

УДК 544.77:622.33+622.693

*А.С. Макаров^а, О.В. Шкуткова^а, Р.Є. Кліщенко^а, Л.Л. Лисенко^а, І.М. Косигіна^а,
В.В. Зінін^{б, в}, О.А. Коновал^а*

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО ПАЛИВА НА ОСНОВІ ПІРОКАРБОНУ – ПРОДУКТУ ПІРОЛІЗУ ШИН

^а Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ, м. Київ, Україна,

^б ТОВ «Ліквід Карбо», м. Київ, Україна,

^в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Показана можливість утилізації технічного пірокарбону, одержаного в результаті піролізу відпрацьованих автомобільних шин, у композиційне суспензійне паливо. Встановлено, що системи на основі пірокарбону без добавок не придатні до використання як паливо через загущення і гідрофобні властивості. Досліджено вплив добавок стабілізаторів, пластифікаторів та диспергаторів на реологічні властивості композиційного суспензійного палива. Як добавки застосовували карбоксиметилцелюлозу, лігносульфонат натрію, НФ, С-3 (продукт конденсації β-нафталінсульфоїкислоти і формальдегіду), гумінові кислоти. Встановлено, що поверхня немодифікованого пірокарбону має позитивний заряд поверхні у діапазоні рН 2–10. Додавання реагентів викликає зміну поверхневого заряду пірокарбону та перезарядку поверхні. Показано, що найкращі результати при застосуванні у складах композиційного суспензійного палива має добавка С-3 з концентрацією 2 мас.%. Ефективна в'язкість одержаних суспензій при швидкості зсуву 9 с^{-1} не перевищує 0,8 Па·с. Це дозволяє використовувати одержані системи з добавками як рідкі суспензійні палива.

Ключові слова: ефективна в'язкість, композиційне паливо, пірокарбон, піроліз автотшин, поверхнево активні речовини, поверхневий заряд, седиментаційна стійкість, суспензія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-61-69

Вступ

Утилізація відпрацьованих автомобільних шин є важливою природоохоронною проблемою. У промислово-розвинених країнах на кожну людину у середньому за рік припадає одна відпрацьована автопокришка. Одним з найпоширеніших способів переробки покришок є їх піроліз [1,2]. У цьому процесі складові гуми перетворюються на суміші летких та рідких продуктів термодеструкції. Твердим залишком піролізу є пірокарбон, який утворюється приблизно у 30% кількості від маси вихідної сировини. Пірокарбон в основному складається з аморфного вуглецю, має пористу будову та найчастіше застосовується як наповнювач гуми. Проблемою при цьому є

нестабільність його властивостей, які залежать як від складу вихідної сировини, так і технології піролізу. Досить важко під час термодеструкції одержати продукт зі стабільними властивостями [3]. До того ж пірокарбон часто містить значну кількість баластних домішок неорганічної природи. Все це призводить до того, що значна частина піролізного карбону не знаходить застосування. Через більш високу пористість ніж у вугілля та схильність до швидкого старіння та злежування його непросто використати навіть як тверде паливо. В той же час, пірокарбонне суспензійне паливо може використовуватися як самостійне паливо або бути доданим до складу водовугільних суспензій. Такий енергоносіє є реальною

© А.С. Макаров, О.В. Шкуткова, Р.Є. Кліщенко, Л.Л. Лисенко, І.М. Косигіна, В.В. Зінін, О.А. Коновал, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Properties of composite fuel based on pyrocarbon, a product of tire pyrolysis

альтернативою не тільки вугіллю, а й рідкому (мазут, дизельне пальне) та газоподібному паливу [4]. Ще однією перевагою такого підходу є можливість використовувати в якості дисперсійного середовища рідкі дистилати, які містять водоорганічні суміші та вилучаються з піролізного процесу як стічні води. Приготування суспензійного палива на їх основі дає можливість запобігти їх скиду у джерела промислового та побутового водокористування та підвищити енергетичну цінність паливних суспензій [5].

Через високу ступінь дисперсності, наявність значної кількості субмікронних частинок вуглецю та значно вищу в порівнянні з вугіллям пористість пірокарбон доцільно використовувати як добавки при виготовленні композиційного суспензійного палива (КСП). Перевагами його є значно краща ступінь вигорання вуглецю (залишок <0,04%), зниження атмосферних забруднень (SO_x , NO_x). Це наслідок каталітичної активності дрібнодисперсного вуглецю [5–7].

Для успішного використання в енергогенеруючих пристроях КСП має відповідати низці технологічних та експлуатаційних вимог, які забезпечують його зберігання, транспортування та спалювання. Головні з них наступні: ефективна в'язкість, котра не повинна перевищувати 1,5–1,6 Па·с, та седиментаційна стійкість, яка повинна складати 2–3 доби за умови безпосереднього приготування перед спалюванням та 10–14 діб за умови транспортування та зберігання КСП.

