

УДК 544.77:622.33+622.693

Шкуткова О.В., к.х.н., н.с.; Макаров А.С., д.т.н., зав. відділу;
Кліщенко Р.Є., к.х.н., ст.н.с.

ВПЛИВ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ НА РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ СУПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ ПІРОКАРБОНУ

*Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського НАН України, бульвар
Академіка Вернадського, 42, Київ, elenaskutkova1@gmail.com*

Досліджено можливість утилізації технічного пірокарбону, одержаного в результаті піролізу відпрацьованих автомобільних шин, у композиційне суспензійне паливо. Визначено, що поверхня немодифікованого пірокарбону має позитивний заряд поверхні у діапазоні рН 2-10. Додавання гумінової кислоти викликає зміну поверхневого заряду пірокарбону та перезарядку поверхні. Досліджено вплив добавок стабілізаторів на реологічні властивості композиційної суспензії на основі пірокарбону. Як стабілізатори застосовували карбоксиметилцелюлозу, ОП-10 та гумінові кислоти. Показано, що композиційне суспензійне паливо на основі пірокарбону має синергійний ефект добавки ОП-10 із гуматом натрію для зниження ефективної в'язкості та плинності суспензій. Запропоновано композиційне суспензійне паливо у складі [0,5% С3+0,25% ОП+3% ГК] при концентрації твердої фази 51,7%. Ефективна в'язкість одержаних суспензій не перевищує 0,9 Па·с, седиментаційна стійкість складає 28-30 діб. Це дозволяє рекомендувати одержані суспензії як рідке суспензійне паливо для рідкопаливних агрегатів.

Ключові слова: ефективна в'язкість; композиційне паливо; пірокарбон; піроліз автошин; гумінові кислоти; дзета потенціал; седиментаційна стійкість; суспензія.

Вступ

У зв'язку з постійним зростанням вимог щодо захисту довкілля, виникає гостра необхідність в утилізації різних видів відходів та їх подальшого використання як вторси - ровини. Об'єми накопичення відпрацьованих автошин в світі сягає значних масштабів. До їх складу входять різні добавки: барвники, пластифікатори, антиокислювачі, які виділяються при розкладанні в ґрунт і ґрунтові води у вигляді сполук дифеніламіну, фенантрени, дибутилфталату та є дуже небезпечними для здоров'я людини, тваринного і рослинного світу [1].

Одночасно з цим, відпрацьована шина - це цінна вторсировина, яка містить 65-70% гуми, 15-25% технічного вуглецю, 10-15% металу [2]. Найбільш екологічним способом переробки автошин є піроліз, при якому розкладання відбувається при температурі 450-600°C без доступу повітря. Такий спосіб утилізації автошин та полімерних матеріалів дозволяє зменшити викиди в атмосферу токсичних оксидів сірки, азоту та вуглецю. В процесі піролізу утворюються напівпродукти: газ, рідка фракція, вуглецевий твердий

залишок, металокорд. Подальше використання продуктів піролізу автошин в різних галузях промисловості має велике значення щодо зниження токсичного навантаження на довкілля.

Одним з перспективних видів альтернативного палива з невисокою вартістю та відповідністю підвищеним екологічним вимогам є композиційне суспензійне паливо (КСП). Воно базується на основі висококонцентрованих суспензій, де дисперсною фазою слугує вугілля різного ступеня метаморфізму, а також відходи вуглезбагачення, як дисперсійне середовище виступає вода або стічні органомісні води різних підприємств [3]: харчових, спиртопереробних, фармацевтичних, целюлозно-паперових комбінатів, переробки нафти [4], рідкі полімерні відходи [5]. Для регулювання реологічних властивостей КСП використовують різноманітні пластифікатори та стабілізатори.

Найбільший інтерес для одержання КСП як вуглецевмісного енергоносія є тверда фракція продукту піролізу автошин - пірокарбон. Однак більшість з існуючих

методів піролізу автошин не дають високоякісного технічного вуглецю. Пірокарбон характеризується високою питомою поверхнею, середньою зольністю, не стабільними параметрами, однак може бути більш економічно вигідним твердим енергоносієм для приготування композиційних суспензій (КС), ніж дефіцитне кам'яне вугілля.

