

УДК 544.7:544.722.1

Д.П. Савицкий

ВЛИЯНИЕ pH НА КРАЕВЫЕ УГЛЫ СМАЧИВАНИЯ ВОДОЙ БУРОГО УГЛЯ

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев
den.83@mail.ru

Изучены процессы смачивания водой пластинок бурого угля, полученных методом прессования. Выяснено влияние шероховатости поверхности, пористости, давления прессования и содержания функциональных групп образцов угля на краевые углы смачивания водой. Установлена зависимость краевых углов смачивания бурого угля от pH. Показано, что работа адгезии при переходе через изоэлектрическую точку возрастает, а краевой угол смачивания бурого угля в щелочной среде уменьшается.

Ключевые слова: адгезия, бурый уголь, водородный показатель, краевой угол смачивания, прессование порошков.

Введение. При добыче и переработке углей часто используют различные жидкости, основными из которых является вода. Водная среда применяется в таких технологических процессах, как обогащение угля, механодеструкция и конверсия, экстракция и ожижение, газификация и гидрогенизация, а также при получении водоугольных и композиционных топлив на основе углей [1 – 5]. В каждой из приведенных технологий огромное значение имеет характер межфазных взаимодействий между минералом и жидкой средой, поскольку именно он определяет направленность течения физико-химических процессов. При взаимодействии воды с поверхностью угля основная роль принадлежит смачиванию и адгезии. Зачастую при переработке углей возникают принципиально противоположные задачи, связанные с приданием угольной поверхности как гидрофильных, так и гидрофобных свойств. В основном они решаются реагентными методами и методами

© Д.П. Савицкий, 2015

активации водной среды [6, 7]. Наиболее оптимальный выбор технологии повышения или снижения смачиваемости углей в водной среде также осложняется недостатком данных по влиянию солевого состава воды, рН, температуры и других физико-химических параметров на краевые углы смачивания (θ°).

Процессы смачивания наиболее удобно количественно характеризовать краевым углом [8]. Однако в связи с тем, что природный уголь является многокомпонентной горной породой, которая содержит органическую и минеральную составляющие [9], а также отличается по структуре, пористости и содержанию функциональных групп на поверхности, пока не существует стандартизированных методов, как и общей теории по влиянию указанных факторов на процессы смачивания углей.

Анализ методов, применяемых для определения краевых углов смачивания минералов, позволяет выделить три наиболее распространенных метода: метод нанесения капли на отшлифованную поверхность образца; метод нанесения капли на поверхность порошка, наклеенного на подложку; метод капиллярного проникновения [10, 11]. Однако указанные методы малоприменимы для определения краевого угла смачивания мелкодисперсных пористых углей низкой стадии метаморфизма, к которым принадлежит бурый уголь.

Цель данной работы – изучение процессов смачивания водой пластинок бурого угля, полученных по разработанному нами методу пресования, а также установление изменения гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности бурого угля в зависимости от рН.

Методика эксперимента. В качестве исходных образцов выбран бурый уголь марки "Б" (Днепровский бассейн, ГХК "Александрияуголь", Протопоповский разрез, Украина) с размером частиц $d = 1 - 3$ мм и плотностью $\rho = 1,18$ г/см³. Технический и элементный анализы углей приведены в табл. 1. Образцы предварительно просушивали при 110°C до постоянной массы, а потом измельчали до порошкообразного состояния в фарфоровом барабане (объемом 2 дм³) шарами из того же материала на валковой мельнице. Гранулометрический состав полученного порошка определяли с помощью набора сит СЛМ-200. Структурно-сорбционные характеристики угольного порошка (удельная поверхность S , м²/г, удельный объем пор $V_{\text{пор}}$, см³/г и эффективный диаметр пор $d_{\text{пор}}$, нм) были определены методом Брунауэра-Эммета-Теллера согласно данным низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности Quantachrome Autosorb (табл. 2). Содержание функциональ-

ных групп на поверхности бурого угля и статическая обменная емкость (СОЕ) (табл. 3) установлены по методике, приведенной в [12, 13]. Для получения полной информации о вещественном составе исследуемого объекта проводили дифференцирование на органическую и минеральную составляющие методом плотностно-гравитационной флотации в водном растворе натриевой соли кремнийвольфрамовой кислоты $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]n \cdot \text{H}_2\text{O}$, плотностью $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$ (рН 7,2). Инфракрасные спектры (ИК-спектры) угольных образцов в матрице из КВг записывали на ИК-спектрометре Vector 22 (фирма "Bruker") в области волновых частот 400 – 4000 см^{-1} . Минеральный состав бурого угля изучали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α -излучением при Co -фильтре ($\alpha = 1,542 \text{ \AA}$).