Проблемою комбінованих систем типу КСП є низька стабільність та неоднорідність розподілу частинок вугілля в органічних рідинах, що призводить до зростання в'язкості дисперсних систем. Тому для регулювання реологічних властивостей та стабілізації КСП застосовують добавки хімічних реагентів (диспергаторів, пластифікаторів, стабілізаторів) [5,8,9]. До найбільш широко застосовуваних добавок належать лігносульфонати натрію, кальцію і магнію, нафталін сульфокислоти, сульфований меламін формальдегід, полі-

карбоксилати (С-3, НФ, Дофен, Melment, Melflux), які ефективно поліпшують властивості КСП. Для органо-мінеральних систем слід також вводити емульгатори. Добре зарекомендували себе у цій якості неіоногенні ПАВ. Застосування аніонних ПАВ повинно включати контроль рН КСП, оскільки АПАВ ефективні при високих рН.

Тому метою роботи було вивчення можливості використання пірокарбону технічного у складах КСП в якості вуглецьвмісного енергоносія для часткової або повної його заміни дефіцитного вугілля. А також здійснено дослідження природи поверхні пірокарбону, рН дисперсійного середовища та вивчено вплив різних пластифікаторів і стабілізаторів на реологічні властивості КСП на основі пірокарбону технічного.

Методика експерименту

На першому етапі здійснювали дослідження хімічного складу зразків, поверхневих груп, визначали технічні і структурно-сорбційні характеристики пірокарбону як твердої фракції продукту піролізу автошин (в подальшому «пірокарбон технічний»).

Було показано, що зразок відноситься до середньозольних матеріалів, має високий вміст летючих речовин і високу теплотворну здатність. За характеристикою з зольності $A^d=19,5\%$ зразок пірокарбону не задовольняє технологічним параметрам водовугільних суспензій. Для зменшення зольності пірокарбону використовували метод масляної агломерації.

Технічні характеристики пірокарбону з піролізу автошин наведені в табл. 1.

Хімічний склад поверхневих груп пірокарбону визначали методом ІЧ-спектроскопії на приладі «Avatar 370FT-IR, Thermo Nicolet» в діапазоні $4000-400\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Для цього зразки пірокарбону готували у вигляді витяжки в ізо- C_3H_7OH , орто- $C_6H_4(CH_3)_2$ та C_7H_{14} у розрахунку 10% вугілля на всю систему. Втрата маси складала 11,97%, 14,0% і 10,87%, відповідно.

Таблиця 1

Технічні характеристики пірокарбону технічного

Характеристика	Значення	Метод визначення
вологість W^a , %	2,38	ДСТУ EN 14774-1
зольність A^d , %	19,5	ДСТУ EN15403, ISO 1171
леткі речовини V^{daf} , %	18,3	ДСТУ EN15148:2012
вища теплота згоряння на сухий стан Q_c , ккал/кг	6678	ДСТУ ISO 1928, калориметр ІКА С2000
вища теплота згоряння на робочий стан Q_p , ккал/кг	6519	

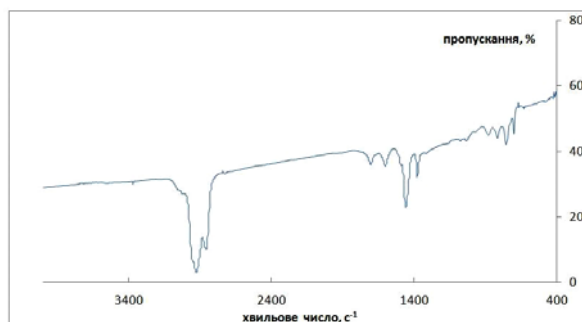


Рис. 1. ІЧ- спектр зразка пірокарбону технічного

Для ідентифікації компонентів виконували порівняння одержаних спектрів із еталонними та стандартними спектрами бази даних приладу (програми EZ Omnic v. 7.0) та спектрами, наведеними в літературних даних [10].

На рис. 1 показано, що спектри зразків вищезгадані практично не відрізняються і мають смуги поглинання, характерні для аліфатичних сполук (2925 см^{-1} , 2856 см^{-1} , 1456 см^{-1} , 1376 см^{-1} , 754 см^{-1}), карбонільних сполук (1703 см^{-1}), аліфатичних сульфідів (1076 см^{-1} , 699 см^{-1}), а також слабо виражені сполуки поглинання ароматичних сполук (1601 см^{-1} , 1032 см^{-1} , 877 см^{-1}).

Структурно-сорбційні характеристики мезопор (2–50 нм) пірокарбону: питома поверхня ($S_{sp}=35,3\text{ м}^2/\text{г}$), питомий об'єм пор ($V_{pore}=0,0365\text{ см}^3/\text{г}$) і ефективний діаметр пор ($d_{pore}=26,8\text{ нм}$) були визначені методом DFT за даними низькотемпературної адсорбції N_2 (77 К) на аналізаторі питомої поверхні Quantachrome Autosorb з наступною обробкою даних програмним забезпеченням Quantachrome Instruments. v. 3.2. Кількість поверхневих функціональних груп: $COOH$ $0,0085\text{ мг-екв/г}$; OH $0,0206\text{ мг-екв/г}$; $>C=O$ $0,00955\text{ мг-екв/г}$ визначено титруванням за Боемом $0,05\text{ М NaOH}$, Na_2CO_3 і $NaHCO_3$ [11], кількість основних груп визначена за [12] і складала $0,053\text{ мг-екв/г}$.

Ефективну в'язкість η зразків вимірювали на приладі Rheotest-2 при $t=20^\circ\text{C}$. Діапазон виміру швидкостей зсуву D обмежувався значеннями $1\text{--}250\text{ с}^{-1}$.

