

УДК 541.183.022 + 691.32

## ОЦЕНКА ВЛАГОПОГЛОЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЖЕЛЕЗОКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ pH-МЕТРИИ

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

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: ikonna@yandex.ru

Обсуждена актуальность решения проблемы экспрессной оценки влагопоглощающей способности порошкообразных веществ. Рассмотрены теоретические предпосылки определения влагопоглощения по кислотно-основным свойствам поверхности. Показаны преимущества исследования кислотно-основных свойств поверхности методом pH-метрии. Разработаны практические рекомендации новой обработки и интерпретации экспериментальных данных по pH-метрии для оценки влагопоглощающей способности порошкообразных веществ. Рекомендации основываются на положении о временном изменении скорости массопереноса в реакционной зоне. В качестве аналитического сигнала скорости массопереноса « $W_{\text{pH}}$ » впервые рассматривается изменение pH суспензии в единицу времени. Показано, что изменение скорости массопереноса в системе «твердое тело – вода» отражает механизм торможения реакции ионного обмена и может быть использовано для оценки влагопоглощающей способности поверхности твердого тела. Представленный в статье материал будет полезен для внедрения в научно-исследовательские, производственные и учебные лаборатории.

**Ключевые слова:** поверхность, гидрофобность, гидрофильность, кислотно-основные свойства, pH-метрия

## EVALUATION OF THE WATER-ABSORBING ABILITY PIGMENTS OF OXIDE IRON BY THE METHOD OF pH-METRY

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

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: ikonna@yandex.ru

Discussed the urgency of solving the problems of the rapid assessment of the water-absorbing ability of powdery substances. The theoretical determination of moisture absorption on acid-base properties of the surface. Advantages of the study of acid-base properties of the surface method pH-metry. Practical recommendations are developed new processing and interpretation of experimental data on pH-metry for assessing water-absorbing ability of powdery substances. Recommendations are based on the position on the temporary change in the speed of mass transfer in the reaction zone. As an analytical signal mass transfer « $W_{\text{pH}}$ » for the first time considered changing the pH of the slurry per unit time. It is shown that the variation of the rate of mass transfer in the system «solid water» reflects the braking mechanism ion exchange reactions and can be used to estimate water-absorbing ability of a solid surface. Presented in the paper, the material will be useful for implementation in research, industrial and educational laboratories.

**Keywords:** the surface, hydrophobicity, hydrophilicity, acid-base properties, pH-metry

Оксидные соединения железа обладают богатой палитрой окраски, благодаря чему находят широкое применение в строительной отрасли (производство лакокрасочных продуктов с хорошими результатами по маслосъемности и укрывистости поверхностей; приготовление цементно-песчаных окрашенных смесей и др.) [1, 10]. Однако качество произведенных продуктов существенным образом зависит от влагопоглощающей способности пигментов (использование в лакокрасочных продуктах органических растворителей требует пигмент с гидрофобными свойствами; водная среда затворения цементно-песчаных композиций диктует использование пигмента с гидрофильными свойствами) [1, 11].

При многотоннажном объеме производства пигментов становится актуальным поиск экспрессных методик оценки их влагопоглощающей способности.

Одним из экспрессных методов является метод pH-метрии, обладающий с практической точки зрения рядом преимуществ: доступность и дешевизна инструментального оформления, экспрессность получения результатов, простота обработки и интерпретации результатов исследования [5]. Исследования методом pH-метрии позволяют выявить взаимосвязь значений pH системы «твердое тело – жидкость» с иными физико-химическими свойствами порошкообразных веществ, что неоднократно подтверждалось на других оксидных системах [3–8, 12].

Для оценки влагопоглощающей способности твердых тел результаты pH-метрии до настоящего времени не применялись. Однако теоретические предпосылки к этому имеются и заключаются в следующем. Известно [8], что взаимодействие в системе «твердое тело – вода» носит кислотно-основной характер и состоит из последовательных стадий развития или продвижения

реакционной зоны (ионно-обменная адсорбция, гидратация, гидролиз), которые различаются по скорости массо- и теплопереноса. Поскольку реакционная зона возникает не на всей поверхности сразу, а лишь на активных центрах поверхности, то кислотно-основное взаимодействие зависит от природы, силы и концентрации активных центров и предопределено изначально биографией твердого тела. Подвод к активным центрам поверхности молекул воды и отвод в среду продуктов реакции  $H^+$  или  $OH^-$ -ионов формирует преобладающее направление диффузионных потоков и определяет скорость массо- и теплопереноса. Исследование изменения скорости массо- и теплопереноса (набор и спад в каждый конкретный момент времени) позволяет судить о причинах торможения диффузионных потоков и о влагопоглощающей способности твердого тела (гидрофобность или гидрофильность).