Метою роботи було вивчення можливості використання вуглецевмісного пірокарбону автошин для одержання КСП, а також вивчення впливу різних ПАР (поверхнево активні речовини) на реологічні властивості КС на основі пірокарбону для забезпечення нормованих техніко-експлуатаційних показників.

Експериментальна частина

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

Технічні характеристики пірокарбону з піролізу автошин представлені в таблиці.

Показано, що зразок відноситься до середньозольних матеріалів, має високий вміст летючих речовин і високу теплотворну здатність.

Характерною особливістю пірокарбону є те, що він практично не змочується водою, натомість здатний поглинати нафту і нафтопродукти. Встановлено, що чим легший фракційний склад нафтопродукту, тим краще він поглинається пірокарбоном [6]. Завдяки цьому пірокарбон можна використовувати в якості сорбента для ліквідації розливів нафти на поверхні водойм. Переважна більшість частинок пірокарбону має гідрофобну поверхню, тому попередню обробку рідкими продуктами піролізу автошин (РПП), характеристику яких приведено в [7]. Для модифікування поверхні пірокарбону використовували фракцію частинок 0-200 мкм. Спочатку пірокарбон змішували з технічною водою протягом 1 хвилини за допомогою лопатевого змішувача з частотою обертання 2000-3000 об/хв. 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 пірокарбонних агломератів, які ущільнюються в гранули пірокарбону. Одержали пірокарбон наступного складу: 66% дисперсний пірокарбон, 24% вода, 10 % РПП. Для виготовлення КСП проводили гомогенізацію попередньо обробленого пірокарбону із додаванням водних розчинів хімічних реагентів протягом 30-60 с. Одержали КСП із концентрацією 48-52% твердої фази.

Структурно-сорбційні характеристики мезопор (2-50 нм) пірокарбону: питома поверхня ($S_{sp}=35,3 \text{ м}^2/\text{г}$), питомий об'єм пор ($V_{\text{pore}}=0,0365 \text{ см}^3/\text{г}$) і ефективний діаметр пор ($d_{\text{pore}}=26,8 \text{ нм}$) 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 мг-екв/г; OH - 0,0206 мг-екв/г; $>\text{C}=\text{O}$ - 0,00955 мг-екв/г) визначено титруванням за Боемом 0,05М NaOH , Na_2CO_3 і NaHCO_3 [8], кількість основних груп визначена за [9] і складала 0,053 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 – 450 с^{-1} .

Визначення величини ξ – потенціалу про- водили на установці і за методикою, яка наведена у [10]. Для досягнення необхідних значень рН використовували 0,1 М розчини NaOH та HCl .

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

На другому етапі проводили дослідження впливу концентрації стабілізаторів на реологічні та електрокінетичні властивості пірокарбонних суспензій. Для одержання КСП проводили гомогенізацію пірокарбону, попередньо обробленого РПП із дисперсійним середовищем.

Як хімічні реагенти використовували КМЦ – карбоксиметилцелюлозу Sigma-Aldridge (CAS: 9004-32-4), С-3 – продукт поліконден- сації β -нафталінсульфокислоти і формаль- дегіду (ТУ 5870-005-58042865-05), гумінові кислоти (ГК) Sigma-Aldridge (CAS:

1415-93-6), ОП-10 (Код УКТЗЕД 3402 90 10 00).

Результати та їх обговорення

Були визначені технічні характеристики пірокарбону і представлені в таблиці. Аналіз пірокарбону виявив, що зразок відноситься до середньозольних матеріалів з високою питомою поверхнею 35,3 м²/г (у порівнянні з неактивованим вугіллям), високим вмістом летючих речовин і високою теплотворною здатністю.

В'язкість і текучість композиційних рідких палив, поряд з гранулометричним складом, седиментаційною стабільністю і дисперсністю твердої фази, є важливим фактором, що визначає технологію їх транспортування, зберігання, запалювання і спалювання.

Виділені фактори оцінюються при аналізі реологічних характеристик даних паливних композицій.