Визначення величини ζ -потенціалу здійснювали на установці і за методикою, яка наведена у роботі [13]. Для досягнення необхідних значень рН використовували $0,1\text{ М}$ розчини $NaOH$ та HCl .

Седиментаційну стійкість St вивчали за часом розшарування проби КСП у мірному циліндрі.

На другому етапі здійснювали дослідження впливу концентрації диспергаторів, стабілізаторів і пластифікаторів на реологічні властивості піро-

карбових суспензій. Для одержання КСП проводили гомогенізацію порошку пірокарбону з дисперсійним середовищем.

Пірокарбон автошин у порівнянні з вугіллям є більш тонкодисперсним. Переважна більшість частинок має субмікронні розміри, тому оптимальним методом його збагачення є масляна агломерація [14]. До основних переваг методу масляної агломерації відносять високу селективність при розділенні частинок менше 100 мкм , що враховує широкий діапазон зольності збагаченого матеріалу.

Спочатку пірокарбон змішували з технічною водою протягом 1 хвилини за допомогою лопатевого змішувача. Після цього додавали рідку фракцію піролізу автошин в кількості 10% до маси вуглецевого залишку і перемішували ще 6 хвилин. В результаті турбулізації пульпи відбувається утворення пірокарбових агрегатів, які ущільнюються в гранули сферичної форми. При цьому зольність концентратів не перевищувала $10\text{--}12\text{ мас.}\%$, що задовольняє технологічним нормам і дозволяє їх використовувати для приготування КСП. Одержаний концентрат з гранулами $2\text{--}3\text{ мм}$ відділяють на ситі з комірками $0,5\text{ мм}$ від води і мінеральних домішок.

Потім виконували мокрий помел у кульовому млині тривалістю $5\text{--}10$ хвилин із додаванням хімічних реагентів. Мокрий помел проводили до частинок розміром $<0,25\text{ мм}$. Одержали КСП із концентрацією $50\text{--}52\%$ твердої фази.

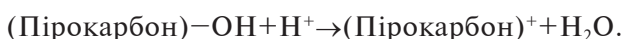
Як хімічні реагенти використовували КМЦ – карбоксиметилцелюлозу Sigma-Aldridge (CAS: 9004-32-4), С-3 – продукт конденсації β -нафталінсульфокислоти і формальдегіду (ТУ 5870-005-58042865-05), гумінові кислоти Sigma-Aldridge (CAS: 1415-93-6), ОП-10 (Код УКТЗЕД 3402 90 10 00). ЛСТНа – натрієві лігносульфонати (ТУ - 2455-002-00281039-00) та НФ – продукт конденсації β -нафталінсульфокислоти і формальдегіду (ТУ 5870-005-58042865-05).

Результати та обговорення

При одержанні висококонцентрованих суспензій типу КСП вирішальним чинником їх застосування є відповідність їх характеристик, зокрема в'язкості та седиментаційної стійкості необхідним експлуатаційним вимогам. Агрегативна та седиментаційна стабільність у системах з субмікронними частинками дисперсної фази пірокарбону значною мірою забезпечується електростатичним відштовхуванням. Для характеристики електростатичних взаємодій використовують електрокінетичний потенціал (ζ -потенціал), який виникає на межі ковзання між адсорбційним та

дифузійним шаром. Електрокінетичні процеси які протікають на границі розділу фаз дисперсна фаза-дисперсійне середовище впливають на контактні взаємодії між складовими дисперсної системи і визначають її стабільність та реологічні властивості [5]. Оскільки площина ковзання може знаходитись на різній відстані від міжфазної поверхні, яка характеризується певними фізико-хімічними властивостями, відповідно від усіх цих факторів залежить значення ζ -потенціалу.

З метою встановлення впливу рН на значення ζ -потенціалу було одержано висококонцентровані суспензії на основі пірокарбону. Характер кривих залежності ζ -потенціалу від рН для зразків без додавання аніоноактивних реагентів є позитивним у діапазоні рН від 2 до 10 (рис. 2, крива 1). Як видно з даних визначення поверхневих груп, у структурі пірокарбону переважають саме основні групи. Тому основний механізм виникнення поверхневого заряду можна описати наступним чином:



Зі зниженням рН зростає позитивний заряд поверхні пірокарбону. У сильнокислому середовищі абсолютні значення ζ -потенціалу досягають 30–40 мВ, що може забезпечити бажану стабільність для субмікронних частинок. На жаль, сильно кисле середовище не відповідає експлуатаційним вимогам до КСП, оскільки неодмінно викличе підвищену корозію паливної апаратури, трубопроводів та ємностей для зберігання рідкого палива. Для регулювання властивостей поверхні до складу КСП на основі пірокарбону слід вводити диспергатори на основі аніоноактивних ПАР. Поверхнево-активний аніон таких сполук адсорбується позитивно зарядженими активними центрами поверхні пірокарбону і ефективно перезаряджає поверхню. За допомогою добавок таких як ПАР та регулювання рН можна досягнути бажаних поверхневих властивостей частинок дисперсної фази.

Як показано на рис. 2, додавання диспергаторів з аніоноактивними формами викликає перезарядку поверхні пірокарбону, тим відчутнішу, чим більше значення рН. Це пов'язано зі зростанням дисоціації аніоноактивних ПАР та збільшенням поверхневої активності аніонів.

