

**Лебедєв В.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Мірошниченко Д.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Савченко Д.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Литвиненко Є.І.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Соловей Л.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ГІБРИДНОЇ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ТА РЕЧОВИН БУРОГО ВУГІЛЛЯ

*У дослідженні розглянуто напрям непаливного використання бурого вугілля за для одержання гібридних матеріалів в використанні його похідних у вигляді гумінових кислот та речовин. Мета статті - дослідження особливостей гібридної функціональності гумінових кислот та речовин бурого вугілля. Було встановлено, що в гумінових кислотах бурого вугілля преваюють карбоксильна та фенольна групи, також в значній кількості присутні карбонільна та гідроксильна групи. Карбоксильні групи мають потенціал до зв'язування з відповідними іонними точками різноманітних біодеградабельних матеріалів, що також відбувається з гідроксильними фенольними групами. Карбоксильні групи гумінових кислот бурого вугілля дуже цікаві, оскільки вони є групами, які надають основні хімічні властивості гумінових кислот бурого вугілля і тому, що вони можуть утворювати електростатичні зв'язки, хоча важко визначити точки, в яких утворюються зв'язки між карбоксильними групами гумінових кислот бурого вугілля і різноманітними біодеградабельними матеріалами. Крім того, ці групи здебільшого координаційно зв'язуються з неіонізованими точками різноманітних біодеградабельних матеріалів, як у випадку зв'язків -CONH- пептидних груп. Результатом цих зв'язків є, з одного боку, безліч точок зв'язування, що забезпечує стабільність різноманітних біодеградабельних матеріалів, отриманих в результаті взаємодії з гуміновими кислотами бурого вугілля. В результаті проведених досліджень встановлено, що наявність різноманітних реакційно-здатних функціональних груп є індикатором реакційної здатності гумінових кислот бурого вугілля в напрямі їх гібридної функціональної модифікації відносно різноманітних біодеградабельних матеріалів: біополімерів, похідних целюлози, біопластиків та композитів на їх основі. Групи, які здатні реагувати з амініними і карбоновими групами різноманітних біодеградабельних матеріалів є найбільш важливими. Також було встановлено, що для сухих гумінових речовин бурого вугілля усіх досліджених типів, характерне полідисперсний розмір часток, який становить від 52 до 380 нм.*

**Ключові слова:** буре вугілля, гумінові кислоти, гумінові речовини, гібридна функціональність, групи, властивості.

**Постановка проблеми.** Сьогодні неенергетичне та непаливне використання копалин бурого вугілля відноситься до найбільш перспективних напрямів сучасної економіки. Це пов'язане з тим, що воно має відносно низьку теплотворну здатність і високу зольність [1]. В результаті окислення цінні властивості бурого вугілля, як викопного палива погіршуються, що

призводить до надзвичайно швидкого дроблення та низької теплотворної здатності [2]. Через те його паливний напрям переробки не є оптимальним шляхом його корисного використання [3]. Саме тому застосування бурого вугілля та його похідних для одержання матеріалів різної функціональності є дуже актуальним у таких сферах, як технології сорбентів, біополімерних компози-

тів, радикальні та фотохімічні процеси в присутності бурого вугілля та ін.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На основі літературного огляду було доведено високу актуальність використання похідних бурого вугілля у вигляді гумінових речовин та кислот за для модифікацію різних матеріалів [4, 5]. Одним з перспективних, але практично не досліджених, напрямків використання бурого вугілля та його похідних для модифікації різнофункціональних біодеградабельних матеріалів з метою покращення комплексу їх властивостей та забезпечення екологічної безпеки. Буре вугілля та його похідні активно досліджуються для використання наповнення полімерів з двох причин. По-перше, вони можуть служити регулятором стабільності полімеру, тобто контролювати термін служби полімеру. По-друге, буре вугілля може та його похідні бути сприятливим для самої функціональної спрямованості полімерного матеріалу. Наприклад, буре вугілля та його похідні може бути частиною мультяючої плівки, де вони може поглинати тепло та воду, а також служити добривом для ґрунту [6-7]. Частина досліджень бурого вугілля була зосереджена на біодеградацію поліуретанових пін різними мікроорганізмами. Буре вугілля було змішано з поліоліним компонентом кількох комерційних м'яких і твердих пін. Пінопласти, що містять буре вугілля в діапазоні 1–5%, були піддані випробуванням на здатність до біологічного розкладання та порівнюванню з немодифікованими поліуретановими пінами. Аеробні мікроорганізми – змішана культура термофільних бактерій і чистих культур цвілі *Phanerochaete chrysosporium* і дріжджів. Для експериментів з біодеградації використовували *Aureobasidium pullulans*. Модифіковані бурим вугіллям пінополіуретани культивували в присутності цих культур при постійному струшуванні протягом 3-тижневого експерименту. Через регулярні проміжки часу спостерігали за характеристиками росту, хімічним споживанням кисню, мікроскопією поверхні та деякими механічними властивостями. Попередні результати показали, що додавання бурого вугілля до пінополіуретану може призвести до підвищення механічної стабільності та вищої адсорбції мікроорганізмів на поверхні модифікованої піни порівняно з еталонною піною. Кращу механічну стабільність модифікованої піни спостерігали після додавання 5% бурого вугілля [8]. Однак, не дивлячись на наявність досліджень з модифікації різних типів полімерних матеріалів бурим вугіллям та його похідними, існує подальша необхід-