Таблица 1. Технический и элементный анализы бурого угля

Технический анализ, массовая доля, %			Элементный состав, массовая доля, % на daf				
W^a	A^d	V^{daf}	С	Н	Н	О	С
51	20	48,5	70,1	5,0	1,2	19,7	4,0

Таблица 2. Структурно-сорбционные характеристики бурого угля

Диаметр частиц, мкм	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
100	6,31	0,049	153,8
300	2,34	0,04	180,5
500	0,8	0,038	210,2

Таблица 3. Содержание функциональных групп на поверхности бурого угля

Содержание функциональных групп, мг-экв/г			СОЕ, мг-экв/г
–COOH	–OH	>C=O	
0,52	2,12	1,42	1,8

Методика подготовки образцов к определению краевых углов смачивания заключалась в предварительном вакуумировании порошков бурого угля при комнатной температуре в вакуумном шкафу и дальнейшем прессовании на гидравлическом ручном прессе ПППР-4 в

специальной пресс-форме. Последняя состояла из металлической трубки с боковыми ручками ($d = 30$, l (толщина стенок) = 10, $h = 60$ мм) и двух цилиндров: верхний ($d = 29,8$, $h = 60$ мм) и нижний ($d = 29,8$; $h = 30$). Параметры шероховатости контактных поверхностей цилиндров имели следующие характеристики: среднее арифметическое отклонение профиля ($R_a = 0,4$ мкм), высота неровности профиля по десяти точкам ($R_z = 0,1$ мкм). В пространство между цилиндрами загружали порошок бурого угля (3 – 5 г), который под давлением пресса превращался в пластинки округлой формы. Контактные поверхности цилиндров перед прессованием обезжиривали бензолом, а первые несколько пластинок удаляли. По данной методике не допускается использование связующих, которые могут сильно исказить результаты.

Краевые углы смачивания определяли методом сидячей капли на поверхности прессованных пластинок бурого угля [14]. Капли дистиллированной воды (с поверхностным натяжением $\sigma_{la} = 72,59$ мДж/м²) наносили таким образом, чтобы их диаметр составлял 3 – 5 мм, поскольку известно, что для очень маленьких капель велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости, а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации. pH регулировали 0,1М растворами NaOH и HCl и измеряли с помощью лабораторного иономера И-160М. При определении статического краевого угла смачивания количество капель составляло не менее 10, как минимум на трех прессованных пластинках бурого угля. Относительная погрешность определения краевого угла не превышала 2,5% при доверительной вероятности 0,95. Для оценки формы капли воды на поверхности применяли метод фотографической съемки с дальнейшей обработкой изображения на компьютере. Краевой угол смачивания определяли графическим методом, как угол между касательной, проведенной к поверхности капли воды, и смачиваемой поверхностью бурого угля, отсчитываемый от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводили через точку соприкосновения трех фаз.

Согласно уравнению Юнга краевой угол характеризует соотношение сил межфазного и поверхностного натяжения в точке контакта трех фаз:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sa} - \sigma_{sl}}{\sigma_{la}}, \quad (1)$$

где θ – краевой угол смачивания, σ_{sa} – поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело – воздух, σ_{sl} – поверхностное натяжение

на границе раздела твердое тело – жидкость, σ_{la} – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – воздух.

Работу смачивания (W_w) определяли по формуле

$$W_w = \sigma_{la} \cos \theta. \quad (2)$$

Явления смачивания тесно связаны с адгезией, как результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Работу адгезии (W_a), характеризующую прочность адгезионной связи, оценивали согласно уравнению Дюпре-Юнга

$$W_a = \sigma_{la} (1 + \cos \theta). \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение. При измерении краевого угла смачивания на идеально гладких и однородных поверхностях достигаются хорошо воспроизводимые результаты. На поверхности реальных твердых тел имеются шероховатости, поры, трещины, которые влияют на краевой угол и затрудняют определение его равновесных значений. Если шероховатость прессованного образца в большей мере зависит от гладкости прессующих поверхностей, то пористость – от давления прессования (P , МПа). Не менее важным также является вещественный состав образца. По данным ИК-спектроскопии, органическая масса бурого угля состоит из конденсированных ароматических колец, соединенных связями $-(CH_2)_m-$, $-O-$, $-O-CH_2-$, $R-$ алкильных заместителей (C_1-C_n), и функциональных групп, среди которых наибольшее количество фенольных ($Ar-OH$) и спиртовых гидроксильных ($R-OH$), карбонильных ($-C=O$) и карбоксильных групп ($-COOH$). Минеральная составляющая бурого угля, по данным рентгенофазового анализа, в основном представлена кварцем и каолинитом, в незначительном количестве присутствуют анатаз, полевой шпат, гематит, слюда, карбонаты.

