

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФЕРРАТОВ (VI) ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.А. Ульянова¹, С.И. Дворецкий², Ю.А.Ферапонтов¹,
В.П. Андреев¹, Ю.Б. Рылов^{1,2}

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (1);
кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии»,
ГОУ ВПО «ТГТУ» (2); topt@topt.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: методы анализа ферратов (VI) щелочных металлов; ферратные технологии; ферраты (VI) щелочных металлов; шестивалентное железо.

Аннотация: Представлены результаты исследований, используемые для создания метода определения содержания ферратов (VI) щелочных металлов в продуктах синтеза.

Введение

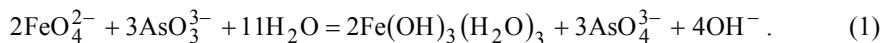
Ферраты шестивалентного железа характеризуются сильными окислительными и стерилизующими свойствами. Кроме того, ферраты (VI) являются прекрасными коагулянтами, поскольку при их восстановлении образуется гидроксид железа (III), как и при гидролизе обычных промышленных коагулянтов – FeCl₃ или Fe₂(SO₄)₃. Как коагулянт феррат (VI) образует осадок в 10–15 раз меньшего объема, чем Fe(OH)₃, что имеет значение при промышленной обработке воды и последующем захоронении осадков.

Несмотря на то что эти соединения давно описаны в литературе и их свойства подробно изучались, промышленное внедрение методов их использования сдерживается из-за отсутствия промышленных способов их производства. В научно-образовательном центре «ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» проводятся исследования технологии получения ферратов (VI) калия и натрия [1 – 3].

При создании химической технологии наиболее важным является идентификация химического состава целевых продуктов синтеза и их количественная оценка.

Известные химические методы анализа ферратов (VI) щелочных металлов основаны на их окислительных свойствах (арсенитный и хромитный методы) или на неустойчивости железной кислоты H₂FeO₄ (газометрический метод) [4].

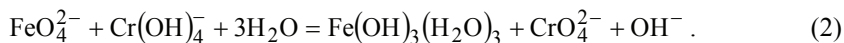
В основу арсенитного метода положена реакция восстановления ферратного (VI) иона в сильнощелочном растворе арсенита



Для обратного титрования избытка арсенит-аниона используют броматный (индикатор метиловый оранжевый, 70...80 °С), цератный (индикатор фенантролин, на холоду) или перманганатный (при добавлении KI) стандартные растворы.

Арсенитный метод рекомендуется для анализов чистых, не разложившихся образцов ферратов (VI), не содержащих примесей, способных окислять арсенит-анионы.

В основу хромитного метода положено окисление хромита ферратным (VI) ионом в сильнощелочном растворе по реакции



Титрование хроматного иона производится стандартным раствором Fe^{2+} при использовании индикатора дифениламиносульфаната натрия. Хромитный метод особенно подходит для анализа разбавленных ферратных растворов. Он модифицирован и для нерастворимых ферратов (VI), реакция с которыми происходит только при продолжительном нагревании (95...100 °С, 1 ч).

Рассмотренные выше методы анализа ферратов (VI) щелочных металлов, основанные на их окислительных свойствах (арсенитный и хромитный методы), являются трудоемкими и недостаточно точными.

Экспериментальная часть

Для анализа исследуемых химических продуктов наиболее подходит указанный выше газометрический метод. В цитируемой работе [4] отсутствуют сведения о характеристиках используемых реагентов, характере измерения количества выделенного кислорода. Таким образом, для разработки методики возникла необходимость проведения дополнительных исследований.

В основу предлагаемого нами метода положена оценка массы кислорода, выделяющегося под воздействием реагента, разлагающего феррат (VI) щелочного металла.

На начальном этапе исследований была проведена оценка возможности использования в качестве разлагающего агента следующих компонентов: воды, водного раствора сульфата меди, водного раствора хлорида кобальта, раствора соляной кислоты.