ність в вивченні хімічно-фізичних особливостей гібридної функціональності цих речовин по відношенню широкого кола матеріалів.

**Постановка завдання.** Отже, метою статті є дослідження – дослідження особливостей гібридної функціональності гумінових кислот та речовин бурого вугілля.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** В таблиці 1 наведена характеристика дослідних зразків вугілля різного ступеня метаморфізму [13, 14].

Таблиця 1

Технічний аналіз бурого вугілля\*

Зразок вугілля	Технічний аналіз, %			
	$W^a$	$A^d$	$S^d_t$	$V^d$
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

$W^a$  – волога на аналітичний стан, %;  $A^d$  – зольність на сухий стан, %;  $S^d_t$  – вміст сірки на сухий стан, %;  $V^d$  – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %.

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. Проведено дослідження методом ІЧ-аналізу для визначення найбільш характерних функціональних груп гумінових кислот бурого вугілля – рис. 1. У табл. 2 представлені основні спектральні смуги трьох різних досліджених гумінових кислот бурого вугілля. Серед кисневмісних реакційно-здатних груп, які, як очікується, будуть знайдені в гумінових кислотах бурого вугілля (карбоксыльна, гідроксифенольна, гідроксыльна, карбонільна, хінонова, естерна, ацетальна, лактона і етерна) заслуговують на увагу не лише через рівень присутні, але також їх реактивності з реакційно-здатними групами різноманітних біодеградабельних матеріалів. Карбоксыльні групи зв'язуються з відповідними іонними точками різноманітних біодеградабельних матеріалів, що також відбувається з гідроксыльними фенольними групами.

Крім того, вони здебільшого координаційно зв'язуються з неіонізованими точками різноманітних біодеградабельних матеріалів, як у випадку зв'язків -CONH- (пептидних груп). Результатом цих зв'язків є, з одного боку, безліч точок