Перевагою застосування диспергаторів є формування навколо частинки з адсорбованими ПАР сольватного шару з полярних молекул Н₂О. Такий адсорбційно-сольватний шар має пружність та міцність і також запобігає агрегації частинок пірокарбону і може забезпечити бажану стабільність КСП навіть при недостатній дії

іонно-електростатичного чинника стабілізації.

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

Досліджувані нами системи мають низьку концентрацію твердої фази 48-52%. Утворення коагуляційних структур у розбавлених суспензіях зумовлене взаємодією частинок, які знаходяться одне від одного на далекій відстані. Фіксація частинок твердої фази виникає в результаті адитивності дії Ван-дер-Ваальсових сил, які переважають на дуже малих і дуже великих відстанях та при наявності сил відштовхування, які діють на проміжних відстанях і утворюють стійкий енергетичний бар'єр. Але класична теорія ДЛФО у концентрованих системах не спрацьовує. Для стабілізації систем разом із диспергаторами бажано застосовувати змочувачі гідрофобної поверхні та стабілізатори. Ряд випробуваних нами сполук мають як диспергуючі, стабілізуючі та змочуючі властивості.

Таблиця. Технічні характеристики продукту піролізу автошин – пірокарбону

Об'єкт дослідження	Компонент	Вміст компонента, мас. %	Метод визначення
Пірокарбон технічний	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
	Нища теплота згоряння на сухий стан, Q _c ккал/кг	6490	ДСТУ ISO 1928, калориметр ІКА С2000
	Нища теплота згоряння на робочий стан, Q _p ккал/кг	6322	

Як нами було встановлено, що системи на основі пірокарбону без добавок не придатні як паливо через загущення. Було вивчено вплив добавок стабілізаторів, пластифікаторів та диспергаторів на фізико-хімічні властивості КСП [11]. Було показано, що КСП мають найменшу в'язкість із пластифікаторами ЛСТНа, НФ, СЗ яка складає 0,26-0,39 Па·с. В наших дослідженнях КСП на

основі пірокарбону при додаванні різних концентрацій диспергатора 0,5-2% СЗ було виявлено, що для розрідження системи недостатньо додавати 1% диспергатора, як для водовугільних суспензій. Згідно з нашими експериментальними даними для досягнення концентрації суспензії із пірокарбоном 58–60 % оптимальною концентрацією добавки СЗ була 2-2,5%. Але системи тільки із

додаванням диспергатора не дають достатньої седиментаційної стабільності і розшаровуються протягом 1 доби. Тому для агрегативної стійкості суспензій необхідно додатково використовувати стабілізатори.

Відомо, що гумати натрію є природними ПАР та при додаванні до КСП проявляють універсальні властивості. Одночасно їх використовують як розріджувачі, стабілізатори та інгібітори корозії КС [12]. Ефективну дію гумінових добавок, в першу чергу, визначають їх фізико-хімічні властивості, а по - друге, особливість їх будови. Основою гумінових добавок є гумінові кислоти – суміш ароматичних високомолекулярних кислот, які відрізняються по масі, структурна одиниця яких складається із ароматичного ядра, яке включає бокові ланцюги з різними функціональними групами в ядрах і бокових ланцюгах.

З метою дослідження стабільності суспензій на основі пірокарбону використовували добавки водорозчинних полімерів і ПАР, такі як гумінові кислоти, ОП-10 і КМЦ. Криві залежності в'язкості від швидкості зсуву мають вигляд, характерний для псевдопластичної рідини неньютонівського типу [11], що пов'язано із руйнуванням контактів між частинками в структурі.

Реологічні властивості суспензій на основі пірокарбону із додаванням добавок стабілізаторів КМЦ, ОП-10 та гумінових кислот (ГК) представлені на рис.1.

