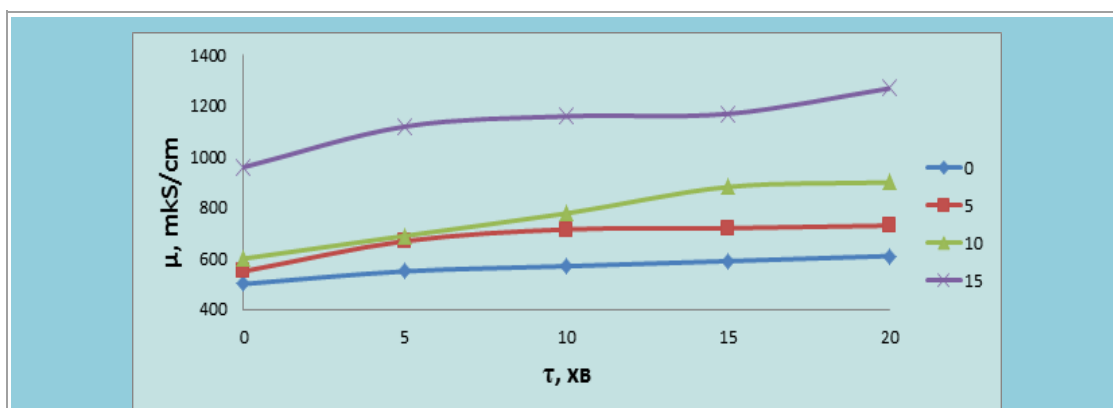


Рис. 10 Залежність питомої електропровідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінової кислоти (0; 5; 10; 15 %), отриманої із зразка №1

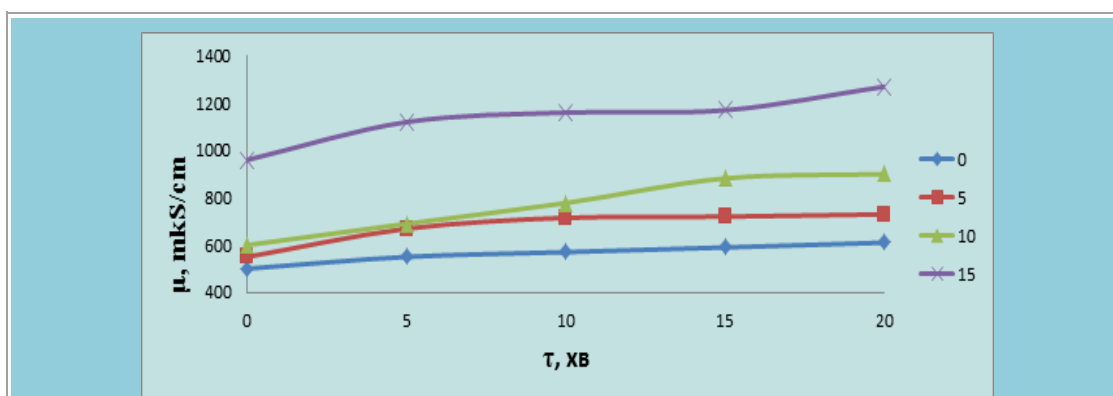


Рис. 11 Залежність питомої провідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінової кислоти (0; 5; 10; 15 %), отриманої із зразка № 2

