

© Кліщенко Р.Є., Лисенко Л.Л., Макаров А.С., 2015

Інститут колоїдної хімії й хімії води ім. А.В. Думанського НАН України  
Україна 03680, Київ, бульв. Вернадського, 42, e-mail: [lysenko\\_ll@yahoo.com](mailto:lysenko_ll@yahoo.com)

## ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВО МОДИФІКОВАНОГО АНТРАЦИТУ

*Виконано дослідження закономірностей електрокінетичної поведінки водовугільних дисперсій на основі антрациту та встановлено, що в сильнокислому середовищі ( $pH < 3$ ) всі досліджені зразки мають позитивний  $\zeta$  - потенціал, а при  $pH > 4$  заряд поверхні стає негативним. Ізоелектрична точка досліджених зразків знаходиться у діапазоні  $pH$  3-4. Структурно-механічний фактор, що характеризує специфічний характер взаємодій між поверхнею антрациту й молекулою добавки-модифікатора, а також стеричні ефекти в розчинах поліелектролітів, відіграють найбільш істотну роль при стабілізації водовугільних дисперсій на основі антрациту. Визначальну роль при структуруванні й стабілізації реологічних властивостей суспензії відіграють диспергуючі й стабілізуючі добавки, що модифікують поверхню часток антрациту.*

**Ключові слова:** електрокінетичний потенціал, водо вугільна суспензія, антрацит, модифікація поверхні, електроліт.

### Вступ

Вивчення електроповерхневих властивостей вивчених вугілля являє істотний інтерес, оскільки вугілля є основним компонентом перспективного виду палива – водовугільної суспензії (ВВС) [1]. Успішне використання водовугільного палива (ВВП) пов'язане з певним набором його властивостей, які визначають ефективність ВВП при експлуатації існуючих тепло- і енергогенеруючих установок. Поряд з такими важливими для палив характеристиками як теплотворна здатність, економічні показники й екологічна безпека для ВВП істотне значення мають реологічні властивості - плинність, седиментаційна стійкість, напруга зсуву, нестабільність яких негативно позначається на ефективності використання палива.

Стабільність суспензії визначається взаємодією між частинками твердої фази та дисперсійним середовищем, іонно-електростатичним і адсорбційно-сольватним факторами. Втрата факторів стабільності – подвійного електричного шару (ПЕШ) та сольватної оболонки приводить до втрати агрегативної та седиментаційної стійкості ВВС. Оскільки поверхневий заряд частинок – один із основних факторів, відповідальних за ефективність диспергування й стабільність властивостей дисперсії, що утворилася, ключовою умовою одержання стабільних ВВС з високим змістом твердої фази є дослідження впливу фізико-хімічних характеристик системи ( $pH$ , іонна сила, температура дисперсійного середовища, хімічна

природа й концентрація стабілізуючих добавок), які визначають поверхневий заряд частинок, на його знак і абсолютне значення. Оптимальним способом одержання інформації про поверхневий заряд суспензій і його зміні під впливом різних фізико-хімічних факторів є вивчення електрокінетичних властивостей ВВС.

Електрокінетичні властивості ВВС досить складні, оскільки поверхня вугілля являє собою композитну систему з органічної й мінеральної складових змінного складу [2]. На макрорівні поверхня вугілля залежно від ступеня метаморфізму складена із фрагментів органічної матриці, що містить ряд перехідних структур – від гуміноподібних речовин до конденсованих ароматичних кілець із різним ступенем гідрофобності. Фрагменти органічної матриці тісно пов'язані з мінеральною фазою, склад якої визначається зольністю вугілля. Основними компонентами мінеральної фази є так звана материнська зольність, що сформувалась у процесі утворення вугілля з вихідної органічної сировини, і мінеральні вкраплення, що потрапили у вугільну матрицю у процесі геологічного метаморфізму. Дослідження електрокінетичних властивостей вугілля показують, що навіть у межах одного родовища діапазон їхніх змін досить широкий.