На рис.1 (Крива 4, 5) показано, що додавання гуматів приводить до більш низьких значень в'язкості системи КСП у порівнянні із стабілізаторами КМЦ і ОП-10. Було визначено, що додавання КМЦ без диспергатора С3 призводить до значного загущення суспензій ($\eta_{ef} > 2 \text{ Па}\cdot\text{с}$). На кривій 2 спостерігається значний прогин і перехід від ньютонівської течії до псевдопластичної при менших швидкостях зсуву ($D_r = 70 \text{ с}^{-1}$), тоді як руйнування суспензій (крива 1, 3, 4, 6) відбувається при більших швидкостях зсуву ($D_r = 200 \text{ с}^{-1}$). Ці системи виявляють більшу стійкість до напружень.

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 характернізується гістерезисом кривих плинності та є характерним для КСП, дисперсною фазою якого є частинки твердої фази.

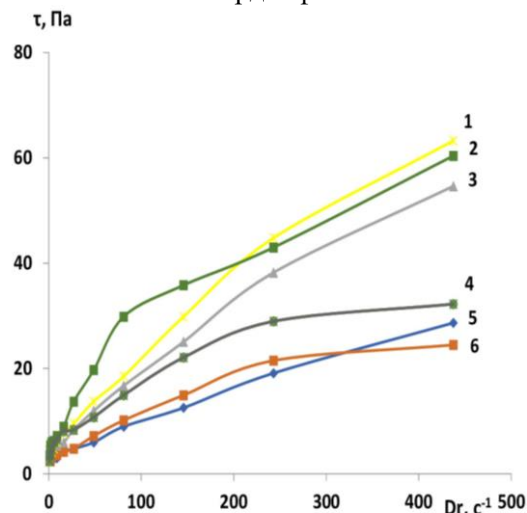


Рис. 1. Криві плинності КСП на основі пірокарбону із різними добавками: 1 - 1% ОП; 3% ГК, 2 - 1%С3;0,1% КМЦ, 3- 0,5%С3; 3% ГК, 4 - 0,5%С3; 0,25 % ОП; 3% ГК, 5 - 1% ГК, 6- 3% ГК.

У попередніх дослідженнях [11] було показано, що псевдопластичний характер плинності спостерігається для добавок на основі сульфованого нафталінформальдегіду НФ, С3 та ЛСТНа. Для зразка з ГК крива наближена до ньютонівської течії, тобто додавання 1-2% ГК в систему на основі пірокарбону не призводить до помітного структурування на відміну від суспензій на основі вугілля [12] та проявляє низькі тиксотропні властивості.

На рис. 1, показано, що вміст ГК у складі КСП в кількості 1% (Крива 4) система набуває ньютонівського характеру течії. Підвищення концентрації гумату натрію до 3% (Крива 5) змінює характер течії на псевдопластичний, що вказує на руйнування суспензії при $D_r = 250 \text{ с}^{-1}$.

Як показали дослідження седиментаційної стійкості КС із гуматами натрію (3-5 діб) не ефективно використовувати ГК самостійно у системах на основі пірокарбону, але в поєднанні з неіоногенним ПАР ОП-10 системи дають оптимальні значення ефективної в'язкості і покращують плинність суспензій, а також надають седиментаційної стійкості більше 20 діб (Рис.1, крива 4). Хоча добавка КМЦ має найбільшу можливість до структурування у

досліджуваних системах, але і найвищі значення в'язкості, тому не використовувалися в подальших дослідженнях.

Формування структури КСП на основі дисперсного та рідкого піролізу в присутності гуматів натрію

Вплив гумату натрію на реологічні властивості суспензій на основі пірокарбону вивчали для КС складу [0,5% С3+0,25% ОП] при різних концентраціях гумату натрію. Одержали КС складу [0,5% С3+0,25% ОП+ N%ГК] при концентрації твердої фази 51,7 %. Показано, що без добавки ГК значення в'язкості було $\eta_{\text{ef}} = 1,2 - 1,3$ Па·с. При додаванні 1%мас. ГК ефективна в'язкість не змінювалась ($\eta_{\text{ef}} = 1,2 - 1,3$ Па·с), а при збільшенні концентрації гуматів до 2%мас. значення в'язкості зменшувалось до $\eta_{\text{ef}} = 1,0 - 0,93$ Па·с. Із подальшим збільшенням концентрації до 3% ГК значення ефективної в'язкості знизилось до $\eta_{\text{ef}} = 0,9 - 0,86$ Па·с.