Влияние пористости и давления прессования. Для выяснения влияния пористости прессованных пластинок бурого угля на краевые углы смачивания водой были приготовлены образцы пластинок из порошков различного гранулометрического состава. Пористость прессованных пластинок (ε , %) определяли по формуле [15,16]

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}\right), \quad (4)$$

где ρ_p – плотность пористой пластинки, ρ_s – плотность угля в куске.

В результате было установлено, что краевые углы смачивания водой пластинок бурого угля находятся в тесной взаимосвязи с давлением прессования (рис. 1) и, соответственно, с пористостью (табл. 4).

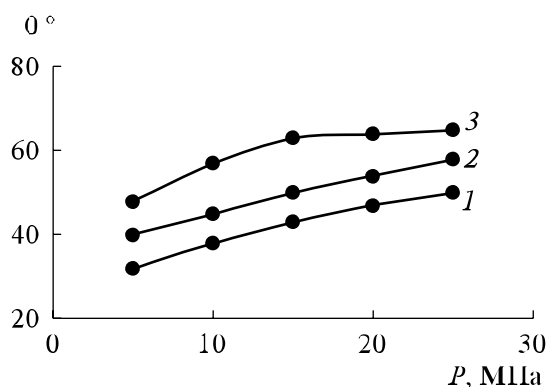


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания водой пластинок бурого угля от давления прессования исходных порошков с диаметром частиц 500 (1), 300 (2) и 100 мкм (3).

Таблица 4. Влияние давления прессования и размера частиц бурого угля на пористость полученных пластинок

Диаметр частиц, мкм	5 МПа	10 МПа	15 МПа	20 МПа	25 МПа
	ε, %				
100	10	8	5	2	1
300	21	17	12	10	8
500	35	30	24	20	18

Как следует из приведенных данных, чем больше размер частиц порошка бурого угля, тем выше пористость прессованных пластинок. При этом повышение давления прессования сопутствует снижению пористости. Если у пластинок бурого угля, полученных из порошка с размером частиц диаметром 300 – 500 мкм, краевой угол смачивания продолжает возрастать в диапазоне значений давления прессования 5 – 25 МПа, то при размере частиц 100 мкм уже после 15 МПа величина краевого угла стремится к постоянным значениям и колеблется в диапазоне 63 – 65° (рН 7). Выход на постоянные значения краевых углов смачивания прессованных пластинок угля при давлении > 20 МПа также

отмечен в работе [17]. Некоторые исследователи указывают на необходимость применения более высоких значений давления прессования (400 – 1000 МПа) для получения пластинок углей из мелкодисперсных порошков [18]. Необходимость в этом может возникнуть при прессовании каменных углей и антрацитов высокой плотности. Для бурых углей, изучаемых в нашей работе, столь высокие давления могут вызвать выделение из органической массы компонентов, которые будут искажать краевой угол.

Влияние шероховатости поверхности. Влияние шероховатости на равновесный краевой угол легко учесть при условии, что размер капли значительно больше среднего размера выступов и впадин на поверхности. Так как в уравнении Юнга (1) составляющие поверхностного натяжения на границе с твердым телом будут в K раз больше, можно записать:

$$K(\sigma_{sa} - \sigma_{sa}) = \sigma_{ia} \cos \theta_{rh}, \quad (5)$$

где K – коэффициент шероховатости (характеризует отношение физической площади поверхности, с учетом площади выступов и впадин, к ее проекции на горизонтальную плоскость), σ_{rh} – равновесный краевой угол на шероховатой поверхности. Если записанное выражение разделить на уравнение Юнга (1) с краевым углом θ на идеально гладкой поверхности из того же материала, получим уравнение Венцеля–Дерягина (5), которое позволяет определить коэффициент шероховатости поверхности:

$$K = \cos \theta_{rh} / \cos \theta. \quad (6)$$

Однако получить идеальную поверхность методом прессования порошков достаточно сложно, причиной тому есть ряд факторов, указанных выше. Поэтому при расчете краевых углов смачивания по (6) вместо коэффициента K целесообразно использовать среднее арифметическое отклонение профиля поверхности прессованных пластинок бурого угля R_a . Тогда уравнение (6) можно записать в виде

$$\cos \theta = \frac{\cos \theta_{rh}}{R_a}. \quad (7)$$

Параметр R_a определяли как среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля (y) в пределах базовой длины (0,8 мм)

с помощью двойного микроскопа светового сечения МИС-11 на 100 образцах. За отклонение профиля принимали расстояние (y_i) от точек профиля до средней линии. Расчет параметра шероховатости поверхности R_a рассчитывали следующим образом:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (8)$$

В результате установлено, что значения R_a для серии исследованных образцов находятся в диапазоне 1,01 – 1,1.