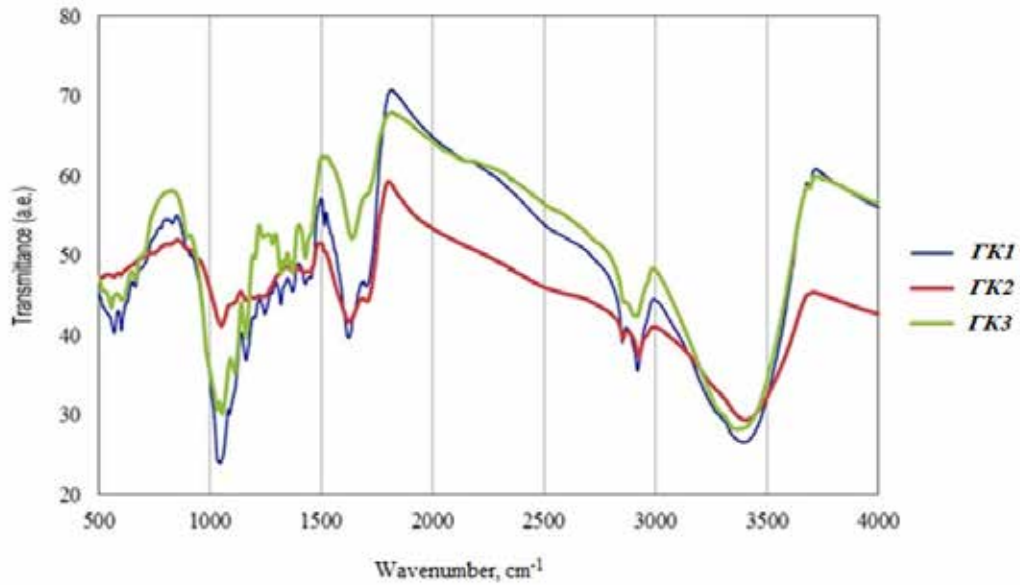


Рис. 1. ІЧ-спектри ГК з різних типів гумінових кислот з бурого вугілля

зв'язування, що забезпечує стабільність різноманітних біодеградабельних матеріалів, отриманих в результаті взаємодії з гуміновими кислотами бурого вугілля.

Таблиця 2

**ІЧ спектральні характеристики ГК бурого вугілля**

Хвильове число діапазон (см <sup>-1</sup> )	Функціональний групи
3380–340	фенольні –ОН гідроксил групи
2920–2940	Аліфатичні смуги С – Н
1650–1660	Коливання νC=O
1590–1650	NH <sub>2</sub> деформаційні
1540–1580	Асиметричні νCOO– карбоксильні
1380–1400	Симетричні νCOO– карбоксильні
1100	νCO (фенольні), νОН (аліфатичні)
1040	νC–N
1005	νCO
910	зміщені по фазі δCH (ароматичні)

Карбоксильні групи гумінових кислот бурого вугілля дуже цікаві, оскільки вони є групами, які надають основні хімічні властивості гумінових кислот бурого вугілля і тому, що вони можуть утворювати електростатичні зв'язки, хоча важко визначити точки, в яких утворюються зв'язки між карбоксильними групами гумінових кислот бурого вугілля і різноманітними біодеградабельними матеріалами. Таким чином, було встанов-

лено, що в гумінових кислот бурого вугілля пре-валюють карбоксильна та фенольна групи, також в значній кількості присутні карбонільна та гідроксильна групи.

Наявність реакційно-здатних функціональних груп є індикатором реакційної здатності гумінових кислот бурого вугілля в напрямі їх гібридної функціональної модифікації відносно різноманітних біодеградабельних матеріалів: біополімерів, похідних целюлози, біопластиків та композитів на їх основі. Групи, які здатні реагувати з амініними (основними) і карбоновими (кислотними) групами різноманітних біодеградабельних матеріалів є найбільш важливими.

Далі дослідження бурого вугілля було направлено на одержання з нього гумінових речовин у сухому вигляді з метою використання також в якості гібридних модифікаторів при одержанні композитних матеріалів.

На рис. 2 наведені світліни екстракту сухих гумінових речовин бурого вугілля.



Рис. 2. Осаджені на паперовий фільтр гумінові речовини бурого вугілля

**Характеристика частинок сухих гумінових речовин бурого вугілля у поліелектролітних дисперсіях**

Зразок гумінових речовин	C, g mL <sup>-1</sup>	Розмір (стандартне відхилення ±), нм	Полідисперсність (стандартне відхилення ±)
1	$3.5 \times 10^{-4}$	270 ± 22	0.93 ± 0.07
	$3.6 \times 10^{-5}$	52 ± 2	1.00 ± 0.04
2	$3.6 \times 10^{-4}$	368 ± 240	0.41 ± 0.02
	$6.4 \times 10^{-5}$	310 ± 120	0.39 ± 0.08
3	$3.5 \times 10^{-4}$	380 ± 25	0.94 ± 0.07
	$3.6 \times 10^{-5}$	60 ± 9	1.00 ± 0.01

Виходячи з того, що одержані сухі гумінові речовини бурого вугілля візуально представляли дуже дрібнодисперсні частинки, то було проведено дослідження з метою визначення їх розмірів. Було проведено дослідження з визначення розмірів дисперсних часток ГР бурого вугілля методом DLS. Оскільки розмір частинок в дисперсійній системі залежить від концентрації, дослідження проводили з розчинами різних концентрацій – табл. 3.

На підставі аналізу, було встановлено, що для сухих гумінових речовин бурого вугілля усіх досліджених типів, характерне полідисперсний розмір часток, який становить від 52 до 380 нм.