Побудували криві плинності КС (Рис.2) на основі пірокарбону наступного складу [0,5% С3+0,25% ОП] при додаванні різної концентрації гумінових кислот (ГК): 1% -3% (мас.).

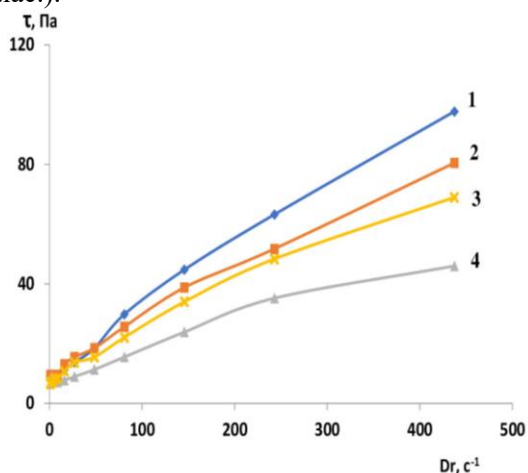


Рис. 2. Криві плинності КСП на основі пірокарбону складу [0,5% С3+0,25% ОП] при додаванні різної концентрації гумінових кислот (ГК): 1- без ГК, 2- 1% ГК, 3- 2% ГК, 4- 3% ГК.

Криві плинності демонструють наскільки ефективно додавання гуматів впливає на текучість суспензій на основі пірокарбону і як результат спостерігається зниження в'язкості, наведеної вище, із збільшенням масової концентрації від 1% до 3% ГК. Седиментаційна стійкість таких КСП складає 28-30 діб.

Розріджуючий ефект добавок гумінових кислот досягається за рахунок переходу гумінових кислот у водорозчинний стан, де вони у максимальній степені гідрофілізують поверхню вуглецевих частинок. Вивчено вплив добавок гуматів на стійкість водовугільних суспензій у роботі [12]. Показано, чим вища концентрація гуматів, тим більш стабільна система. При концентрації гуматів 10 кг/м³ суспензія практично не розшаровується на дві фази і залишається стабільною 5 діб. Автори пояснюють це формуванням щільних адсорбційних шарів гуматів при високій їх концентрації на частинках вугілля. Частинки при перемішуванні займають найвигідніші положення, що характеризується мінімальною міжфазною енергією, що надає їм більшу стійкість.

Для систем на основі пірокарбону додавання ГК при концентрації 10кг/м³ [12] виявилась недостатньою на відміну від водовугільних суспензій. Запропоновано КСП у складі [0,5% С3+0,25% ОП+3%ГК] при концентрації твердої фази 51,7%, який забезпечує технологічні параметри з нормованими значеннями.

На основі проведених досліджень взаємодії гуматів натрію із частинками вугілля у складі водовугільних суспензій, проведених Іщенко [12], а також реологічних та електрокінетичних досліджень на пірокарбоні, які представлені в даній роботі, було сформовано уявлення про формування структури КСП на основі дисперсного та рідкого піролізу в присутності гуматів натрію.

При змішуванні дисперсного пірокарбону (ДП) з рідкою фракцією продукту піролізу автошин (РПП) відбувається часткова адсорбція РПП на частинках пірокарбону. В зв'язку з цим при вводі в пірокарбонуву дисперсну систему гумату натрію адсорбція його на поверхні пірокарбону відбувається на вільних центрах після сорбції РПП. Це ускладнює процеси сорбції гумату натрію на вже модифікованому пірокарбоні. Як наслідок, адсорбція гуматів на поверхні пірокарбону відбувається неповно і стабілізація дисперсної фази гуматом натрію проходить частково. При неповній стабілізації дисперсної системи подвійний електричний шар і сольватна оболонка елементів структури системи частинок руйнується тільки частково.

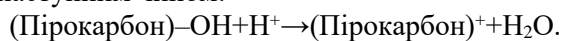
Відбувається злипання частинок в певних місцях, на участках поверхні, які не мають фактору стійкості після стабілізації. Утворюється просторова сітка, в петлях якої зберігається дисперсійне середовище. Виникає прошарок рідини між частинками, хоча і зменшує міцність структури, але надає їй деяку пластичність [13].