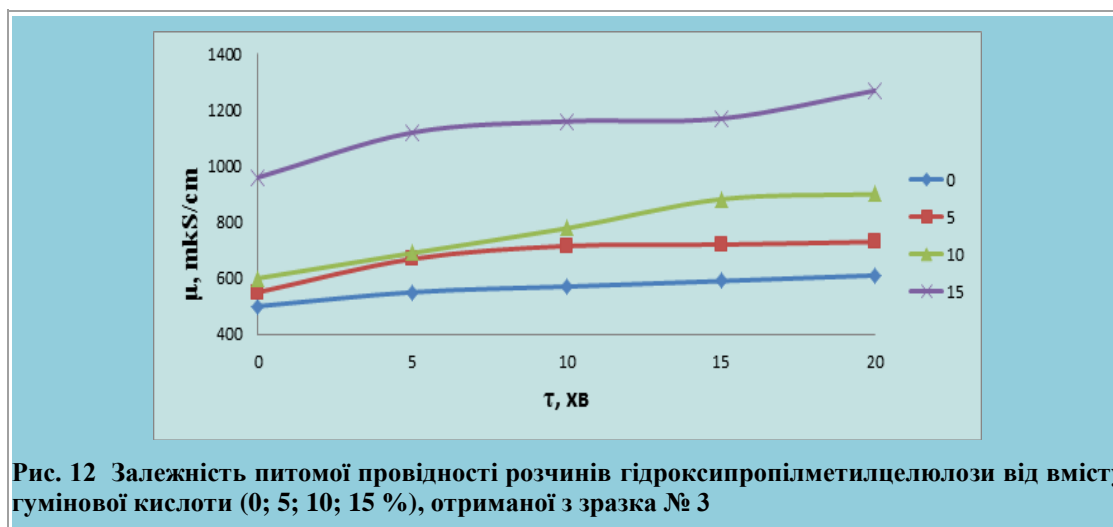


Рис. 12 Залежність питомої провідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту гумінової кислоти (0; 5; 10; 15 %), отриманої з зразка № 3

Введення всіх досліджуваних типів гумінових речовин у розчини гідроксипропілметилцелюлози спричиняє зменшення її в'язкості через введення додаткової кількості розчинника, оскільки гумінові речовини вводяться у вигляді 8,5 %-х (за масою) розчинів. Дія гумінових речовин як розчинника збільшується в ряді ГК1>ГК3>ГК3.



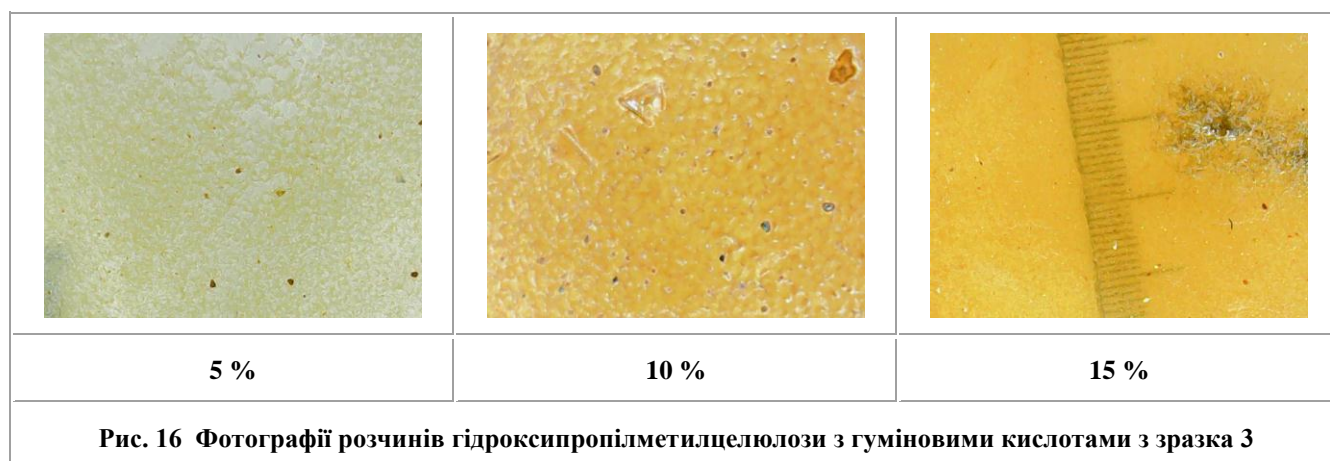
Рис. 13 Чистий розчин гідроксипропілметилцелюлози

Були досліджені процеси формування структур методом кондуктометрії, результати яких представлені на рис. 10–12 у вигляді графічних залежностей питомої електропровідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових речовин.