На поверхневий заряд частинок вугілля впливає як зольність і ступінь метаморфізму, так і вторинні процеси (окислювання поверхні вугілля під впливом атмосферного кисню, адсорбція різних компонентів з розчину, і



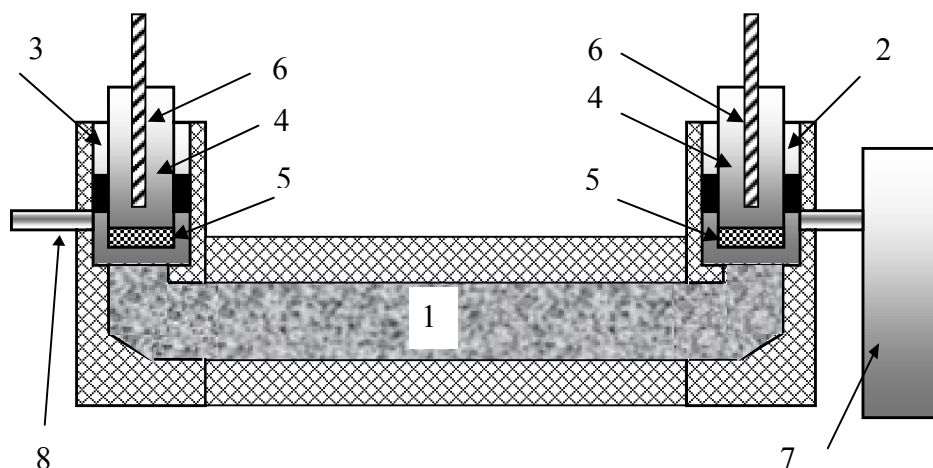


Рис. 1. Схема лабораторної комірки для виміру електроосмотичного потоку:  
 1 – центральна камера, 2 – камери підведення фоновго електроліту, 3 – камери відводу ЕОП,  
 4 – електродна камера, 5 – целофанова мембрана, 6 – електрод, 7 – компенсційна ємність,  
 8 – відліковий капіляр

До камери (2) приєднувалася компенсційна ємність (7), рівень фоновго електроліту в якій збігався з рівнем відлікового капіляра, що забезпечувало відсутність гідростатичного перепаду тиску по довжині електрохімічного осередку. Фіксація зібраної установки здійснювалася за допомогою струбцини.

Пухирець повітря, за рухом якого ресстрували швидкість і напрямок ЕОПу, вводили у вимірювальний капіляр голкою шприца через силіконову сполучну трубку. Після увімкнення струму регуляторами встановлювали необхідне значення струму або напруги. Виміри ЕОПу починали через 2 - 3 хвилини після замикання електричного ланцюга (для встановлення рівномірного руху рідини через діафрагму).

Після встановлення стаціонарного потоку в капілярі визначали швидкість переміщення пухирця. Секундоміром фіксували час проходження пухирцем у градуйованому капілярі відстані між двома рисками. Виміри повторювали 4-5 разів (n), контролюючи при цьому сталість електричних параметрів системи.

Об'ємну швидкість електроосмотичного потоку обчислювали за формулою:

$$U_{30} = k / \tau_{cp}, \quad (1)$$

де  $\tau_{cp} = \tau / n$  – середній час проходження пухирцем одного розподілу, с.; k – константа приладу (об'єм між двома рисками градуйованої трубки),  $\text{дм}^3$ .

$\xi$  – потенціал обчислювали за формулою Смолюховського:

$$\xi = 4 U_{30} \eta \pi / E \epsilon, \quad (2)$$

де  $\eta$  – в'язкість, Па·с; E – напруженість електричного поля, В/см;  $\epsilon$  – діелектрична проникненість дисперсійного середовища.

Для створення необхідних значень рН дисперсійного середовища досліджуваної системи використали універсальну буферну суміш [6].

Експерименти з визначення  $\xi$  – потенціалу виконані в потенціостатичному режимі при напруженості електричного поля 3 В/см.

### Результати й обговорення

Для вугілля з його мозаїчною структурою залежно від ступеня метаморфізму та зольності органічна та мінеральна складові поверхні визначають поверхневий заряд [3]. Характер змін ЕОПу та ізоелектричної точки при зміні величини рН дисперсійного середовища для зразків вугілля, вивчених у [7], нагадує розподіл цих величин для глинистих мінералів, зокрема для каолініту (рис. 2, крива 1). Тим часом деякі марки вугілля, зокрема, антрацит, характеризується високим ступенем метаморфізму, а в нашому випадку – й низьким вмістом мінеральної складової. Завдяки цьому його поверхневі властивості в основному повинні визначатися органічною складовою. Характер зміни  $\xi$  – потенціалу зі зміною рН для зразків антрациту в цілому не має принципової різниці з даними

[6], які отримані на зразках кам'яного вугілля з меншим ступенем метаморфізму. Можна відзначити лише трохи менші абсолютні значення  $\xi$  – потенціалу для антрациту в порівнянні з кам'яним вугіллям інших марок.