В свою чергу, найбільш дрібні частинки пірокарбону стабілізуються майже повністю. Це можна пояснити наявністю більш щільних адсорбційних шарів гуматів на дрібних частинках пірокарбону, що обумовлюють їх протистояння агрегації. Частинки ніби рухаються одна відносно іншої і займають найбільш вигідне положення навколо крупних частинок, які зчепились в агломерати і характеризуються мінімальною потенційною енергією.

Електрокінетичні дослідження КСП на основі пірокарбону

З метою встановлення впливу рН на значення ζ - потенціалу було отримано висококонцентровані суспензії на основі пірокарбону. Визначено, що поверхня немодифікованого пірокарбону має позитивний заряд поверхні у діапазоні рН 2-10 (Рис.3, крива 1). Додавання диспергаторів на основі аніоноактивних ПАВ викликає зміну поверхневого заряду пірокарбону та перезарядку поверхні. Дані з потенціометричного титрування поверхневих груп пірокарбону показали, що у структурі пірокарбону переважають саме основні групи.

Тому основний механізм виникнення поверхневого заряду можна описати наступним чином:



Ці дані узгоджуються із електро-кінетичними дослідженнями пірокарбону та КСП на його основі. Поверхня пірокарбону, модифікованого РПП не перезаряджає поверхню, залишаючись позитивним в усьому інтервалі рН (Крива 2), тоді як додавання гумінових кислот при рН=7 приводить до зміни поверхневого заряду на від'ємний до величини -11,5 мВ (Крива 4). Ці дані корелюють із даними рН вихідних розчинів гуматів (ГК), які додавали в систему: 1% ГК - рН=6,9; 2% ГК - рН=7,4; 3% гумату - рН=7,95 (ізоелектрична точка для гумату натрію знаходить в межах рН=6,8-7,5).

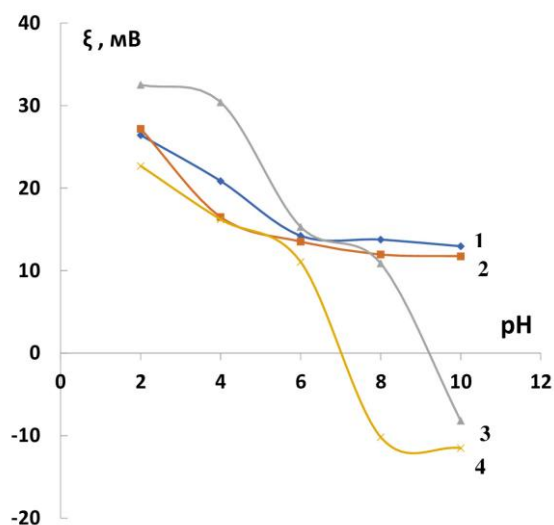


Рис. 3. Залежності ζ - потенціалу КСП на основі пірокарбону піролізу шин з додаванням різних добавок від рН дисперсійного середовища: 1- без добавок, 2- 10% рідкого продукту піролізу, 3- 0,1% КМЦ, 4- 2% ГК (гумінові кислоти).

Додавання стабілізаторів КМЦ у кількості 0,1% (Крива 3) хоча і приводить до зміни поверхневого заряду пірокарбону і структуризації, однак показує високі значення ефективної в'язкості КСП, які не відповідають нормативним.

Вплив гумінових кислот на ζ - потенціал пірокарбону дуже добре корелює із результатами, які одержали в присутності ГК для інших сильно гідрофобних мінералів, наприклад, графіту [14].