Согласно формуле (7) всегда $R_a > 1$, т. е. $[\cos \theta_{rh}] > [\cos \theta]$. При смачивании гидрофильной поверхности бурого угля $\cos \theta_{rh} > 0$, поэтому шероховатость, увеличивая $\cos \theta_{rh}$, уменьшает краевой угол смачивания, что показано на рис. 2.

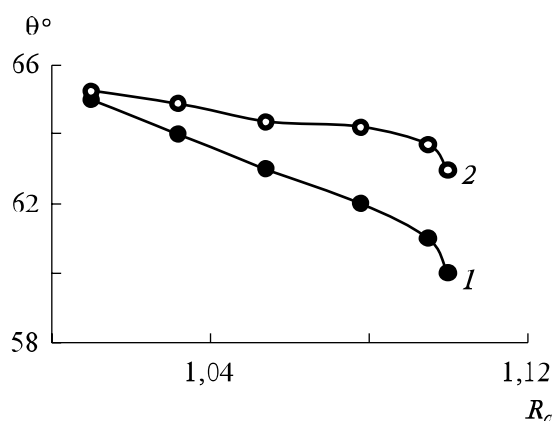


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания водой пластинок бурого угля ($d = 100$ мкм, $P = 25$ МПа, $\varepsilon = 1\%$) от параметра шероховатости поверхности R_c . Измеренный краевой угол смачивания на шероховатой поверхности (1) и рассчитанный (2) по формуле (7).

Дальнейшие исследования проводили на поверхности пластинок бурого угля с наименьшими значениями пористости и шероховатости ($d = 100$ мкм, $P = 25$ МПа, $\varepsilon = 1\%$, $R_a = 1,01$, $\theta = 65^\circ$).

Влияние pH. Процессы смачивания и адгезии сильно зависят от водородного показателя. Для выяснения этой зависимости были измерены краевые углы смачивания прессованных пластинок бурого угля при различных значениях pH, а также рассчитана работа смачивания

и адгезии по формулам (2), (3). В результате установлено, что с повышением рН, при переходе через изоэлектрическую точку (для бурого угля она находится при рН 4), происходит уменьшение краевого угла смачивания (табл. 5). Уменьшение краевого угла смачивания бурого угля в щелочной области рН может быть связано с изменением заряда поверхности угля в водной среде.

Таблица 5. Характеристики смачивания поверхности прессованных пластинок бурого угля ($d = 100$ мкм, $P = 25$ МПа, $\varepsilon = 1\%$, $R_a = 1,01$, $\theta = 65^\circ$) водой при различных значениях рН

рН	θ°	W_{wt}	W_a
		мДж/м ²	
2	80	12,5	85,2
4	82	10,1	82,7
6	75	18,8	91,4
8	60	36,3	108,9
10	55	41,6	114,2
12	53	43,7	116,3

Как известно, выше изоэлектрической точки (рН 3,5 – 4,5) происходит повышение электрокинетического потенциала частиц бурого угля в области отрицательных значений [19]. Следовательно, межфазное натяжение на границе раздела твердое тело – жидкость уменьшается за счет отрицательного вклада электростатической составляющей в величину поверхностной энергии. В изоэлектрической точке величина этой составляющей стремится к нулю, межфазное натяжение максимально и угол смачивания имеет наибольшую величину.

По мере уменьшения краевого угла смачивания водой бурого угля возрастает работа смачивания и адгезии (см. табл. 5). Адгезия в значительной степени определяется природой поверхностных функциональных групп контактирующих фаз. Основными гидрофильными центрами поверхности бурого угля являются карбоксильные, карбонильные и фенольные гидроксильные группы [9], причем наибольшее сродство к молекулам воды характерно именно для первых [20, 21]. В кислой среде карбоксильные и фенольные гидроксигруппы слабоионизированы, в щелочной среде происходит их нейтрализация с участием обменных реакций, поэтому работа адгезии возрастает, а сма-

чиваемость бурого угля улучшается. Учитывая данные табл. 3, следует отметить, что поверхность исследованных образцов бурого угля является слабоокисленной [22]; при изменении содержания и типа функциональных групп краевые углы смачивания могут отличаться.

