

Tadeusz FIJAŁ
Ewa MAŁYSA
Józef STACHURSKI

Instytut Przeróbki i Wykorzystania
Surowców Mineralnych - AGH Kraków

WPLYW pH ŚRODOWISKA NA POTENCJAŁ ELEKTROKINETYCZNY WĘGLI O RÓŻNYM STOPNIU UWĘGLENIA

1. Wprowadzenie

Fizykochemicznym własnościom powierzchni tlenków w roztworach wodnych poświęcono wiele uwagi w celu wyjaśnienia separacji ładunku międzyfazowego, a więc powstawaniu podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz ciało stałe - roztwór wodny [1,2]. W przypadku węgla brak jest szczegółowych informacji dotyczących badań elektrokinetycznych. Badania te znajdują się we wczesnym stadium rozwoju [3,4,5] i wymagają kontynuacji.

W celu wyjaśnienia mechanizmów tworzenia się ładunku oraz zidentyfikowania jonów potencjałotwórczych na granicy faz węgiel - roztwór, zastosowano w niniejszej pracy pomiary potencjału przepływu. Autorzy oparli się na technice pomiarów opisanej w pracach [6,7].

2. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań były węgle pochodzące z Dolno- i Górnośląskiego Zagłębia Węglowego następujących typów (zgodnie z klasyfikacją wg polskiej normy (PN-68/G-97002)):

- węgiel płomienny (typ 31.1)
- węgiel gazowo-płomienny (typ 32)
- węgiel gazowy (typ 33)
- węgiel gazowo-koksowy (typ 34)
- węgiel ortokoksowy (typ 35)
- węgiel semikoksowy (typ 37)
- węgiel antracytowy (typ 41)
- i antracyt (typ 42).

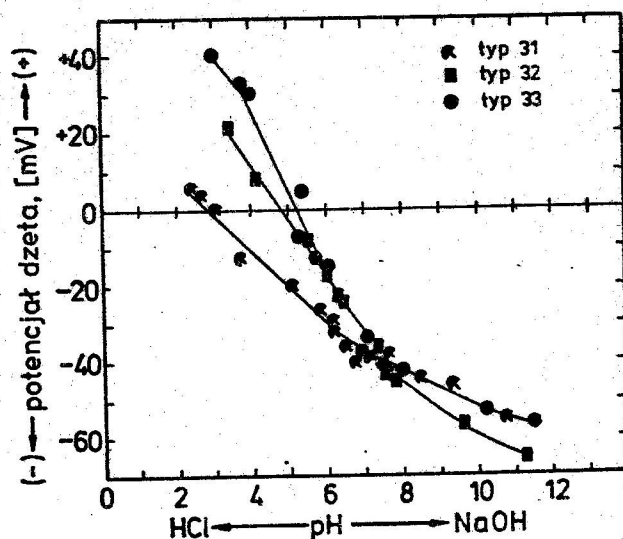
Węgiel typu 31 z kopalni "Komuna Paryska" i węgiel typów 32 i 33 z kopalni "Zabrze" pochodziły z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, natomiast węgle typów 34, 35, 37, 41 i 42 z kopalni "Nowa Ruda" z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Węgla te charakteryzowały się różną zawartością popiołu. Do wyznaczenia potencjałów dzeta poszczególnych typów węgla użyto próbek o uziarnieniu 0,2-0,3 mm, dla których średnie zawartości popiołu przedstawiały się następująco: dla węgla typu 31 - 8,8 %, dla węgla typu 32 - 9,9 %, dla węgla typu 33 - 9,7 %, dla węgla typu 34 - 14,6 %, dla węgla typu 35 - 21 %, dla węgla typu 37 - 4,8 %, dla węgla typu 41 - 23,6 % oraz dla węgla typu 42 - 9,7 %.

Próbki węgla wstępnie moczone i przemywane kilkakrotnie wodą destylowaną w celu usunięcia rozpuszczalnych soli występujących w masie węglowej. Wartości pH roztworów wodnych, przy określaniu potencjału dzeta regulowano kwasem solnym i wodorotlenkiem sodu. Woda do sporządzania roztworów była dwukrotnie destylowana o pH w granicach 5,7-5,9 i przewodnictwie właściwym ok. $5 \times 10^{-6} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$. Potencjały dzeta naniesione na wykresach są wartościami średnimi z kilku pomiarów.