Виконані виміри  $\xi$ -потенціалу показали, що ізоелектрична точка (ІТ) (знак заряду  $\xi$ -потенціалу визначається по напрямку руху ЕОПу, якщо потік спрямований до катода, заряд поверхні вугільних часток має негативний знак) як для вихідного антрациту, так і для антрациту, обробленого стабілізаторами й, відповідає рН 3,7 (рис. 2, криві 2-4).

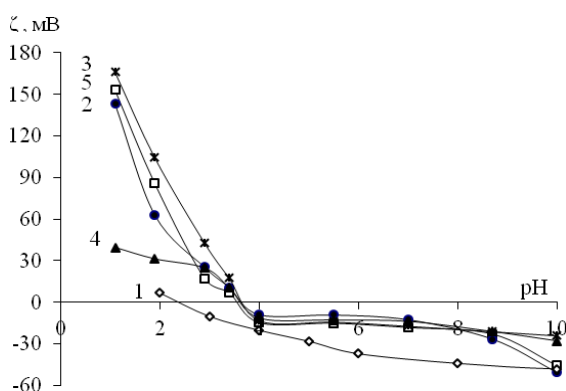


Рис. 2. Електрокінетичний потенціал для дисперсійних систем як функція рН дисперсійного середовища: 1 - каолініт; 2 - антрацит вихідний, 3 - антрацит + КПАВ, 4 - антрацит + дофен, 5 - антрацит, оброблений HF

ІТ каолініту спостерігається при рН 2,3 (рис. 2, крива 1), а для графіту відповідне значення рН приблизно дорівнює 4 [4]. Для досліджених ВВС комбінування цих факторів дає значення в указаному проміжку (рН~ 3,4 – 3,6), ближче до ІТ точки графіту ніж до каолініту, що відповідає висловленому припущенню про пріоритетність у визначенні поверхневих властивостей антрациту органічної складової. Можна припустити, що зменшення змісту мінеральної складової приведе до зсуву точки нульового заряду в область підвищення рН. Справді, для зразка антрациту з поверхнею, вилуженою розчином HF, спостерігається деякий зсув ІТ в область збільшення рН (рис. 2, крива 5).

В області величин рН, що відповідають негативному заряду  $\xi$  – потенціалу, аж до рН 8 усі досліджені зразки характеризуються низькими, приблизно однаковими значеннями. При переході в лужну область для систем, що містять стабілізатори, спостерігається незначне збільшення ЕОПу (рис. 2, криві 3, 4). Очевидно, у лужній області

властивості антрациту не дозволяють за безпечити достатню для збільшення поверхневого потенціалу адсорбцію стабілізуючих добавок, у результаті чого їхнє застосування для забезпечення агрегативної стійкості ВВС у цьому діапазоні рН стає неефективним. Дисперсії без стабілізаторів, як на основі вихідного антрациту, так і вилуженого HF, демонструють більш істотне зростання  $\xi$  – потенціалу (рис. 2, криві 2 й 5). При цьому демінералізація антрациту приводить до одержання значень трохи нижчих, ніж у вихідного вугілля - для рН 10: – 46 й – 51 мВ відповідно, очевидно, за рахунок зменшення внеску мінеральної складової в загальний стрибок потенціалу. Про це ж свідчать і вольтамперні характеристики вихідних і вилуженого HF зразків (рис. 3, криві 1 й 4), зняті в лужній області рН. Більший опір вилуженого зразка свідчить про зменшення поверхневої електропровідності антрациту після усунення мінеральних складових з порівняно високою іонообмінною ємністю.

При зменшенні рН нижче значення, що відповідає ІТ, відбувається зміна знака заряду, зумовлена в основному адсорбцією  $H^+$  – іонів поверхневими карбоксильними і фенольними групами. Використання негативно заряджених добавок типу дофену, які селективно адсорбуються активними центрами поверхні антрациту, і в цьому випадку не дозволяє домогтися значного збільшення ЕОПу.

Дисперсійні системи, до складу яких не входить дофен, при переході в сильноокислу область (рН<2) демонструють різке зростання абсолютної величини  $\xi$  – потенціалу. Для вихідного й вилуженого антрациту це пов'язане з посиленням адсорбції  $H^+$ -іонів з дисперсійної фази. Вихідний зразок має більше низьке значення ЕОПу в порівнянні з вилуженим антрацитом: – 143 й – 153 мВ відповідно (рис. 2, криві 2 й 5), отже, внесок органічної складової в утворення ПЕШ у цьому випадку перевищує втрати від вилуження мінеральної частини.