Висновки

В'язкість і текучість композиційних рідких палив, поряд з седиментаційною стабільністю і дисперсністю твердої фази, є важливим фактором, що визначає технологію їх транспортування, зберігання, запалювання і спалювання. На основі реологічних та електрокінетичних досліджень було показано ефективність впливу гуматів натрію у складах КСП. Виявили синергійний ефект добавки ОП-10 та гуматів натрію на ефективну в'язкість та плинність суспензій на основі пірокарбону. Запропоновано КСП у складі [0,5% СЗ+0,25% ОП+3%ГК] при концентрації твердої фази 51,7%. Ефективна в'язкість одержаних суспензій не перевищує 0,9 Па·с, седиментаційна стійкість складає 28-30 діб. Це дозволяє рекомендувати одержані КСП в якості рідкого суспензійного палива для спалювання у рідкопаливних котлах.

Список використаних джерел

1. IEA (2019), "World Energy Outlook 2019", IEA, Paris. Available at: <https://www.iea.org/reports/worldenergy-outlook-2019> (accessed 20.05.2020).
2. Martínez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral M. Waste tire pyrolysis – A review. *Rene wable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23, 179-211. Doi: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
3. Makarov A.S., Boruk S.D., Egunov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem Technol.* 2014, 36, 180–183. Doi: 10.3103/S1063455X14040055.
4. Патент на винахід № 113871. Рідке паливо Макаров А.С., Борук С.Д., Єгурнов О.І., Тевтуль Я.Ю., Коренчук О.В., Соколик В.М., Запотічна Н.М., Лобанов О.Ю. Опубліковано бюлетень № 6 від 27.03.2017 р.
5. Патент на винахід №114935. Водовугільне паливо. Кравченко О.В., Гоман В.О., Сімбірський О.В., Момот В.І. Опубліковано бюлетень № 21 від 10.11.2017 р.
6. Гринишин С.О., Знак З.О., Гринишин К.О., Скорохода В.Й. Використання пірокарбону, одержаного в процесі піролізу гумових відходів, для сорбції нафти та нафтопродуктів. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування.* 2023, 6, 1, 27–31. Doi: 10.23939/ctas2023.01.027.
7. Коновал О.А., Макаров А.С., Дмитрюк Т.М. Вплив продукту піролізу відходів полімерів на реологічні властивості високов'язкої нафти. *Каталіз та нафтохімія*, 2019, 28, 50–54. Doi: 10.15407/kataliz2019.28.050.
8. Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R., Abdalla Y.O., Andreas H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon*. 2010, 48 (4), 3313–3322. Doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
9. Головка Л.В., Мельничук О.В., Молодий Д.В., Лисуха Т.В. Диференціація груп кислотного характеру на поверхні вуглецевих матеріалів різної природи. *Каталіз та нафтохімія*. 2012, 20, 118–124.
10. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007, 306 (1-3), 171–179. Doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.014.
11. Макаров А.С., Шкуткова О.В., Кліщенко Р.С., Лисенко Л.Л., Косигіна І.М., Зінін В.В., Коновал О.А. Властивості композиційного палива на основі пірокарбону – продукту піролізу шин. *Питання хімії та хімічної технології*. 2024, 2, 61–69. Doi: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-61-69.
12. Дисертація № 5672.1. Іщенко А.В. Структурно-механічні властивості водовугільних суспензій, 1997. 155.
13. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В. Колоїдна хімія: підручник 2-ге вид., випр. і доп. Харків: *XHV імені В.Н. Каразіна*, 2012.С. 500.
14. Wong K. and Laskowski J. S. Effect of Humic Acids on the Properties of Graphite Aqueous Suspensions. *Colloids and Surfaces*, 1984, 12, 319. Doi: 10.1016/0166-6622(84)80107-9.

Стаття надійшла до редакції: 16.07.2024

INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOSITE SUSPENSIONS BASED ON PYROCARBON

Shkutkova O.V., Makarov A.S., Klishchenko R.E.

