

ВЛАГОПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Ф. Иконникова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ikonna@yandex.ru

WATER-ABSORBING CAPACITY IRON-OXIDE COMPOUNDS

E.A. Koltunova, K.V. Ikonnikova, L.F. Ikonnikova

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD, L.F. Ikonnikova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ikonna@yandex.ru

***Annotation.** The study focuses on the determination of the water-absorbing ability of the oxide of iron compounds by the method of pH-metry. It is shown that the process of wetting of a solid body depends on the mechanism of inhibition of acid-base interaction in the system "solid water" and predetermined by the type of functional groups naturally formed hydrate-hydroxyl cover. The study of acid-base interactions by pH-metry allows to obtain information on the express hydrophilize solid surface.*

Железооксидные соединения обладают богатой палитрой окраски и разными магнитными свойствами, благодаря чему находят широкое применение в различных отраслях промышленного производства. Получение оксидов железа основано на использовании природного сырья или отходов производств [1] и протекает по разным технологическим схемам. Так, томскими учеными разработана технологическая схема получения ряда железооксидных соединений нанометрического уровня дисперсности из шламов водоподготовки [2]. На сегодняшний день определена одна из областей применения железооксидных соединений из шламов – строительная отрасль (производство лакокрасочных продуктов с хорошими результатами по маслостойкости и укрывистости поверхностей; приготовление цементно-песчаных окрашенных смесей). Однако качество произведенных продуктов существенным образом зависит от способности оксидов к гидрофиллизации (использование в лакокрасочных продуктах органических растворителей требует пигмент с гидрофобными свойствами; водная среда затворения цементно-песчаных композиций – гидрофильные свойства пигмента). Высокий объем производства железооксидных пигментов делает актуальным поиск экспрессного контроля их влагопоглощающей способности.

Настоящее сообщение посвящено исследованию влагопоглощающей способности оксидных соединений железа методом рН-метрии. Преимущества метода рН-метрии: доступность для производственных лабораторий, простота в инструментальном оформлении и экспрессность в исполнении [3, 4]. Условия эксперимента: прибор рН-метр 150 М, дистиллированная вода кислотностью 6.7÷6.9 ед. рН, время эксперимента составляет 3-5 минут.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Теоретические предпосылки определения влагопоглощающей способности по результатам рН-метрии заключаются в следующем. Так как в начальный момент контакта протекают процессы ионообменной адсорбции, то направление диффузионных потоков (подвод к активным центрам поверхности молекул воды и отвод в среду продуктов реакции H^+ или OH^- – ионов) определяет скорость массопереноса (её набор и спад). Изменение скорости массопереноса отражает процесс смачивания поверхности и характеризует влагопоглощающую способность твердого тела (гидрофобность или гидрофильность). В качестве единицы массопереноса нами впервые рассматривается значение рН суспензии, а изменение скорости массопереноса определяется как « $W_{pH} = \Delta pH_i / \Delta \tau, \text{мин}$ ».

Для исследования выбраны два образца с преобладающими фазами гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (образец №1) и магнетита Fe_3O_4 (образец №2). Особенности внутренней структуры образцов влияют на ход и расположение кривых изменения рН водной суспензии во времени относительно уровня нейтральности (рис. 1), а также на изменение скорости массопереноса « $W_{pH} = \Delta pH_i / \Delta \tau, \text{мин}$ » во времени (рис. 2):

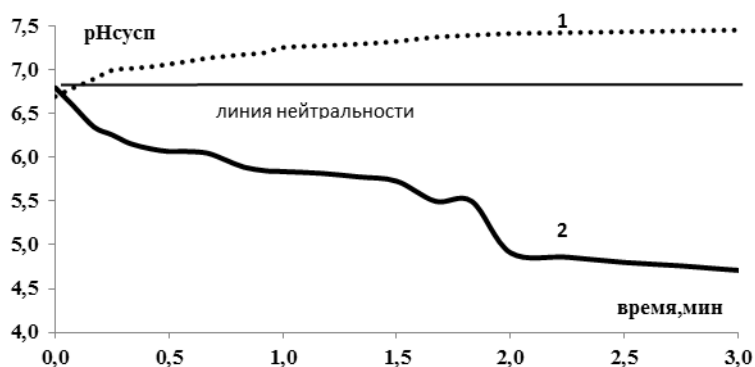


Рис.1 Изменение во времени рН водной суспензии образцов: 1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2) Fe_3O_4