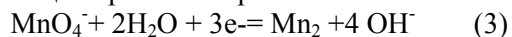
Уведення в систему КПАВ дозволяє досягти найбільшої величини  $\xi$ -потенціалу: – 166 мВ, що пов'язане з посиленням адсорбційної взаємодії за рахунок перезарядки поверхні антрациту в сильноокислому середовищі.

У процесі зберігання й транспортування поверхня антрациту піддається поступовому окислюванню в результаті зовнішніх впливів. При цьому повинна зростати кількість

карбоксильних, фенольних й інших функціональних груп, до складу яких входить кисень. Окислювання поверхні, що приводить до зміни поверхневого заряду, буде супроводжуватися зміною реологічних й електрокінетичних властивостей ВВС. З метою вивчення відмінностей в електрокінетичних властивостях ВВС з різним ступенем окисленості проводилося хімічне модифікування поверхні зразків шляхом обробки лужними розчинами  $\text{KMnO}_4$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Збільшення кількості активних центрів при дії сильних окислювачів повинно сприяти підвищенню поверхневого заряду поверхні антрациту.

Хімічне окислювання поверхні антрациту значно підвищує його поверхневу електропровідність, що зростає приблизно вдвічі в порівнянні з немодифікованими зразком (рис. 3, криві 1-3).

При цьому обробка  $\text{KMnO}_4$  трохи ефективніша, ніж обробка  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Це зв'язано як із трохи більшим окисним потенціалом перманганату, так і з тим, що відновлення  $\text{KMnO}_4$  у слабколужному і нейтральному середовищах протікає за рівнянням:



і приводить до осадження деякої кількості високополярних гідроксисполук Mn на поверхні антрациту, що робить додатковий внесок в адсорбційну активність зразка. При цьому зростає поверхнева електропровідність антрациту, що істотно підвищує сумарну електропровідність ВВС. Вилучення з поверхні антрациту неорганічної складової при обробці HF, незважаючи на її невелику частку, навпаки, знижує поверхневу електропровідність через зменшення кількості активних центрів, локалізованих у першу чергу на неорганічних включеннях.

Зі зростанням рН у лужній області  $\xi$  - потенціал істотно зростає й досягає 50-60 мВ тільки для  $\text{KMnO}_4$ . Це свідчить про появу додаткової кількості поверхневих активних груп, здатних депротонуватися під дією іону  $\text{OH}^-$ .

У присутності органічних добавок суспензія більше стійка навіть у випадку значних коливань знака й абсолютної величини  $\xi$ - потенціалу [8]. Взаємодія між гідратованою молекулою добавки й поверхнею частинок антрациту приводить до виникнення об'ємної просторової структурної ґратки. Дисперсна система при цьому стає структурованою, тобто переходить у зовсім

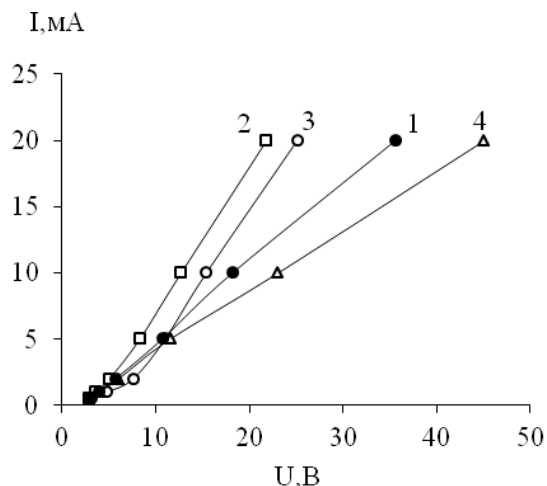


Рис. 3. Вольтамперні криві дисперсних систем антрациту: 1 – вихідний, 2 – окислений розчином  $\text{KMnO}_4$ , 3 – окислений розчином  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4 – вилучений HF

новий стан. Виникнення просторових структур утрудняє контактна взаємодія між окремими частками та їхнє агрегування з наступною коагуляцією. Система вода-добавка-антрацит переходить від вільно-дисперсного до пов'язано-дисперсного стану, при цьому стає седиментаційно стійкою, тому що наявність структурної ґратки втримує частки дисперсної фази від осадження.

Обробка антрациту окислювачами також дещо збільшує  $\xi$  - потенціал у слабкислому та нейтральному середовищах (рис. 4), що повинно інтенсифікувати здатність антрациту взаємодіяти з диспергаторами й стабілізаторами у складі ВВП.