Іншою перевагою застосування диспергаторів є формування навколо частинки з адсорбованими ПАР сольватного шару з полярних молекул H_2O . Такий адсорбційно-сольватний шар (рис. 3) має пружність та міцність, запобігає агрегації частинок пірокарбону і може забезпечити бажану

стабільність КВП навіть при недостатній дії іонно-електростатичного чинника стабілізації.

У присутності досить великих та розгалужених молекул ПАР та поліелектролітів додатково спрацьовує і стерична стабілізація, пов'язана з необхідністю додаткової енергії на витиснення структурованих шарів води та поліелектролітів з проміжків між частинками.

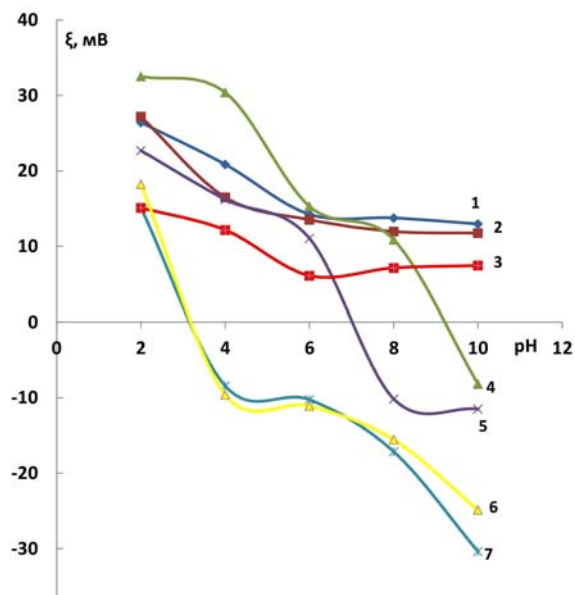


Рис. 2. Залежності ζ -потенціалу КСП на основі пірокарбону піролізу автошин з додаванням різних добавок від рН дисперсійного середовища: 1 – без добавок, 2 – 10% рідкого піролізу, 3 – 1% ОП-10, 4 – 0,1% КМЦ, 5 – 2% ГК (гумінові кислоти), 6 – 0,5% С3; 1% ГК; 0,25% ОП-10, 7 – 2% С3

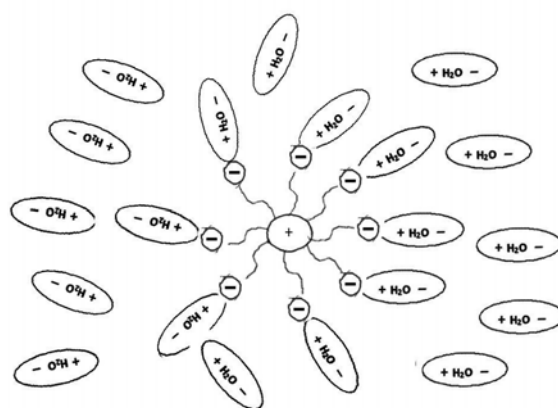


Рис. 3. Перезарядка поверхні частинки пірокарбону та формування адсорбційно-сольватного шару навколо частинки пірокарбону у присутності аніоноактивних диспергаторів

Стабільність суспензій за теорією ДЛФО визначається балансом між силами Ван-дер-Ваальса, які забезпечують притягання частинок, та електростатичним відштовхуванням. Поверхня пірокарбону має гідрофобні властивості (кут змочування $>90^\circ$), тому класична теорія ДЛФО тут не може бути застосована через відчутне переважання сил притягання, через нестабільність змочування поверхні частинок дисперсної фази. Для виправлення цього разом із диспергаторами бажано застосовувати змочувачі гідрофобної поверхні. Ряд випробуваних нами сполук мають як диспергуючі, так і змочуючі властивості.

У початкових експериментах було встановлено, що суспензії з концентрацією пірокарбону $>40\%$ непридатні до використання через сильне загущення. Такі системи не демонструють ознак плинності під дією навантажень. Тому для надання їм властивостей стабільної текучості слід використовувати модифікацію за допомогою хімічних реагентів.

З метою підбору найбільш ефективних пластифікаторів та стабілізаторів КСП було вивчено вплив різних реагентів з концентрацією 0,5–2% мас. на динамічну в'язкість: ЛСТNa, НФ, КМЦ, С3, ОП-10, гумату натрію. Було показано (табл. 2), що КСП має найменшу в'язкість із пластифікаторами ЛСТNa, НФ, С3, яка складає 0,26–0,39 Па·с. Інші системи одержали у вигляді пасти із високими значеннями в'язкості і не використовувалися в подальших дослідженнях.

Таблиця 2
Реологічні властивості КСП на основі пірокарбону при різних концентраціях реологічних добавок (вміст пірокарбону 52%)

Реологічна добавка із різною концентрацією, мас. %	Ефективна в'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, діб
2% С3	0,36	<1
2% ЛСТNa	0,26	<1
2% НФ	0,39	<1
1% гумату натрію	0,39	
2% гумату натрію	0,39	5–7
3% гумату натрію	0,39	
2% С3+0,1% КМЦ	0,39	5–7
1% ОП-10	2,63	25–30
2% гумату+1% ОП10	0,73	25–30

Втім, системи тільки із додаванням пластифікатору не забезпечують седиментаційну стабільність. Відомо, що гумати натрію використовують як пластифікатор для одержання КСП на основі вугілля різного ступеня метаморфізму, а також пірокарбону [15]. Однак в наших систе-

мах із пірокарбонем седиментаційна стійкість із гуматами натрію виявилася недостатньою (5–7 діб). Як видно із табл. 2, зростання концентрації гумату натрію в межах від 1% до 3% не впливає на реологічні властивості КСП (з часткою твердої фази 52%) і може використовуватись як стабілізатор суспензії.