В настоящей работе представлены результаты исследований, целью которых является оценка влагопоглощающей способности дисперсных материалов по кинетическим изменениям значений рН водной суспензии.

В качестве аналитического сигнала скорости массопереноса « $W_{pH}$ » в данной работе впервые рассматривается изменение рН суспензии в единицу времени ( $W_{pH} = \Delta pH / \Delta t$ , мин). Условия эксперимента: прибор «рН-метр 150М», дистиллированная вода кислотностью 6,7...6,9 ед. рН по ГОСТ 6709–72, время эксперимента составляет от 5 минут до 2 часов.

### Результаты исследования и их обсуждение

Получение железооксидных пигментов основано на использовании природного сырья или отходов производств [1], поэтому в их состав входят различные примеси. В качестве объектов исследования нами выбраны пигменты нанометрического уровня дисперсности с преобладающими фазами гематита  $\alpha-Fe_2O_3$  (образец № 1) и магнетита  $Fe_3O_4$  (образец № 2), полученные из шламов водоподготовки [10, 12].

Экспериментальные результаты показывают, что наибольшие изменения аналитического сигнала наблюдаются в первые 3–5 минут контакта. Различный ход и расположение кинетических кривых рН водной суспензии относительно уровня нейтральности (рис. 1), а также различие в наборе и спаде скорости массопереноса « $W_{pH}$ » (рис. 2) зависят от особенности внутренней структуры образцов.

● Гематит  $\alpha-Fe_2O_3$ . Активными центрами поверхности в гематите  $\alpha-Fe_2O_3$  являются катионы  $Fe^{3+}$ , находящиеся в октаэдрической координации по кислороду. В таком окружении плотность отрицательного заряда повышена. Из-за частичной гидратации реальной поверхности на первичных центрах Льюиса сформирован естественный двумерный гидратно-гидроксильный покров адсорбированных из воздушной среды молекул воды, который представляет собой вторичные основные центры брэнстедовского типа ( $O^{2-} \dots H^+/OH^-$ ). Вследствие этого при контакте с водой протекает подщелачивание суспензии [5, 8].

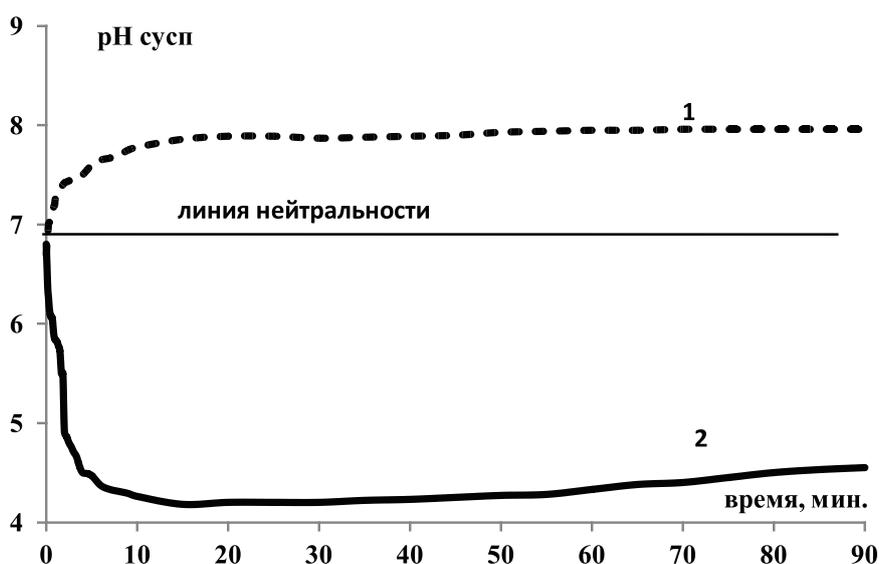


Рис. 1. Изменение во времени рН водной суспензии образцов: 1 –  $\alpha-Fe_2O_3$ ; 2 –  $Fe_3O_4$