- в оксиде железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ активные центры практически однородны, со слабовыраженной основной природой, что обусловлено октаэдрическим окружением катионов железа Fe^{3+} кислородом. Так как плотность отрицательного заряда повышена, то на поверхности сформирован естественный двумерный гидратно-гидроксильный слой с превалирующими вторичными основными центрами брэнстедовского типа ($O^{2-} \dots H^+/OH^-$). Вследствие этого при контакте с водой протекает подщелачивание суспензии [5–7]. Анализ возникновения и развития реакционной зоны показывает (рис.2), что набор скорости взаимодействия протекает более дискретно и длительно чем спад, что свидетельствует о внешнедиффузионном торможении реакции ионного обмена. Торможение обусловлено естественно сформированной экранирующей гидратно-гидроксильной поверхностной пленкой за счет водородных связей между основными центрами брэнстедовского типа, которая оказывает сопротивление процессу смачивания и предопределяет гидрофобность поверхности:

- в закись-окиси железа Fe_3O_4 имеется два вида активных центров кислотной природы, что объясняется структурой обращенной шпинели $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_0_4$, в которой расположение двухвалентных катионов железа наиболее выгодно в тетраэдрических позициях шпинели, а трехвалентных — в октаэдрических узлах. Превалирующими активными центрами поверхности являются нестехиометрические катионы Fe^{2+} тетраэдрических позиций, за счет чего повышена плотность положительного заряда поверхности и обеспечивается её кислотная функция (рис. 1, кривая изменения рН суспензии лежит ниже уровня нейтральности). Набор скорости массопереноса резкий, а спад -

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

медленный и дискретный. Это свидетельствует о перемещении зоны взаимодействия в глубину пористого пространства адсорбента (изменяются условия транспорта реагентов и продуктов) и о гидрофилизации твердого тела (внутридиффузионный механизм торможения реакции ионного обмена).

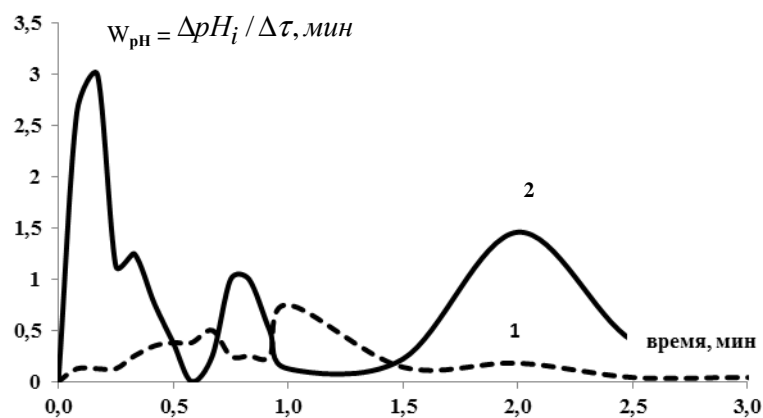


Рис.2 Изменение скорости массопереноса во времени для образцов: 1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2) Fe_3O_4

Таким образом, влагопоглощающая способность твердого тела зависит от механизма торможения кислотно-основного взаимодействия в системе «твердое тело – вода» и предопределена изначально типом функциональных групп естественно сформированного гидратно-гидроксильного покрова. Исследование кислотно-основного взаимодействия в системе «твердое тело-вода» методом pH-метрии позволяет экспрессно получить сведения о гидрофилизации (смачиваемости) поверхности твердого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
2. Лукашевич О.Д., Усова Н.Т., Кутугин В.А., Лотов В.А. Использование вторичных продуктов водоподготовки в производстве железоксидного пигмента для строительных материалов // Вода: технология и экология. Проблемы и решения. – 2011. – № 2. – С. 30–38.
3. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2003. – 28 с.
4. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф. и др. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел [Электронный ресурс]: учебное пособие / Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/m/2011/m22.pdf> – 20.02.15.
5. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксоаквакомплексов // Материаловедение. – 2005. – № 5. – С.16–19.
6. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Алгоритм расчета констант кислотно-основного равновесия водных растворов слабых электролитов // Техника и технология силикатов. – 2005. – Т. 12, № 1–2. – С. 11–16.
7. Ikonnikova L.F., Ikonnikova K.V., Koltunova E.A. Energy and resource saving raw materials for dactyloscopy [Electronic resource] // MATEC Web of Conferences : proceedings. – 2014. – Vol. 19: – Title screen. http://www.matec-conferences.org/articles/matecconf/pdf/2014/10/matecconf_smart-grids_2014_01017.pdf – 23.02.15.