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine,
42, Academician Vernadsky Boul., 03142 Kyiv, Ukraine
elenaskutkova1@gmail.com*

The possibility of utilizing technical pyrocarbon obtained as a result of pyrolysis of waste tires into composite suspension fuel was investigated. It was determined that the surface of unmodified pyrocarbon has a positive surface charge in the pH range of 2-10. The addition of humic acid causes a change in the surface charge of pyrocarbon and an overcharge of the surface. The influence of stabilizer additives on the rheological properties of composite suspension fuel based on pyrocarbon was studied. Carboxymethyl cellulose, OP-10, and humic acids were used as stabilizers. It is shown that the composite suspension fuel based on pyrocarbon has a synergistic effect of the addition of OP-10 with sodium humate to reduce the effective viscosity and fluidity of suspensions. A composite suspension

fuel consisting of [0.5% C3 + 0.25% OP + 3% HA] at a solid phase concentration of 51.7% was proposed. The effective viscosity of the obtained suspensions does not exceed 0.9 Pa·sec, and the sedimentation stability is 28-30 days. This allows us to recommend the obtained suspensions as liquid suspension fuel for liquid fuel units.

Keywords: effective viscosity; composite fuel; pyrocarbon; tire pyrolysis; humic acids; zeta potential; sediment stability; suspension.

References

1. IEA (2019), "World Energy Outlook 2019", IEA, Paris. Available at: <https://www.iea.org/reports/worldenergy-outlook-2019> (accessed 20.05.2020).
2. Martínez J.D., Puy N., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral M. Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 23, 179–211. Doi: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
3. Makarov A.S., Boruk S.D., Eburnov A.I., Dimitryuk T.N., Klishchenko R.E. Utilization of industrial wastewater in production of coal-water fuel. *J. Water Chem Technol*. 2014, 36, 180–183. Doi: 10.3103/S1063455X14040055.
4. Patent 113871. Ridke palyvo. Makarov A.S., Boruk S. D., Yehurnov O.I. ta in. 2017. (in Ukr).
5. Patent 114935. Vodovuhilne palyvo. Kravchenko O.V., Homan V.O., Simbirskiy O. V., Momot V.I. 2017. (in Ukr).
6. Hrynyshyn S.O., Znak Z.O., Hrynyshyn K.O., Skorokhoda V.I. Vykorystannia pirokarbonu, oderzhanoho v protsesi pirolizu humovykh vidkhodiv, dlia sorbtsii nafty ta naftoproduktiv. *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika". Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*. 2023, 6, 1, 27–31. Doi: 10.23939/ctas2023.01.027. (in Ukr).
7. Konoval O.A., Makarov A.S., Dymytryuk T.M. The influence of a polymer waste pyrolysis product on rheological properties of high viscosity oil. *Catalysis and Petrochemistry*. 2019, 28, 50–54. Doi: 10.15407/kataliz2019.28.050. (in Ukr).
8. Oickle A.M., Goertzen S.L., Hopper K.R., Abdalla Y.O., Andreas H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon*. 2010, 48(4), 3313–3322. Doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050.
9. Holovko L.V., Melnychuk O.V., Molodyi D.V., Lysukho T.V. Dyferentsiatsiia hrup kyslotnoho kharakteru na poverkhni vuhletsevykh materialiv riznoi pryrody. *Kataliz ta naftokhimiia*. 2012, N20, 118–124.
10. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007, 306 (1-3), 171–179. Doi: /10.1016/j.colsurfa.2007.03.014.
11. Makarov A.S., Shkutkova O.V., Klishchenko R.Ie., Lysenko L.L., Kosygina I.M., Zinin V.V., Konoval O.A. The power of composite water-coal burning based on pyrocarbon - a tire pyrolysis product. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024, 2, 61–69. Doi: 10.32434/0321-4095-2024-153-2-61-69. (in Ukr).
12. Dysertatsiia 5672.1. Ishchenko A.V. Strukturno-mekhanichni vlastyvoli vodovuhilnykh suspensii, 1997. 155.
13. Mchedlov-Petrosian M.O., Lebid V.I., Hlaskova O.M., Lebid O.V. Koloidna khimiia: pidruchnyk 2-he vyd., vypr. i dop. Kharkiv: *KhNU imeni V.N. Karazina*, 2012. S. 500. (In Ukr).
14. Wong K. and Laskowski J. S. Effect of Humic Acids on the Properties of Graphite Aqueous Suspensions. *Colloids and Surfaces*. 1984, 12, 319. Doi: 10.1016/0166-6622(84)80107-9.