**Висновки.** В рамках проведених якісних, кількісних та спектроскопічних аналізів гумінових кислот різних типів бурого вугілля доведено, що за рахунок наявності великої кількості різних функціональних груп в їх складі, такі гумінові похідні бурого вугілля мають значну гібридну функціональність. Наявність великої кількості різних функціональних груп визначає здатність гумі-

нових кислот бурого вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до широкого кола речовин за рахунок таких механізмів: хімічної взаємодії, диполь-дипольної взаємодії у вигляді систем водневих зв'язків та викликати конфірмаційних змін структури.

Відмічено, що у гумінових кислотах бурого вугілля, однією з найважливіших властивостей молекулярної структури є полярність. Також встановлено, що високу гібридну функціональність гумінових кислот зумовлює їх полярність, яка значною мірою підвищує реактивність активних периферичних груп. Гідроксифенольні групи матимуть основні групи різноманітних біодеградабельних матеріалів як першу можливість для гібридної реакції через електростатичні зв'язки. Групи, які не є іонізованими (завдяки рН), також матимуть можливість скоординовано зв'язуватися з неіонізованими пептидними групами -CONH- різноманітних біодеградабельних матеріалів та через водневі зв'язки фенольних груп з активними групами.

#### Список літератури:

1. Stevens F.J., Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. - New York. John Wiley and Sons. 1994.
2. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in soil substances: The new view. *Environmental Science & Technology*, 2005. Vol. 39. P. 900–915.
3. Дриженко А.Ю., Шустов О.О. Буре вугілля України: умови залягання та перспективи освоєння : навч. посіб. Дніпропетровськ: НГУ, 2015. 332 с.
4. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Z., Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal* . 2021. Vol. 63 (3). P. 646–654.
5. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, , Pyshyev S., Savchenko D., Nikolaichuk Y. Use of Humic Acids from Low-Grade Metamorphism Coal for the Modification of Biofilms Based on Polyvinyl Alcohol. *Petroleum and Coal*. 2021. № 63 (4). P. 953–962.
6. Klimovič, M. ans Pekař, M.: Untypical rheological behaviour of the lignite- carboxymethylcellulosewater dispersion system. *Colloid Polymer Science*. 2007. Vol. 285. P. 865–872.
7. Kučerík J., Bakalová B., Pekař M., Antioxidant effect of lignite humic acids and its salts on the thermooxidative stability/degradation of polyvinyl alcohol blends. *Environmental Chemistry Letters*. 2008. Vol. 6. P. 241–245.
8. Pekař M., Klučáková M., Omelka L., Veselý M., Non-traditional application of lignite from the view of a physical chemist In: VI. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. *Sborník příspěvků. Masarykova univerzita v Brně*. 2006. P. 88–89.

Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Savchenko D.O., Litvinenko I.I., Solovey L.V.

**STUDY OF THE FEATURES OF THE HYBRID FUNCTIONALITY OF HUMIC ACIDS AND BROWN COAL SUBSTANCES**

*The study considered the direction of non-fuel use of lignite for the production of hybrid materials using its derivatives in the form of humic acids and substances. The purpose of the article is to study the peculiarities of the hybrid functionality of humic acids and lignite substances. It was established that carboxyl and phenolic groups prevail in the humic acids of lignite, and carbonyl and hydroxyl groups are also present in significant quantities. Carboxyl groups have the potential to bind to the corresponding ionic points of a variety of biodegradable materials, which also happens with hydroxyl phenolic groups. The carboxyl groups of lignite humic acids are of great interest because they are the groups that confer the main chemical properties of lignite humic acids and because they can form electrostatic bonds, although it is difficult to determine the points at which bonds form between the carboxyl groups of humic acids. lignite acids and various biodegradable materials. In addition, these groups mostly coordinatively bind to non-ionized points of various biodegradable materials, as in the case of -CONH- bonds of peptide groups. The result of these connections is, on the one hand, a multitude of binding points, which ensures the stability of various biodegradable materials obtained as a result of interaction with lignite humic acids. As a result of the research, it was found that the presence of various reactive functional groups is an indicator of the reactivity of lignite humic acids in the direction of their hybrid functional modification with respect to various biodegradable materials: biopolymers, cellulose derivatives, bioplastics and composites based on them. Groups that are able to react with amine and carbonyl groups of various biodegradable materials are the most important. It was also established that dry humic substances of lignite of all studied types are characterized by a polydisperse particle size ranging from 52 to 380 nm.*

**Key words:** brown coal, humic acids, humic substances, hybrid functionality, groups, properties.