Додавання просто стабілізаторів КМЦ і ОП-10 у кількості 0,1% і 1%, відповідно, без пластифікатору була неефективною у зв'язку з високими значеннями в'язкості КСП. Як видно із табл. 2, гумат натрію у поєднанні з ОП-10 забезпечують достатню стабільність КСП і можуть бути рекомендовані як стабілізатори для одержання композиційного суспензійного палива на основі пірокарбону технічного.

Як показано на рис. 4, криві текучості КСП на основі пірокарбону в присутності різних реагентів мають значний прогин на ділянці $D_r=0-15 \text{ c}^{-1}$, що вказує на те, що всі системи мають псевдопластичний характер текучості. Прогин на даних кривих доводить про утворення структурованої системи, і чим прогин більший, тим більше напруження необхідно прикласти для руйнування такої структури. Найбільш структурованою системою є КСП з 2% С-3 та 0,1% КМЦ.

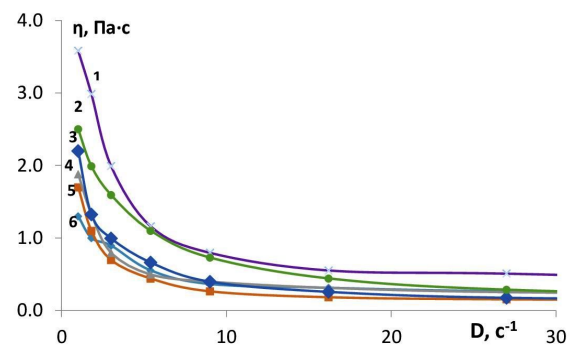


Рис. 4. Криві залежності ефективної в'язкості КСП від швидкості зсуву з різними диспергаторами з концентрацією: 1 – 2% С3, 0,1% КМЦ; 2 – 2% ГК, 1% ОП; 3 – 2% ГК; 4 – 2% НФ; 5 – 2% ЛСТNa; 6 – 2% С3

З рис. 4 видно, що в'язкість КСП падає із ростом напруги зсуву. Для усіх досліджених зразків при досягненні $D_r=15-20 \text{ c}^{-1}$ структура руйнується і при підвищенні ($D_r>20 \text{ c}^{-1}$) набуває ньютонівського характеру текучості. Різниця між ефективністю добавок не дуже помітна, але можна відзначити, що найбільше знижує ефективну в'язкість добавка С3. Тому подальші дослідження були сфокусовані саме на вивченні цього диспергатора.

Для більшості псевдопластичних структур характерною є втрата структурованості під впливом високих швидкостей зсуву та відновлення початкової високої в'язкості при знятті високих навантажень та у стані спокою. Це явище тиксотропії характеризується гістерезисом кривих плинності і є характерним для КСП, дисперсною фазою якого є частинки твердої фази. На рис. 5. наведено криві плинності при поступовому підвищенні та наступному зниженні швидкості зсуву для КСП на основі пірокарбону з різними добавками.

Як видно із даних (рис. 5), псевдопластичний характер плинності спостерігається для добавок на основі сульфованого нафталінформальдегіду (НФ та С3). До псевдопластичного плинності також можна віднести зразок КСП з ЛСТНа. Для зразка з ГК крива наближена до ньютонівської течії, тобто додавання ГК у систему на основі пірокарбону не приводить до помітного структурування системи. Поведінка систем при спаданні швидкості зсуву характеризується майже постійним кутом нахилу реологічної кривої, тобто ньютонівським характером течії.

Реологічні криві для систем з додаванням НФ та С3 задовільно описуються рівнянням Ос-

вальда де Віля:

$$\tau = KD^n$$

де τ – напруження зсуву; K – коефіцієнт структурованості; D – швидкість зсуву; n – індекс плинності ($n < 1$ для псевдопластичних структур).

Для кривих з добавками С3 та НФ $n=0,43$ та $0,68$, відповідно, що характеризує дані КСП як псевдопластичні.

На відміну від систем на основі вугілля з досить швидким відновленням структури при знятті навантаження зсуву, КСП з пірокарбонном відновлюються значно повільніше і лише у стані спокою, або при невеликих D_r ($< 20 \text{ c}^{-1}$).

З практичної точки зору це означає, що КСП з пірокарбонном значно чутливіші до механічних навантажень, ніж системи з вугіллям. На відновлення їх зруйнованої структури потрібно значно більше часу.