Введення розчинів гумінових кислот до гідроксипропілметилцелюлози спричиняє збільшення інтенсивності процесів структуроутворення, що призводить до збільшення питомої електропровідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози зі збільшенням вмісту різних типів гумінових речовин.

Ефект зміцнення структури залежить від властивостей гумінових речовин і збільшується в ряду ГК3>ГК2>ГК1. Ця закономірність підтверджується даними мікроскопічних досліджень, результати яких представлені на рис. 13–16. З мікрофотографій видно, що зі збільшенням вмісту гумінових речовин у досліджуваних розчинах гідроксипропілметилцелюлози спостерігається більша агломерація полімеру, що свідчить про збільшення процесів структуроутворення в них. Ефект посилення процесів агломерації у досліджуваних зразках розчинів гідроксипропілметилцелюлози залежить від властивостей гумінових речовин і також посилюється в ряду ГК3>ГК2>ГК1.

На основі експериментальних даних, наведених на рис. 9–12, були створені відповідні лінійні математичні моделі характеристик конкретної системи, див. табл. 10, 11. Значення середньої відносної похибки  $\epsilon$  свідчать про те, що відповідність побудованих моделей експериментальним даним можна вважати доброю ( $\epsilon=10\text{--}20\%$  – точність прогнозу добра [23]). Табличні критичні значення критерію Фішера на рівні значущості  $\alpha = 0,05$ : для умовної в'язкості  $F_{1cr} = 2,91$ ; для питомої електропровідності  $F_{2cr} = 1,39$  і є меншими за розрахункові значення, наведені в табл. 6, 7. Отже, отримані дані свідчать про адекватність розробленої лінійної ESMM.



Таблиця 10

ESMM залежності умовної в'язкості розчинів гідроксипропілметилцелюлози ESMM від факторів процесу та характеристик вугілля

№	Тип рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		R <sup>2</sup>	R	ε, %	F
7	$v_1 = 174,0477 - 8,2733 \cdot \text{ГК} + 0,1808 \cdot V^d$	0,7542	0,8685	20,92	3,36
8	$v_2 = 251,4615 - 8,2733 \cdot \text{ГК} - 0,96348 \cdot C^{daf}$	0,7764	0,8811	19,30	4,47
9	$v_3 = 161,6851 - 8,2733 \cdot \text{ГК} + 1,0501 \cdot O_d^{daf}$	0,7767	0,8813	19,32	4,48

Таблиця 11

ESMM залежності питомої електропровідності розчинів гідроксипропілметилцелюлози від факторів процесу та характеристик вугілля

№	Тип рівняння	Оцінка статистичної значущості та адекватності			
		R <sup>2</sup>	R	ε, %	F
10	$\mu_1 = 441,06 + 6,112 \cdot \text{ГК} + 29,98 \cdot \tau - 1,11622E - 16 \cdot V^d$	0,8659	0,9305	17,35	1,47
11	$\mu_2 = 441,06 + 6,112 \cdot \text{ГК} + 29,98 \cdot \tau + 8,3608E - 16 \cdot C^{daf}$	0,8659	0,9305		
12	$\mu_3 = 441,06 + 6,112 \cdot \text{ГК} + 29,98 \cdot \tau - 2,96237E - 16 \cdot O_d^{daf}$	0,8659	0,9305		

### Висновки

1. Проведені дослідження дозволили отримати та дослідити розчини ПВС, модифіковані гуміновими кислотами різної природи. Дослідження показали, що гумінові кислоти мають специфічний вплив на процеси утворення впорядкованих структур в розчинах ПВС, що зумовлено різною природою та характеристиками гумінових кислот. Таким чином, додавання в розчини ПВС гумінових кислот, в яких є частинки вугільних залишків різного ступеня дисперсності, уповільнює ефект упорядкування структури. Утворення таких частинок пояснюється наявністю у зразках ГК2 та ГК3 великої кількості кисневмісних поверхнево-активних речовин, які здатні утворювати слабкі хімічні та/або фізичні зв'язки між собою та з частинками вугілля, що призводить до відносно великих розмірів агрегатів дисперсної фази.