Во всех случаях использования вышеперечисленных реагентов отмечалась неполнота разложения феррата (VI) и достаточная длительность процесса (до 24 ч).

Поскольку для оперативного контроля технологического процесса синтеза и качества получаемого продукта необходима быстрота и точность определения содержания основного вещества, то возникала необходимость поиска иного реагента.

В качестве такого реагента была предложена серная кислота, которая реагирует с ферратами (VI) щелочных металлов по реакции



При сравнении результатов анализа отобранной средней пробы с использованием кислоты разной концентрации была выбрана 1 N H_2SO_4 . Использование более разбавленной серной кислоты сильно замедляло процесс, а при увеличении концентрации из реактивной массы происходил «вынос» водяных паров со скоростью, не позволяющей осуществить в полной мере их дальнейшее улавливание, что не позволяло получать воспроизводимые результаты с высокой точностью.

Разложение ферратов (VI) и улавливание водяных паров из раствора для исключения погрешности измерения массы за счет их выноса производилось в устройстве типа аппарата Киппа. Данный прибор состоял из реакционной колбы и сосуда, заполненного осушителем – ангидроном $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Размеры и масса устройства были подобраны исходя из возможности взвешивания на аналитических весах.

Сосуд заполнялся 1 N раствором серной кислоты и взвешивался вместе с реакционной колбой, при этом регистрировалась масса m_1 . Затем в реакционную колбу помещалась небольшая навеска вещества, содержащего шестивалентное железо. Колба закрывалась сосудом и взвешивалась, при этом регистрировалась масса m_2 . По разнице весов определялась масса навески.

Далее, приоткрыв пробку патрубка, давали раствору реагента по каплям вытекать из сосуда в реакционную колбу так, чтобы кислород выделялся медленно. Выделившийся кислород, осушенный ангидроном, выходил в атмосферу. Когда выделение кислорода прекращалось, в реакционную колбу сливался остаток раствора реагента. Патрубок закрывался пробкой, установка встряхивалась, охлаждалась до комнатной температуры, взвешивалась, при этом регистрировалась масса m_3 . По разности весов до и после опыта определялась масса выделившегося кислорода.

Массовая доля активного кислорода в ферратах (VI) щелочных металлов в процентах вычислялась по формуле

$$A = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} 100\% . \quad (4)$$

Масса прореагировавшего феррата (VI) щелочного металла определялась по формуле

$$B = \frac{2(m_2 - m_3)M_{\text{Me}_2\text{FeO}_4}}{1,5M_{\text{O}_2}} , \quad (5)$$

где $M_{\text{Me}_2\text{FeO}_4}$ – молярная масса феррата (VI) щелочного металла; M_{O_2} – молярная масса кислорода.

По разработанной методике был проанализирован образец продукта, полученный по способу [1], содержащий феррат (VI) калия.

Качественный состав полученного образца был подтвержден методом рентгенофазового анализа. Рентгенографическое исследование фазового состава проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 [5]. Исследование проводилось с интервалом сканирования $24 \dots 60^\circ$, при шаге сканирования $0,05^\circ$ на рентгеновской трубке 2,5 БСВ 27-Су.