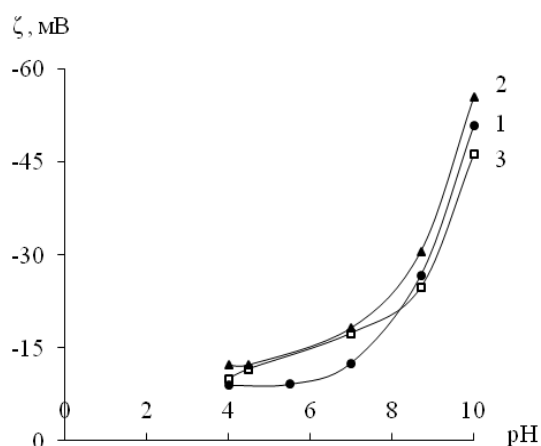


Рис. 4. Зміна  $\xi$ -потенціалу залежно від рН дисперсійного середовища для зразків антрациту: 1 – вихідний, 2 – окислений  $\text{KMnO}_4$ , 3 – окислений  $\text{H}_2\text{O}_2$

### Висновки

Виявлено, що в сильноокислому середовищі ( $\text{pH} < 3$ ) всі досліджені зразки мають позитивний  $\xi$  - потенціал, а при  $\text{pH} > 4$  заряд поверхні стає негативним. Ізоелектрична точка досліджених зразків знаходиться у діапазоні  $\text{pH}$  3-4. Структурно-механічний фактор, що характеризує специфічний характер взаємодій між поверхнею антрациту й молекулою добавки-модифікатора, а також стеричні ефекти в розчинах поліелектролітів, відіграють найбільш істотну роль при стабілізації ВВС на основі антрациту. Визначальну роль при структуруванні й стабілізації реологічних властивостей суспензії відіграють диспергуючі й стабілізуючі добавки, які модифікують поверхню частинок антрациту.

### Список літератури

1. Савицький Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А. Реологические властивості водоугольных суспензій на основі бурих вугілля у присутності натрієвих лігносульфонатов і луѓу. // Хімія твердого палива. - 2009. - №5. - С.73-77.
2. Братичак М.М. Пиш'єв С.В. Рудкевич М.І. Хімія та технологія переробки вугілля. - Львів: Бескид Біт, 2006. - 272 с.
3. Махорин К.Е., Глухоманюк А.М. Одержання вуглецевих адсорбентів у киплячому шарі. - К.: Наукова думка, 1983. - 160 с.
4. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Edited by Tereza J. Bandosz. - The City College of New York, USA. - New York 2006. - 587 с.
5. Mishchuk N. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation / Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. - 2007. - № 306. - P. 171 -179.
6. Ю.Ю. Лурье Справочник по аналитической химии. - Москва: Издательство "Химия", 1971. - 454 с.
7. Z. Aktas. Effect of non-ionic reagent adsorption on zeta potential of fine coal particles // Turk. J. Chem. 24 (2000). - С.117-129.
8. А.С. Макаров Влияние солевого состава воды на свойства водоугольных суспензий /А.С. Макаров, Р.Е. Клищенко, В.А. Завгородний, К.В. Макарова // Химия и технология воды. - 2011. - Т. 33, №6. - С. 601-611.

### Summary

**Klischenko R.E., Lysenko L.L., Makarov A.S.**

A. V. Dumansky Institute of colloid and water chemistry, NAS of Ukraine  
Ukraine 03680, Kyiv, Vernadsky blvd, 42, e-mail: [lysenko\\_ll@yahoo.com](mailto:lysenko_ll@yahoo.com)

### ELECTROKINETIC PROPERTIES OF THE SURFACE MODIFIED ANTHRACITE

An investigation of electrokinetic behavior of the anthracite-based water-coal suspensions has been carried out and the positive  $\xi$ -potential was determined for  $\text{pH} < 3$  while it turns negative for  $\text{pH} > 4$  for all the samples investigated. Isoelectric point lies within  $\text{pH}$  range 3-4. It was found that the structure-mechanic factor characterizing specific interaction between anthracite surface and the modifying agent molecule on one hand and some steric effects in the polyelectrolyte solutions on the other, have the most significant influence on stabilization of the anthracite-based water-coal suspensions. The dispersing and stabilization agents that modify the anthracite surface have the most important role in the suspensions structuring and stabilization.

**Key words:** electrokinetic potential, water-coal suspension, anthracite, surface modification, electrolyte