2. В розчинах ПВС з додаванням гумінових кислот з відсутністю частинок вугільних залишків різного ступеня дисперсності спостерігається посилення процесів упорядкування структури.

3. Досліджено особливості впливу гумінових речовин на процеси структуроутворення розчинів гідроксипропілметилцелюлози для одержання гібридних екологічно чистих біодеградабельних полімерних плівок.

4. Вивчено модифікуючу дію гумінових речовин, які були отримані з трьох різних зразків низькосортного українського вугілля. Отримували розчини гідроксипропілметилцелюлози, модифіковані гуміновими речовинами різного походження, для одержання на їх основі екологічно чистих біодеградабельних полімерних плівок.

5. Досліджено вплив гумінових речовин на процеси структуроутворення в розчинах гідроксипропілметилцелюлози, на підставі чого показано, що відмінності обумовлені різною природою та характеристиками гумінових речовин.

6. Розроблені відповідні ESMM для прогнозування в'язкості та питомої електропровідності розчинів ПВС та гідроксипропілметилцелюлози з гуміновими кислотами.

### Бібліографічний список

1. *Nilsen-Nygaard J.* Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and effect of innovative processing technologies / *J. Nilsen-Nygaard, E. Noriega Fernández, T. Radusin, B.T. Rotabakk, J. Sarfaz, N. Sharmin, M. Sivertsvik, I. Sone, M.K. Petersen* // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2021. – Vol. – 20 (2). P. – 1333–1380. DOI: 10.1111/1541-4337.12715

2. *Anukiruthika T.* Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications / *T. Anukiruthika, P. Sethupathy, A. Wilson, K. Kashampur, J.A. Moses, C.* // *Anandharamakrishnan Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2020. – Vol. – 19 (3). – P. 1156–1186. DOI: 10.1111/1541-4337.12556

3. *Marcos B.* Use of antimicrobial biodegradable packaging to control *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham. *International Journal of Food Microbiology* / *B. Marcos, T. Aymerich, J.M. Monfort, M. Garriga* // *International Journal of Food Microbiology*. –

2007. – Vol. – 120 (1–2). – P. 152–158. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2007.06.003

4. **Debiagi F.** Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oil / **F. Debiagi, R.K.T. Kobayashi, G. Nakazato, L.A. Panagio, S. Mali** // *Industrial Crops and Products*. – 2014. – Vol. – 52. – P. 664–670. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.11.032

5. **Falguera V.** Edible films and coatings: structures, active function and trends in their use / **V. Falguera, J.P. Quintero, A. Jimenez, J.A. Munoz, A. Ibarz** // *Trends in Food Science & Technology*. – 2011. – Vol. 22 (6). – P. 292–303. DOI: 10.1016/j.tifs.2011.02.004

6. **Brandelero R.P.H.** Biodegradable films of starch/PVOH/alginate in packaging systems for minimally processed lettuce (*Lactuca sativa* L.) / **R.P.H. Brandelero, E.M. Brandelero, F.M. de Almeida** // *Ciencia e Agrotecnologia*. – 2016. – Vol. 40 (5). – P. 510–521. DOI:10.1590/1413-70542016405010516

7. **Gómez-Aldapa C.A.** Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films / **C.A. Gómez-Aldapa, G. Velazquez, M.C. Gutierrez, V.E. Rangel, J. Castro-Rosas, R.Y.A. Loredo** // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 239. 122027. DOI:10.1016/j.matchemphys.2019.122027

8. **Brydson J.A.** *Plastics Materials* / **Brydson J.A.** – Butterworth-Heinemann, 1999. – P. 386–397.