На рис. 6 наведено залежності ефективної в'язкості КСП як функція концентрації добавки С3, вибраної, як найбільш ефективна. В'язкість знижується при зростанні концентрації диспергатора С3. Всі криві вказують на псевдопластичний характер течії систем з добавкою С3. Після дося-

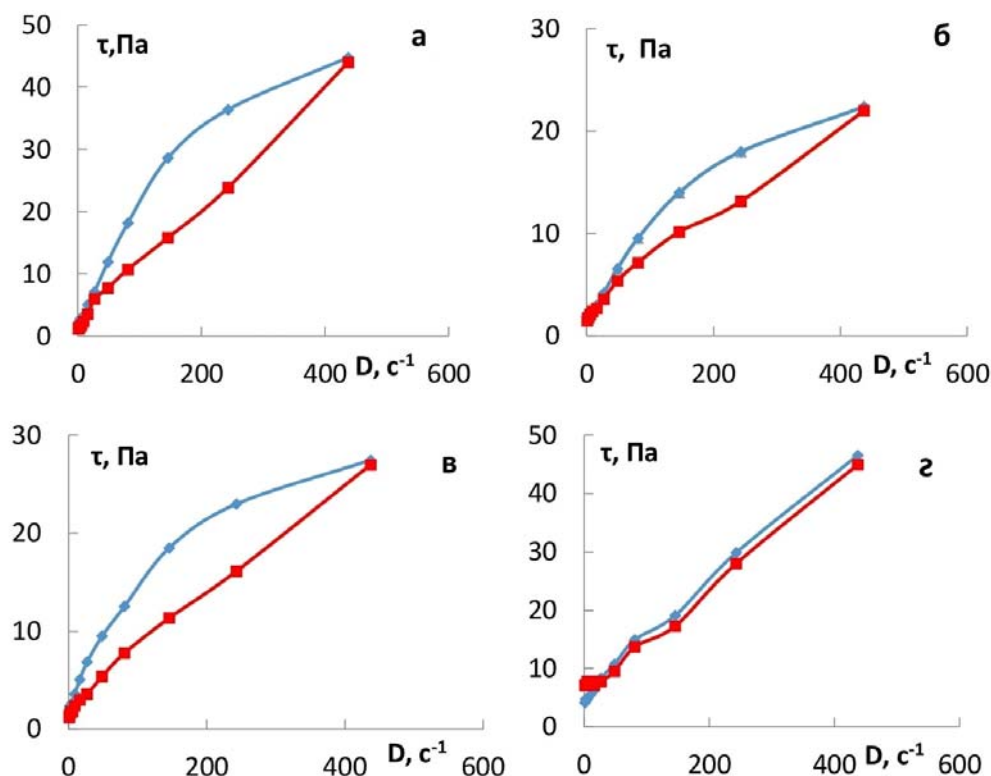


Рис. 5. Криві плинності КСП на основі пірокарбону з різними добавками (синя крива зростання D , червона крива – спадання D) з концентрацією 2 мас.%. а – С3; б – ЛСТНа; в – НФ; г – ГК (гумінова кислота)

гання $D_r \approx 20 \text{ c}^{-1}$ псевдопластичний характер плину змінюється ньютонівським, структура КСП руйнується. Тому при практичному застосуванні КСП на основі пірокарбону слід уникати дії на суспензію занадто високих механічних навантажень (табл. 3).

Як видно з табл. 3, всі наведені системи демонструють псевдопластичний характер плину при помірних навантаженнях та швидке зменшення η при зростанні швидкості зсуву. При $D_r = 9 \text{ c}^{-1}$, яка зазвичай застосовується для порівняння експлуатаційних характеристик водовугільного палива [5], η не перевищує $0,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Це є задовільним показником для рідкого суспензійного палива і має резерви до збільшення концентрації пірокарбону у КСП приблизно до $60 \text{ мас.}\%$.

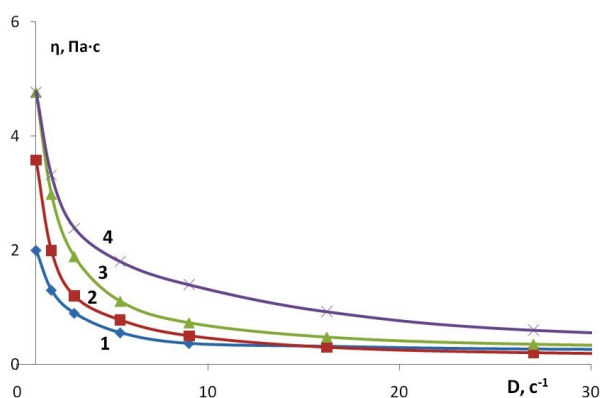


Рис. 6. Криві ефективної в'язкості КСП при різних значеннях швидкості зсуву для різних концентрацій диспергатора С-3: 1 – 2%; 2 – 1%; 3 – 0,5%; 4 – 0,1%. Вміст пірокарбону у суспензії 52%