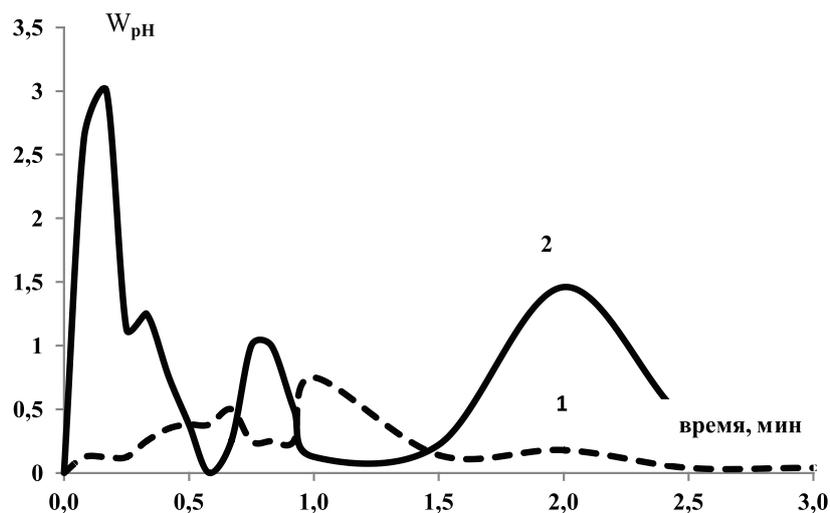


Рис. 2. Изменение скорости массопереноса ( $W_{pH}$ ) во времени для образцов: 1 –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Набор скорости ионообменного взаимодействия (рис. 2, кривая 1) протекает более дискретно и длительно, чем спад, что свидетельствует о внешнедиффузионном торможении реакции [8–9]. Торможение обусловлено естественно сформированной экранирующей гидратно-гидроксильной поверхностной пленкой за счет нековалентных (водородных) связей между основными центрами брэнстедовского типа. Электростатическое и донорно-акцепторное взаимодействие, а также эффекты среды (сольвофобные взаимодействия) [2] приводят к снижению процесса смачивания, препятствуют диффузии молекул воды через узкие сужения в расположенные за ними полости. Снижение доступной поверхности и степени объемного заполнения адсорбционного пространства пор оксида металла молекулами воды характеризует гидрофобность поверхности.

• Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Магнетит [1, 11–12] относится к числу координационных кристаллов, которые содержат атомы переходного металла в двух различных состояниях  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ . Исходя из принципа реализации минимальной электростатической энергии кристалла (которая определяется кулоновской энергией притяжения-отталкивания заряженных частиц и их размерами), расположение катионов  $\text{Fe}^{2+}$  наиболее выгодно в тетраэдрических позициях шпинели, а  $\text{Fe}^{3+}$  – в октаэдрических узлах. Превалирующими активными центрами поверхности  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  являются нестехиометрические  $\text{Fe}^{2+}$ -катионы. Свежеобразованная поверхность с разорванными связями обладает избыточной энергией, поэтому практически мгновенно происходит насы-

щение связей за счет адсорбции молекул из окружающей среды ( $\text{Fe}^{2+}\dots\text{OH}^-/\text{H}^+$ ), так как энергетически выгоднее покрытие ионами  $\text{OH}^-$  и молекулами воды, чем хемосорбция ионов  $\text{O}^{2-}$ . В этом случае плотность положительного заряда поверхности повышена, обеспечивается её кислотная функция за счет образования кислотных центров Брэнстеда [8]. Вследствие этого при контакте с водой наблюдается подкисление суспензии (рис. 1, кривая изменения pH суспензии лежит ниже уровня нейтральности).

Набор скорости массопереноса резкий, а спад – медленный и дискретный (рис. 2, кривая 2). Это свидетельствует о перемещении зоны взаимодействия в глубину: протекание ионо-обменной реакции на разных по глубине участках зерна изменяет условия транспорта реагентов и продуктов. При достижении некоторой (критической) концентрации двумерный гидратно-гидроксильный покров претерпевает фазовый переход, на поверхности возникает ансамбль трехмерных островков жидкой фазы, островки жидкой фазы сливаются в сплошной слой, протекает процесс гидратации (смачивания). А затем процесс смачивания продвигается вглубь зерна твердого тела, скорость дискретно изменяется за счет поэтапного повышения-снижения доступной для взаимодействия поверхности. Такая последовательность набора и спада скорости массопереноса согласуется с принятым в литературе [8–9, 11] механизмом объемного заполнения пористого пространства адсорбента раствором адсорбата (механизм внутридиффузионного торможения) и характеризует гидрофильность поверхности твердого тела

**Заключение**

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 рН-метрии позволяет получить сведения о скорости массопереноса, механизм набора и спада которой определяет влагопоглощающую способность твердого тела (гидрофобность или гидрофильность). Использование результатов рН-метрии упрощает и ускоряет процесс оценки гидрофиллизации поверхности, что экономически выгодно и ресурсно малозатратно.

**Список литературы**

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
2. Бачурин Б.А., Сметанников А.Ф., Хохрякова Е.С. Эколого-геохимическая оценка продуктов переработки глинисто-солевых шламов калийного производства // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6; URL: www.science-education.ru/120-15442 (дата обращения: 01.03.2015).
3. Иконникова К.В. Влияние структурных параметров оксида алюминия различной модификации на кислотно-основные свойства его поверхности: дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово, 2007. – 125 с.
4. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С. Некоторые закономерности изменения констант кислотно-основного равновесия водных растворов амфолитов // Вестник Томского архитектурно-строительного университета. – 2003. – № 2 (8). – С. 217–225.
5. 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.
6. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксоаквакомплексов // Материаловедение. – 2005. – № 5. – С. 16–19.
7. 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.
8. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел [Электронный ресурс]: учебное пособие // Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 85 с. Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/m/2011/m22.pdf> (дата обращения 03.03.15).
9. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: Учебник для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш.шк., 1989. – 384 с.
10. 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.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: ООО ТНД «Альянс», 2004. – 464 с.
12. Ikonnikova L.F., Ikonnikova K.V., Koltunova E.A. Energy and resource saving raw materials for dactyloscopy. *MATEC Web of Conferences*, 2014, vol. 19. *The 2<sup>nd</sup> International Youth Forum «Smart Grids»*. doi: <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20141901017> (accessed 7 February 2015).