9. **Nurbabayeva Zh.N.** Study of biodegradable properties of new film materials based on polyvinyl alcohol / **Nurbabayeva Zh.N.** / *Scientific community of students of the XXI century. NATURAL SCIENCES: Sat. Art. by mat. XXXVII int. stud. scientific-practical conf. No. 1 (36)*.

10. **Gunka V.** Lignite oxidative desulphurization. Notice 1: process condition selection / **V. Gunka, S. Pyshyev** // *International Journal of Coal Science & Technology*. – 2014. – Vol. 1 (1). – P. 62–69. DOI:10.1007/s40789-014-0009-2

11. **Gunka V.** Lignite oxidative desulphurization. Notice 2: effects of process parameters / **V. Gunka, S. Pyshyev** //

*International Journal of Coal Science and Technology*. – 2015. – Vol. 2. – P. 196–201. DOI:10.1007/s40789-015-0056-3

12. **Pysh'yev S.** Kinetic regularities of high-sulphuric brown coal oxidative desulphurization / **S. Pysh'yev, V. Gunka, M. Bratychak, Yu. Grytsenko** // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2011. – Vol. 5. (1). – P. 107–113. DOI:10.23939/chcht05.01.107

13. **Gunka V.** Lignite oxidative desulphurization: notice 3 – process technological aspects and application of products / **V. Gunka, M. Shved, Y. Prysiazhnyi, S. Pyshyev, D. Miroshnichenko** // *International Journal of Coal Science & Technology*. – 2019. – Vol. 6. – P. 63–73. DOI:10.1007/s40789-018-0228-z

14. **Gunka V.** Technology of oxidative desulphurization of lignite / **V. Gunka, S. Pyshyev** // *Petroleum & Coal*. – 2015. – Vol. 57 (6). – P. 696–704. DOI:10.1007/s40789-014-0009-2

15. **Bielowicz B.** The possibility of underground gasification of lignite from Polish deposits / **B. Bielowicz, J.R. Kasiński** // *International Journal of Coal Geology*. – 2014. – Vol. 131. – P. 304–318. DOI:10.1016/j.coal.2014.06.025

16. **Yagovkin A.K.** Development of ideas about the molecular organization of complex organic systems of humic acids / **A.K. Yagovkin, Yu.V. Mironova, A.V. Mironov** // *Bulletin of Ugra State University*. – 2009. – Vol. 3 (3). – P. 80–60.

17. **Tsegelyk G.G.** *Fundamentals of econometrics*. – Lviv: Ivan Franko Lviv National University, 2011. – 134 p.

18. GOST 3652–69. Reagent. Citric acid, monohydrate and anhydrous. Specifications / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://docs.cntd.ru/document/1200017479>

Рукопис надійшов до редакції 11.10.2021

DOI: 10.31081/1681-309X-2021-0-6-22-37

Specialty 102, 161. U.D.C. 577.352.2

## THE USE OF HUMIC ACIDS FOR MODIFICATION OF BIODEGRADABLE FILMS MANUFACTURED ON THE BASIS OF POLYVINYL ALCOHOL AND HYDROXYPROPYLMETHYL CELLULOSE

© **Zhang Siaobin, V.V. Lebedev, PhD** (National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", 61002, Kharkov, Kirpicheva st., 2, Ukraine), **D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences** (State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemistry Institute (UKHIN)", 61023 Kharkov, Vesnina st., 7, Ukraine)

*The article is devoted to the problem of obtaining packaging materials that combine a high level of gas and / or moisture resistance and strength with the ability to quickly decompose without harmful effects on the environment. The purpose of the research described in the article is to study the possibility of making such a material, which, during the period of use, will not only be resistant to the effects of various bacteria, but even prevent their appearance, and upon burial it will be biodegradable. The initial components, namely polyvinyl alcohol, hydroxypropyl methylcellulose, and humic acids of coal origin (as antibacterial additives) were reasonably selected.*