Висновки

Показана можливість утилізації пірокарбону, одержаного в результаті піролізу відпрацьованих автомобільних шин, у композиційне суспензійне паливо. Оскільки, як було встановлено, системи на основі пірокарбону без добавок не придатні до використання як паливо через загущення, було вивчено вплив добавок стабілізаторів, пластифікаторів та диспергаторів на фізико-хімічні властивості КСП. Як добавки застосовували карбоксиметилцелюлозу, лігносульфонат Na, НФ, ОП-10, С-3 (продукти конденсації β -нафталінсульфокислоти і формальдегіду), гумінові кислоти. Встановлено, що поверхня немодифікованого пірокарбону має позитивний заряд поверхні в діапазоні рН 2–10. Додавання реагентів викликає зміну поверхневого заряду пірокарбону та перезарядку поверхні. Показано, що найкращі результати при застосуванні у складах КСП має добавка С-3 з концентрацією $2 \text{ мас.}\%$. Ефективна в'язкість одержаних суспензій при швидкості зсуву 9 c^{-1} не перевищує $0,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Це дозволяє використовувати одержані КСП як рідке суспензійне паливо з концентрацією твердої фази до $60 \text{ мас.}\%$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Waste tyre pyrolysis – a review* / Martinez J.D., Puy N., Murillo R., Garcia T., Navarro M.V., Mastral M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2013. – Vol.23. – P.179-213.
2. *Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – a review* / Arabiourrutia M., Lopez G., Artetxe M., Alvarez J., Bilbao J., Olazar M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2020. – Vol.129. – Art. No. 109932.

Таблиця 3

Ефективна в'язкість КСП на основі пірокарбону, одержаного при додаванні реологічних добавок із різною концентрацією при різних швидкостях зсуву (вміст пірокарбону 52%)

Швидкість зсуву, $D_r, \text{ c}^{-1}$	Ефективна в'язкість (η) при додаванні різних реологічних добавок, Па·с					
	концентрація реологічної добавки, мас.%					
	2% С-3	2% ЛСТNa	2% НФ	2% С3; 0,1% КМЦ	2% ГК	2% ГК; 1% ОП
1	1,194	1,791	1,791	3,582	2,388	2,388
1,8	0,829	1,161	1,327	2,985	1,327	1,990
3	0,896	0,697	0,796	1,990	0,995	1,592
5,4	0,553	0,442	0,498	1,161	0,663	1,106
9	0,365	0,265	0,398	0,796	0,398	0,730
16,2	0,313	0,184	0,313	0,553	0,258	0,442
27	0,265	0,155	0,254	0,509	0,177	0,287
48,6	0,246	0,135	0,221	0,405	0,147	0,184
81	0,225	0,118	0,155	0,369	0,125	0,170
145,8	0,197	0,106	0,127	0,246	0,102	0,139
243	0,150	0,068	0,095	0,177	0,088	0,111
437,4	0,102	0,051	0,063	0,138	0,056	0,074

3. *Justification* of the possibility of car tires recycling as part of coal-water composites / Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Purin M.V., Zenkov A.V., Gvozdyakov D.V., Larionov K.B. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – Vol.9. – Art. No. 104741.

4. *Study* on coal water slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application / Li D., Liu J., Wang S., Cheng J. // *Appl. Energy.* – 2020. – Vol.268. – Art. No. 114976.

5. *Utilization* of industrial wastewater in production of coal-water fuel / Makarov A.S., Boruk S.D., Egurnov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. // *J. Water Chem. Technol.* – 2014. – Vol.36. – P.180-183.

6. *Catalysis* with carbon nanoparticles / Testa C., Zammataro A., Pappalardo A., Trusso S.G. // *RSC Adv.* – 2019. – Vol.9. – P.27659-27664.

7. *Zammataro A., Sfrazzetto Trusso G.* Carbon dots as catalysts: a new class of nanozymes // *Curr. Organocatalysis.* – 2020. – Vol.7. – P.3-6.

8. *Effects* of metal ions inorganic wastewater on coal water slurry and dispersant properties / Liu J., Wang S., Li N., Wang Y., Li D., Cen K. // *Energy Fuels.* – 2019. – Vol.33. – P.7110-7117.

9. *Synthesis* of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation / Zhang W.B., Luo J., Huang Y., Zhang C., Du L., Guo J. // *Fuel.* – 2020. – Vol.262. – Art. No. 116576.

10. *A study* on the FTIR spectra of pre- and post-explosion coal dust to evaluate the effect of functional groups on dust explosion / Lin S., Liu Z., Zhao E., Qian J., Li X., Zhang Q., Ali M. // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2019. – Vol.130. – P.48-56.

11. *Standardization* of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant / Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R., Abdalla Y.O., Andreas H.A. // *Carbon.* – 2010. – Vol.48. – P.3313-3322.

12. *Диференціація* груп кислотного характеру на поверхні вуглецевих матеріалів різної природи / Головко Л.В., Мельничук О.В., Молодий Д.В., Лисуха Т.В. // *Катализ и нефтехимия.* – 2012 – № 20. – С.118-124.

13. *Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R.* pH regulation as a method of intensification soil electroremediation // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2007. – Vol.306. – P.171-179.

14. *Modification* of waste tire pyrolytic oil as base fluid for synthetic lube oil blending and production: waste tire utilization approach / Okoro E.E., Erivona N.O., Sanni S.E., Orodu K.B., Igwilo K.C. // *J. Mater. Cycles Waste Manage.* – 2020. – Vol.22. – No. 4. – P.1258-1269.

15. *Pawlik M., Laskowski J.S., Liu H.* Effect of humic acids and coal surface properties on rheology of coal-water slurries // *Coal Prep.* – 1997. – Vol.18. – P.129-149.