**References**

1. Belenkii E.F., Riskin I.V. *Khimiya i tekhnologiya pigmentov* [Chemistry and technology of pigments]. L.: Khimiya, 1974. 656 p.
2. Bachurin B.A., Smetannikov A.F., Khokhryakova E.S. *Ekologo-geokhimicheskaya otsenka produktov pererabotki glinisto-solevykh shlamov kaliinogo proizvodstva* [Ecological and geochemical avaluation of clay-salt slurries of potash ore production]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2014, no. 6. Available at: [www.science-education.ru/120-15442](http://www.science-education.ru/120-15442) (accessed 01 March 2015).
3. Ikonnikova K.V. *Vliyanie strukturnykh parametrov oksida aliuminiya razlichnoi modifikatsii na kislotno-osnovnye svoystva ego poverkhnosti*. Dis. kand. khim. nauk [The influence of the structural parameters of alumina various modifications on the acid-base properties of its surface. Cand. chem. sci. diss.]. Kemerovo, 2007. 125 p.
4. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Sarkisov Yu.S. *Nekotorye zakonomernosti izmeneniya konstant kislotno-osnovnogo ravnovesiya vodnykh rastvorov amfolitov* [Some regularities of changes in the constants of acid-base equilibrium of aqueous solutions of ampholytes]. *Vestnik Tomskogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* – Vestnik of Tomsk state university of architecture and bulding, 2003, no. 2 (8), pp. 217–225.
5. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Sarkisov Ju.S., Minakova T.S. *Metodicheskie materialy k prakticheskim rabotam po opredeleniju kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti* [Methodological materials for the practical determination of the acid-base properties of the surface]. Tomsk, Izd-vo TGASU, 2003. 28 p.
6. Ikonnikova K.V., Sarkisov Ju.S., Ikonnikova L.F. *Diagnostika fazovykh prevrashhenij po kislotno-osnovnym parametram gidroksoakvokompleksov* [Diagnostics of phase transformations on acid-base parameters hydroxocomplexes]. *Materialovedenie – Inorganic Materials: Applied Research*, 2005, no 5, pp. 16–19.
7. Ikonnikova K.V., Sarkisov Ju.S., Ikonnikova L.F. *Algoritm rascheta konstant kislotno-osnovnogo ravnovesiya vodnykh rastvorov slabyyh jelektrolitov* [The algorithm for calculating the constants of acid-base equilibrium of aqueous solutions of weak electrolytes]. *Tehnika i tehnologiya silikatov*, 2005, Vol. 12, no. 1–2, pp. 11–16.
8. Ikonnikova K.V., Ikonnikova L.F., Minakova T.S., Sarkisov Ju.S. *Teoriya i praktika pH-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti tverdykh tel* [Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of solid surfaces]. Tomsk, Izd-vo TPU, 2011. 85 p. Available at: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/m/2011/m22.pdf> (accessed 03 March 2015).
9. Kuznecova T.V., Kudrjashov I.V., Timashev V.V. *Fizicheskaja himija vjazhushhih materialov* [Physical chemistry binders]. Moscow, Vyssh.shk., 1989. 384 p.
10. Lukashevich O.D., Usova N.T., Kutugin V.A., Lotov V.A. *Ispolzovanie vtorichnykh produktov vodopodgotovki v proizvodstve zhelezooksidnogo pigmenta dlja stroitelnykh materialov* [The use of secondary products of water treatment in the production of micaeous iron pigment for building materials]. *Voda: tehnologija i je-kologija. Problemy i reshenija*, 2011, no. 2, pp. 30–38.
11. Frolov Ju.G. *Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy* [The course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, OOO TND «Альянс», 2004. 464 p.
12. Ikonnikova L.F., Ikonnikova K. V., Koltunova E. A. Energy and resource saving raw materials for dactyloscopy. *MATEC Web of Conferences*, 2014, vol. 19. *The 2nd International Youth Forum «Smart Grids»*. doi: <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20141901017> (accessed 7 February 2015).

**Рецензенты:**

Козик В.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, ХФ ТГУ, г. Томск;

Саркисов Ю.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии, ООФ ТГАСУ, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 18.03.2015.