*The modifying effect of humic substances obtained from three different samples of low-grade Ukrainian*

coal has been studied. In the course of the studies performed, it was found that humic acids of different origins and with different characteristics have a specific effect on the processes of structure formation in solutions of polyvinyl alcohol and hydroxypropyl methylcellulose. In particular, it was shown that in polyvinyl alcohol and methylcellulose solutions with the addition of humic acids that do not contain particles of carbon residues of various degrees of dispersion, an increase in the formation of an ordered structure is observed. Micrographs of solutions of polyvinyl alcohol and hydroxypropyl methylcellulose with humic acids are presented. The peculiarities of the influence of humic substances on the processes of structure formation of solutions of polyvinyl alcohol and hydroxypropyl methylcellulose have been investigated in order to obtain hybrid environmentally friendly biodegradable polymer films.

The corresponding experimental-statistical mathematical models have been developed, they describe the dependence of the conditional viscosity and conductivity of polyvinyl alcohol and hydroxypropyl methylcellulose on the content of humic acids, the duration of preparation and one of the characteristics of the raw materials used to obtain humic acids. The corresponding equations are given.

Keywords: biodegradable polymer films, coal, humic acids, polyvinyl alcohol, hydroxypropyl methylcellulose, experimental statistical mathematical models

Corresponding author Zhang Siaobin, e-mail: [shefuqinke1992@gmail.com](mailto:shefuqinke1992@gmail.com)

DOI: 10.31081/1681-309X-2021-0-6-22-37

Специальность 102, 161. УДК 577.352.2

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ БИОДЕГРАДАбельНЫХ ПЛЕНОК, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© Чжан Сяобинь, В.В. Лебедев, к.т.н. (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 61002, г. Харьков, ул. Кирпичева, 2, Украина), Д.В. Мирошниченко, д.т.н. (Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», 61023 г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина)

Статья посвящена проблеме получения упаковочных материалов, сочетающих высокий уровень газо- и/или влажностойкости и прочности со способностью быстро разлагаться без вредного воздействия на окружающую среду. Целью изложенных в статье исследований является изучение возможности изготовления подобного материала, который в течение периода использования будет не только устойчив к воздействию различных бактерий, но даже предотвращать их появление, а при захоронении будет проявлять способность к биоразложению. Обоснованно выбраны исходные компоненты, а именно поливиниловый спирт (ПВС), гидроксипропилметилцеллюлоза и гуминовые кислоты угольного происхождения (как антибактериальные добавки). Изучено модифицирующее действие гуминовых веществ, полученных из трех разных образцов низкосортного украинского угля. В ходе выполненных исследований установлено, что гуминовые кислоты разного происхождения и с разными характеристиками оказывают специфическое влияние на процессы структурообразования в растворах ПВС и гидроксипропилметилцеллюлозы. В частности, показано, что в растворах как ПВС, так и гидроксипропилметилцеллюлозы с добавлением гуминовых кислот, не содержащих частиц угольных остатков различной степени дисперсности, наблюдается усиление процессов образования упорядоченной структуры. Приведены микрофотографии растворов ПВС и гидроксипропилметилцеллюлозы с гуминовыми кислотами. Исследованы особенности влияния гуминовых веществ на процессы структурообразования растворов ПВС и гидроксипропилметилцеллюлозы с целью получения гибридных экологически чистых биodegradable полимерных пленок.

Разработаны соответствующие экспериментально-статистические математические модели (ESMM), описывающие зависимость условной вязкости и проводимости ПВС и гидроксипропилметилцеллюлозы от содержания гуминовых кислот, длительности приготовления и одной из характеристик сырья, используемого для получения гуминовых кислот. Приведены соответствующие уравнения.

Ключевые слова: биodegradable полимерные пленки, уголь, гуминовые кислоты, поливиниловый спирт (ПВС), гидроксипропилметилцеллюлоза, экспериментально-статистические математические модели (ESMM).

Автор для переписки Чжан Сяобинь, e-mail: [shefuqinke1992@gmail.com](mailto:shefuqinke1992@gmail.com)