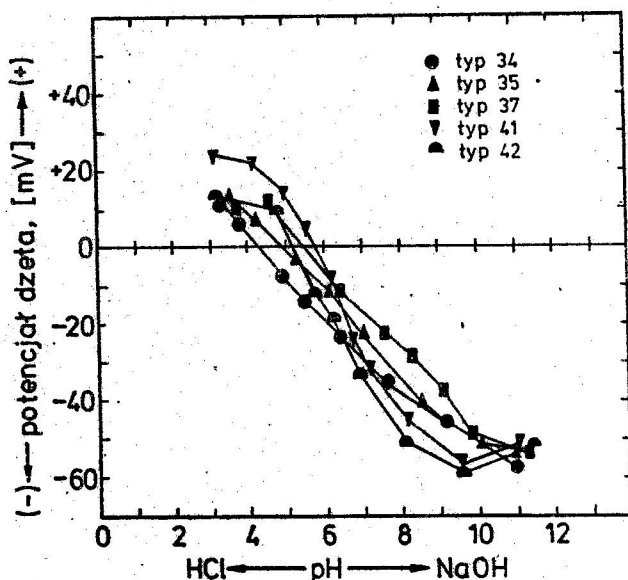
3. Omówienie wyników

Uzyskane przez nas wyniki wykazały dla wszystkich badanych węgla różne wartości i.e.p. mieszczące się w środowisku kwaśnym w przedziale pH 3,0 - 5,8 (rys. 1 i 2). Dla poszczególnych węgla górnośląskich typu: 31, 32 i 33 wartości i.e.p. wynosiły odpowiednio: 3,0; 4,7 i 5,2 (rys.1)



Rys. 1. Zmiany potencjału dzeta w funkcji pH roztworów dla badanych węgla górnośląskich typów 31 - 33

a dla węgla dolnośląskich typu; 34, 35, 37, 41 i 42 odpowiadające im wartości i.e.p. wynosiły kolejno: 4,3; 4,9; 5,5; 5,8 i 5,2 (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany potencjału dzeta w funkcji pH roztworów dla badanych węgla dolnośląskich typów 34 -42

Rezultaty uzyskane dla węgla typów 31 do 33 oraz dla węgla 34 do 41 pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zarówno w grupie węgla górnośląskich jak też w grupie węgla dolnośląskich położenie i.e.p. zostaje przesunięte w stronę wyższych wartości pH. Brak ścisłej korelacji pomiędzy wartościami i.e.p. uzyskanymi dla węgla tych dwóch Zagłębi należy się dopatrywać w genezie tych złóż. Złoża te powstały w odmiennych warunkach geologicznych wskutek czego ich budowa fizyczna i petrograficzna oraz charakterystyka chemiczna są różne. Z uwagi na odmiennie warunki geotektoniczne węgle dolnośląskie znacznie różnią się charakterem chemicznym od węgla górnośląskich nawet w ramach tych samych typów [8].

Różne wartości i.e.p. badanych węgla mogą być spowodowane różną zawartością tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla. Jak wiadomo strukturę węgla kamiennych cechuje obecność tlenowych grup funkcyjnych, takich jak; karboksylowe $-\text{COOH}$, hydroksylowe $-\text{OH}$, karbonylowe $-\text{C=O}$, czy metoksyłowe $-\text{OCH}_3$, które wywierają wpływ na własności powierzchniowe węgla. Grupy te w różnym stopniu są obecne na powierzchni różnych odmian węgla kamiennego. Jak wynika z badań Ihnatowicza [9] węgle o niskim stopniu uwęglenia zawierają większość spośród tlenowych grup funkcyjnych. Wraz

ze wzrostem stopnia uwęglenia obserwuje się znaczny spadek ilości tlenowych grup funkcyjnych oraz zmianę charakteru ugrupowań tlenowych. Jest oczywistym fakt, że grupy karboksylowe i hydroksylowe mają charakter kwasowy i posiadają, na skutek dysocjacji ujemny ładunek w wodzie.

Analiza krzywych przedstawionych na rysunkach 1 i 2 pozwala stwierdzić, że ujemne wartości potencjału ζ węgla w kontakcie z wodą destylowaną maleją wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia dla węgla typów 31 do 33 oraz 34 do 41. I tak przy pH = 6 wartości potencjału elektrokinetycznego dla węgla typów 31, 32 i 33 wynosiły odpowiednio: -19 mV, -10 mV, -6 mV i -4 mV. Dla węgla typu 42 (antracyt) wartość potencjału elektrokinetycznego przy pH = 6 wynosiła -15 mV.

Z uwagi na powyższe stwierdzenia można przyjąć, że zarówno potencjał elektrokinetyczny jak i punkt izoelektryczny (i.e.p.) węgla jest funkcją zawartości tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni węgla. W świetle tych dociekań staje się zrozumiałe przesunięcie położenia i.e.p. w stronę wyższych wartości pH przy przejściu od węgla typu 31 do 33 (rys.1) oraz 34 do 41 (rys.2).

Wśród węgla dolnośląskich na uwagę zasługuje stosunkowo znaczna, ujemna wartość potencjału ζ jak również niższa od spodziewanej wartość i.e.p. dla wysokouwęglonego antracytu.