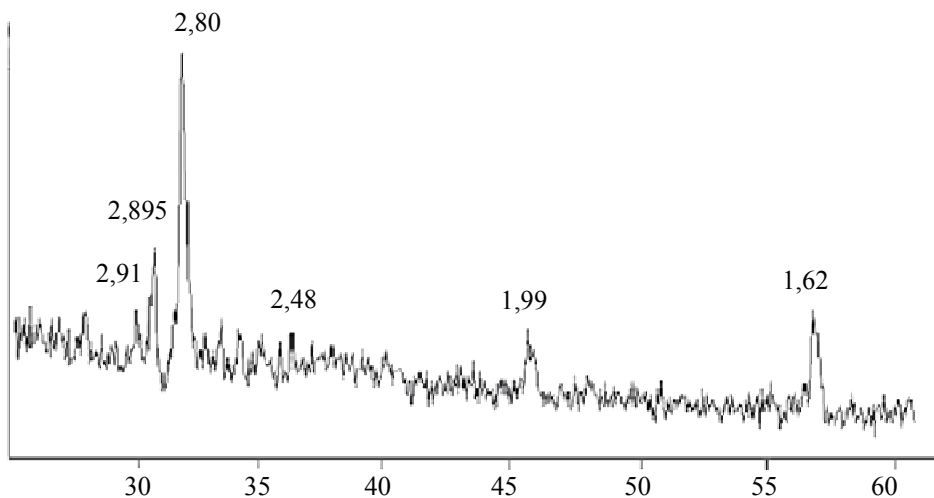


Рис. 1. Рентгенограмма образца синтезированного феррата (VI)

По результатам анализа установлено, что данный образец содержит феррат (VI) калия, на что указывает наличие характерного набора дифракционных линий, d , Å: $2,80 \pm 0,02$; $1,99 \pm 0,02$; $1,62 \pm 0,02$. Рентгенограмма анализируемого образца феррата (VI) калия представлена на рис. 1.

Анализ результатов исследований

Для подтверждения результатов, полученных по описанной выше методике, был проведен термогравиметрический анализ исследуемого образца продукта.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТА), проводился на исследовательском комплексе TAG-24 фирмы «Setaram» (Франция), который содержит дериватограф и персональный компьютер с программным обеспечением фирмы «Setaram». Исследовались образцы массой 25 и 45 мг, содержащие феррат (VI) калия (рис. 2). Образцы помещались в платиновый тигель. Температуру регистрировали платинородиевой термопарой с точностью до $0,01$ °C. В качестве вещества сравнения был использован Al_2O_3 [5].

По потере веса в области температур от 100 до 400 °C было рассчитано содержание феррата (VI) калия в исследуемом образце. Именно в этом температурном интервале происходил полный термический распад феррата (VI) калия с выделением всего активного кислорода. Полученное значение удовлетворительно согласовывалось с результатами химического анализа, относительная погрешность не превышала 1,5 масс. %