Выводы. Изучены процессы смачивания водой пластинок бурого угля, полученных методом прессования ($d = 100$ мкм, $P = 25$ МПа, $\varepsilon = 1\%$, $R_a = 1,01$, $\theta = 65^\circ$). Установлено, что краевые углы смачивания водой бурого угля в кислой среде выше, чем в щелочной. Полученные данные позволили рекомендовать применение кислых вод для проведения таких процессов, как флотационное обогащения углей, поскольку известно, что уголь с гидрофильной поверхностью флотируется хуже, чем с гидрофобной. При проведении процессов механодеструкции, ожигения, получения водоугольного топлива целесообразно использовать щелочные воды, которые способствуют гидрофилизации поверхности бурого угля.

Резюме. Вивчено процеси змочування водою пластинок бурого вугілля, отриманих методом пресування. Визначено вплив шороховатості поверхні, пористості, тиску пресування і вмісту функціональних груп зразків вугілля на краєві кути змочування водою. Встановлена залежність краєвих кутів змочування бурого вугілля від водневого показника. Показано, що робота адгезії при переході через ізоелектричну точку зростає, а краєвий кут змочування бурого вугілля в лужному середовищі зменшується.

D.P. Savitskyi

THE INFLUENCE OF pH ON CONTACT ANGLES OF WATER WETTABILITY OF BROWN COAL

Summary

The wettability of brown coal pressed plates by water was studied. The influence of surface roughness, porosity, compaction pressure and surface functional groups of coal samples on contact angles was found. The contact angles of the brown coal wettability dependence from hydrogen index have been established. It was shown that adhesion work when passing through the isoelectric point increases and contact angles of the brown coal in alkali medium decreases.

Список использованной литературы

- [1] *Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю. и др.* // Химия твердого топлива. – 2007. – № 6. – С. 3 – 11.
- [2] *Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Семенова С.А.* // Там же. – 2007. – № 4. – С. 3 – 8.
- [3] *Savitskii D.P.* // Solid Fuel Chem. – 2013. – **49**, N 1. – P. 39 – 42.
- [4] *Кузнецов Б.Н.* // Соросов. образов. журн. – 1996. – № 6. – С. 50 – 57.
- [5] *Makarov A.S., Klishchenko R.E., Zavgorodnii V.A., Makarova E.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2011. – **33**, N 6. – P. 357 – 362.
- [6] *Летников Ф.А., Кащеева Т.В., Мицис А.Ш.* Активированная вода. – Новосибирск: Наука, 1980. – 135 с.
- [7] *Goncharuk V.V., Maluyarenko V.V., Yaremenko V.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N 3. – P. 137 – 150.
- [8] *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
- [9] *Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.* Теоретические основы химии угля. – М.: МГГУ, 2003. – 556 с.
- [10] *Chau T.T.* // Minerals Eng. – 2009. – **22**, N 3. – P. 213 – 219.
- [11] *Rorovich L.L., Feke D.L., Zloczower I.M.* // Powder Technol. – 1999. – **104**, N 1. – P. 68 – 74.
- [12] *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
- [13] *Voehn H.P.* // Carbon. – 2002. – **40**, N 2. – P. 145 – 149.
- [14] *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М.: Высш. шк., 1973. – 208 с.
- [15] *Попильский Р.Я., Кондрашев Ф.В.* Прессование керамических порошков. – М.: Металлургия, 1968. – 272 с.
- [16] *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. – Л.: Химия, 1988. – 176 с.
- [17] *Laskowski J.S.* Coal flotation and fine coal utilization. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 384 p.
- [18] *Arkhipov V.A., Paleev D.Yu., Patrakov Yu.F., Usanina A.S.* // J. Mineral. Sci. – 2011. – **47**, N 5. – P. 561 – 565.
- [19] *Tayssir Hamieh, Bernard Siffert* // Colloids and Surfaces, A – 1991. – **61**. – P. 83 – 96.
- [20] *Chun-Zhu Li.* Advances in the science of Victorian brown coal. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 484 p.
- [21] *Brennan J.K., Bandoz T.J., Thomson K.T., Gubbins K.E.* // Colloids and Surfaces, A. – 2001. – **187/188**, N 1. – P. 539 – 568.

Поступила в редакцию 13.03.2015 г.