Określona przez nas wartość i.e.p. dla węgla typu 42 wynosiła 5,2. W pracach innych autorów podaje się podobne względnie niższe wartości i.e.p. uzyskane dla antracytów. I tak Campbell i Sun [10] stwierdzili, że wartości i.e.p. wszystkich badanych przez nich antracytów występują w środowisku kwaśnym w przedziale 2,5 - 5,0. Prasad [11] podaje dla antracytu wartość i.e.p. równą 2,8 a Wen i Sun [12] dla wityrytu wydzielonego z antracytu wartość i.e.p. równą 5,0.

Przyczyn nieco innego zachowania się powierzchni antracytu w roztworach wodnych, należy szukać w odmiennej naturze sił adsorpcyjnych wzajemnego oddziaływania jego powierzchni z jonami występującymi w roztworze.

Antracyt będący półprzewodnikiem ma powierzchnię daleko bardziej polaryzowaną niż węgle innych typów [11].

Należy stwierdzić, że obecność znacznego ujemnego ładunku na powierzchni antracytu w kontakcie z wodą, przypisuje się selektywnej adsorpcji jonów OH^- na powierzchni. Tłumaczy to znaczny ujemny potencjał elektrokinetyczny uzyskany dla tego typu węgla, który dla pH = 6 wynosił -15 mV, a w konsekwencji również niższą od spodziewanej wartość i.e.p. dla antracytu.

W konkluzji należy podkreślić fakt, że interpretacja danych elektrokinetycznych uzyskanych dla węgla jest zadaniem trudnym. Węgiel jest nie-
zmiernie heterogenicznym materiałem. Złożoność układu spowodowana obecnością w węglu substancji organicznych i nieorganicznych jest znacznie

podwyższona na skutek różnego udziału poszczególnych składników petrograficznych jak również zmiennego składu substancji mineralnej w węglu. Campbell i Sun [10] badali własności elektrokinetyczne litotypów wydzielonych z różnych węgli. Uzyskali oni różne wartości i.e.p. dla poszczególnych litotypów danego węgla. Wykazali także różne wartości i.e.p. dla tych samych litotypów pochodzących z różnych węgli. Autorzy ci [13] sugerują również wpływ ilości oraz składu substancji mineralnej na położenie punktu i.e.p. dla węgla.

Tak więc można sądzić, że własności elektrokinetyczne węgla są rezultatem kombinacji efektów pochodzących od poszczególnych litotypów a także od substancji mineralnej występującej w węglu.

LITERATURA

1. Parks G.A.: The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, Chem. Rev., 65, 177, 1965.
2. Drzymała J., Lekki J., Szczypa J.: Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali, Prace Nauk. IChNIMPR Politechniki Wrocławskiej, 40, 1978.
3. Jessop R.R., Stretton J.L.: Electrokinetic Measurements on Coal and a Criterion for Its Hydrophobicity, Fuel, 48, 317, 1969.
4. Baranow L.A., Smankiewicz P.M.: O wliwaniu zarząda powierzchni oksylenego ugle na jego flotirujemost, Fiz-tiechn. probl. razrabotki poliezn. iskopajemych, 1, 120, 1971.
5. Klassen W.I., Laskowski J.: Zależność między wielkością potencjału elektrokinetycznego i potencjału powierzchni a flotacją, Przemysł Chem., 43, 1, 12, 1964.
6. Fuerstenau D.W.: Trans. AIME, 205, 834, 1956.
7. Stachurski J.: Rola pewnych zjawisk elektrycznych w procesie flotacji, Zesz. Probl. Górn. PAN, 1, 1969.
8. Praca zbiorowa: Poradnik Górnika, Wyd. Śląsk, Katowice 1976.
9. Ihnatowicz A.: Badania nad grupami tlenowymi w węglu kamiennym, Prace GIG, komunikat nr 125, 1952.
10. Campbell J.A.L., Sun S.C.: Anthracite Coal Electrokinetics, Trans. AIME, 247, 120, 1970.
11. Prasad N.: Electrokinetics of Coal, J. Inst. Fuel, 47, 174, 1974.
12. Wen W.W., Sun S.C.: An Electrokinetic Study on the Amine Flotation of Oxidized Coal, Trans. AIME, 262, 174, 1977.
13. Campbell J.A.L., Sun S.C.: Bituminous Coal Electrokinetics, Trans. AIME, 247, 111, 1970.

THE INFLUENCE OF pH ON ZETA POTENTIAL OF COALS WITH DIFFERENT
CARBONIFICATION

The paper presents results of investigations of zeta potential changes as a function of pH for coals of different rank. Potential determining ions and the position of the isoelectric points (i.e.p.) of the investigated coals has been determined.