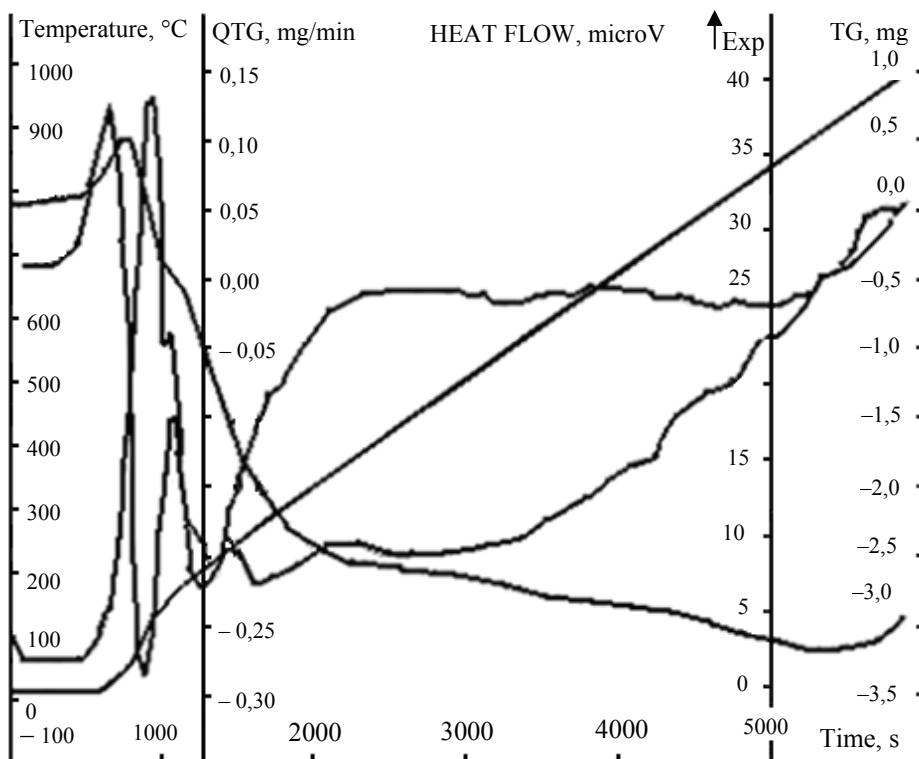


Рис. 2. Дериватограмма образца синтезированного феррата (VI) калия

Заключение

В ходе проведенных исследований разработана методика, позволяющая анализировать продукты, содержащие ферраты щелочных металлов в продукте синтеза. Результаты проведенных работ подтверждаются данными рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов продуктов синтеза. Относительная погрешность разработанной методики определения содержания ферратов (VI) щелочных металлов в продуктах синтеза не превышает 1,5 %.

Список литературы

1. Пат. 2316477 Российская Федерация, МПК СО1G 49/00. Способ получения феррата калия / Андреев В.П., Ульянова М.А., Ферапонтов Ю.А., Шелковникова Н.А. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – № 2006109693/15 ; заявл. 27.03.2006 ; опубл. 10.02.2008, Бюл. № 4. – 7 с.
2. Заявка 2007130581/15 Российская Федерация, МПК СО1G 49/00. Способ получения феррата (VI) натрия / Андреев В.П., Рылов Ю.Б., Ульянова М.А., Ферапонтов Ю.А. ; заявитель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – № 2007130581 ; заявл. 09.08.2007 ; опубл. 20.02.2009, Бюл. № 5. – 7 с.
3. Ульянова, М.А. Получение феррата калия методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза / М.А. Ульянова [и др.] // Химическая технология : сб. тез. докл. междунар. конф. по хим. технологии, ХТ'07, Т.1. – М. : ЛЕНАНД, 2007. – С. 253–254.
4. Кокаровцева, И.Г. Кислородные соединения железа (VI, V, IV) / И.Г. Кокаровцева, И.Н. Беляев, Л.В. Семенякова // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – С. 1978–1993.
5. Кофман, Т.П. Термографический и термогравиметрический анализ : метод. указания к лаборатор. практикуму / Т.П. Кофман, Л.А. Лоскутова. – М. : Мир, 1980. – 25 с.

Technique for Content Determination of Alkali Metal Ferrates (VI)

M.A. Ulyanova, S.I. Dvoretzky, Yu.A. Ferapontov, V.P. Andreev, Yu.B. Rylov

*Corporation “Roskhimzashchita”, Tambov (1);
Department “Production Equipment and Advanced Technologies”,
TSTU; topt@topt.tstu.ru*

Key words and phrases: alkali metals ferrates (VI); ferrate technologies; hexabasic ferrum; techniques for alkali metal ferrates analysis.

Abstract: The paper presents the results of research used for designing the techniques for content determination of alkali metal ferrates (VI) in synthesis products.

Methode der Bestimmung des Gehaltes der Ferrate (VI) der Alkalimetalle

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der Untersuchungen, die für die Schaffung der Methode der Bestimmung des Gehaltes der Ferrate (VI) der Alkalimetalle in den Syntheserzeugnissen benutzt werden, vorgelegt.

Méthode de la définition des ferrates (VI) des métaux alcalins

Résumé: Sont présentés les résultats des études utilisées pour la création de la méthode de la définition des ferrates (VI) des métaux alcalins dans les produits de la synthèse.

Авторы: *Ульянова Марина Александровна* – кандидат технических наук, начальник лаборатории № 2 отдела химии и новых химических технологий, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе, заведующий кафедрой «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Ферапонтов Юрий Анатольевич* – старший научный сотрудник; *Андреев Владислав Петрович* – научный сотрудник, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Рылов Юрий Борисович* – младший научный сотрудник, аспирант заочного отделения, ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