PROPERTIES OF COMPOSITE FUEL BASED ON PYROCARBON, A PRODUCT OF TIRE PYROLYSIS

A.S. Makarov ^{a, *}, O.V. Shkutkova ^{a, *}, R.E. Klishchenko ^a, L.L. Lysenko ^a, I.M. Kosygina ^a, V.V. Zinin ^{b, c}, O.A. Konoval ^a

^a A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b LLC «Liquid carbo», Kyiv, Ukraine

^c Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: elenaskutkova1@gmail.com

The possibility of utilizing technical pyrocarbon, produced by the pyrolysis of used automobile tires, in a composite suspension fuel is demonstrated. It has been found that pyrocarbon-based systems without additives are not suitable for use as fuel due to thickening and hydrophobic properties. To improve the properties of the composite suspension fuels, the influence of stabilizer, plasticizer, and dispersant additives on the rheological properties of the composite suspension fuel was investigated. Carboxymethyl cellulose, sodium lignosulfonate, NF, C-3 (a condensation product of β -naphthalene sulfonic acid and formaldehyde), and humic acids were used as additives. It was determined that the surface of unmodified pyrocarbon has a positive surface charge in the pH range of 2–10. Addition of reagents induces a change in the surface charge of pyrocarbon and surface recharging. It is shown that the best results in composite suspension fuel compositions are achieved with the addition of C-3 at a concentration of 2 wt.%. The effective viscosity of the obtained suspensions at a shear rate of 9 s^{-1} does not exceed 0.8 Pa·s. This allows the use of the obtained systems with additives as liquid suspension fuels.

Keywords: effective viscosity; composite fuel; pyrocarbon; tire pyrolysis; surface-active substances; surface charge; sedimentation stability; suspension.

REFERENCES

1. Martinez JD, Puy N, Murillo R, Garcia T, Navarro MV, Mastral M. Waste tyre pyrolysis – a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013; 23: 179-213. doi: 10.1016/j.rser.2013.02.038.

2. Arabiourrutia M, Lopez G, Artetxe M, Alvarez J, Bilbao J, Olazar M. Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2020; 129: 109932. doi: 10.1016/j.rser.2020.109932.

3. Kuznetsov GV, Syrodoy SV, Purin MV, Zenkov AV, Gvozdyakov DV, Larionov KB. Justification of the possibility of car tires recycling as part of coal-water composites. *J Environ Chem Eng.* 2021; 9: 104741. doi: 10.1016/j.jece.2020.104741.

4. Li D, Liu J, Wang S, Cheng J. Study on coal water slurries prepared from coal chemical wastewater and their industrial application. *Appl Energy.* 2020; 268: 114976. doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114976.

5. Makarov AS, Boruk SD, Egurnov AI, Dimitryuk TN, Klishchenko RE. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J Water Chem Technol.* 2014; 36: 180-183. doi: 10.3103/S1063455X14040055.

6. Testa C, Zammataro A, Pappalardo A, Trusso Sfrazzetto G. Catalysis with carbon nanoparticles. *RSC Adv.* 2019; 9: 27659-27664. doi: 10.1039/c9ra05689k.

Надійшла до редакції 29.12.2023

7. Zammataro A, Sfrassetto Trusso G. Carbon dots as catalysts: a new class of nanozymes. *Curr Organocatalysis*. 2020; 7: 3-6. doi: 10.2174/2213337206666190702165008.

8. Liu J, Wang S, Li N, Wang Y, Li D, Cen K. Effects of metal ions in organic wastewater on coal water slurry and dispersant properties. *Energy Fuels*. 2019; 33: 7110-7117. doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01146.

9. Zhang W, Luo J, Huang Y, Zhang C, Du L, Guo J., et al. Synthesis of a novel dispersant with topological structure by using humic acid as raw material and its application in coal water slurry preparation. *Fuel*. 2020; 262: 116576. doi: 10.1016/j.fuel.2019.116576.

10. Lin S, Liu Z, Zhao E, Qian J, Li X, Zhang Q, et al. A study on the FTIR spectra of pre- and post-explosion coal dust to evaluate the effect of functional groups on dust explosion. *Process Saf Environ Prot*. 2019; 130: 48-56. doi: 10.1016/j.psep.2019.07.018.

11. Oickle AM, Goertzen SL, Hopper KR, Abdalla YO, Andreas HA. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*. 2010; 48: 3313-3322. doi: 10.1016/j.carbon.2010.05.004.

12. Holovko LV, Melnychuk OV, Molodyi DV, Lysukho TV. Dyferentsiatsiia grup kyslotnogo kharakteru na poverkhni vugletsevykh materialiv riznoyi pryrody [Differentiation of acidic groups on the surface of carbon materials of different nature]. *Katalyz i Neftekhymia*. 2012; (20): 118-124. (in Ukrainian).

13. Mishchuk N, Kornilovich B, Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids Surf A*. 2007; 306: 171-179. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.014.

14. Okoro EE, Erivona NO, Sanni SE, Orodu KB, Igwilo KC. Modification of waste tire pyrolytic oil as base fluid for synthetic lube oil blending and production: waste tire utilization approach. *J Mater Cycles Waste Manage*. 2020; 22: 1258-1269. doi: 10.1007/s10163-020-01018.

15. Pawlik M, Laskowski JS, Liu H. Effect of humic acids and coal surface properties on rheology of coal-water slurries. *Coal Prep*. 1997; 18: 129-149. doi: 10.1080/07349349708905143.