

# 掺杂对复合高铁酸盐溶液稳定性的影响

张彦平<sup>1</sup>, 许国仁<sup>1</sup>, 程恒卫<sup>2</sup>, 李圭白<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, E-mail: zyphit@163.com;

2. 中核能源科技有限公司, 北京 100084)

**摘要:**为促进高铁酸盐在水处理中的应用,改善其稳定性,采用 KOH 在 65 条件下制备出高 Fe(VI)浓度、低碱度、强稳定性的复合高铁酸盐溶液,并采用分光光度法研究氧化剂和金属盐掺杂物质对其稳定性的影响。结果表明:向复合高铁酸盐溶液中掺杂  $K_2S_2O_8$ 、 $KI$ 、 $NaClO_3$  和  $NaSO_3$  时对 Fe(VI)起稳定促进作用,而  $KMnO_4$  对 Fe(VI)有强烈的催化分解活性。 $Al^{3+}$  盐在低浓度时对 Fe(VI)的稳定性影响不大,当浓度升高时表现出一定的催化分解作用。 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  金属盐均对 Fe(VI)有催化分解作用,并且浓度升高,催化分解作用加剧。其中  $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  的硫酸盐对 Fe(VI)的催化分解作用大于氯化物;而对于  $Mg^{2+}$ , 其氯化物对 Fe(VI)的催化分解作用大于硫酸盐。

**关键词:** 复合高铁酸盐; 稳定性; 掺杂; 高铁酸钾

**中图分类号:** X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)02-0217-03

## Influence of impurities on stability of composite ferrate solution

ZHANG Yan-ping<sup>1</sup>, XU Guo-ren<sup>1</sup>, CHENG Heng-wei<sup>2</sup>, LI Gui-bai<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China,

E-mail: zyphit@163.com; 2. Chinergy Co., Ltd., Beijing 100084, China)

**Abstract:** In order to promote the application of ferrate in water treatment and to improve the stability of Fe(VI), composite ferrate solution was prepared with KOH at 65 °C, which has virtues of high Fe(VI) concentration, light OH<sup>-</sup> concentration, strong oxidation and stability; and its stability influenced by impurities of oxidants and metal salts was studied through spectrophotometric method. The results show that  $K_2S_2O_8$ , KI,  $NaClO_3$  and  $NaSO_3$  can improve the stability of Fe(VI), while  $KMnO_4$  can accelerate the decomposition of Fe(VI).  $Al^{3+}$  has little effect on Fe(VI) at light concentration, but it will catalyze the decomposition rate of Fe(VI) when its concentration increases.  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  can accelerate the decomposition rate of Fe(VI), and the catalysis is enhanced with the increase of concentrations. The catalysis of the sulfates of  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  is greater than that of chloride's. While the chloride of  $Mg^{2+}$  has great catalytic activity on Fe(VI) than that of sulfate's. The achieved results provide methods for improving the yield and stability of composite ferrate solution.

**Key words:** composite ferrate solution; stability; Impurities; potassium ferrate

高铁酸盐具有热力学不稳定性,在水溶液中很容易分解成 Fe(III)。高铁酸盐的不稳定性使其制备工艺控制严格,操作步骤繁琐,成本高,同时不便于贮存,从而限制了其实际应用。文献 [1 -

3] 研究了 pH、温度、浓度、共存离子、光照、贮存容器等因素对高铁酸盐溶液稳定性的影响。但对于体系中存在的杂质物种对其稳定性的影响尚无规律性的认识。本文以 KOH 为碱性物质,在 65 条件下制备出高 Fe(VI)浓度、低碱度、氧化性强、稳定性高的复合高铁酸盐溶液,研究氧化剂和金属盐掺杂物质对其稳定性的影响。为高铁酸钾在水处理中的实际应用提供了新的思路。

收稿日期: 2006-09-12

作者简介: 张彦平 (1978—), 女, 博士研究生;

许国仁 (1968—), 男, 副教授, 博士生导师;

李圭白 (1931—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

所用掺杂物质均为分析纯,均配成浓度为  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 溶液,备用;复合高铁酸盐溶液为实验室自制.主要仪器有 752 型紫外可见分光光度计(上海);SH-5 型加热磁力搅拌器(北京).

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 复合高铁酸盐溶液的制备

取一定量的  $\text{NaClO}$  溶液,在冰水浴的条件下加入  $\text{KOH}$  固体,搅拌一定时间后,用  $G_4$  砂芯漏斗滤去生成的  $\text{NaCl}$  和  $\text{KCl}$  杂质.将滤液置于 250 mL 烧杯中,置于磁力搅拌器上快速搅拌,65 °C 水浴,缓缓加入硝酸铁固体,加完后继续反应 60 min,得到紫色复合高铁酸盐溶液.将溶液稀释至一定浓度,用  $G_4$  砂芯漏斗滤去  $\text{Fe(III)}$  杂质,于 510 nm 处测定吸光度  $A$ ,得到  $\text{Fe(VI)}$  浓度为 0.019 mol/L 的备用溶液,其中  $\text{OH}^-$  浓度为 0.55 mol/L,  $\text{ClO}^-$  浓度为 0.06 mol/L.

#### 1.2.2 复合高铁酸盐溶液的掺杂实验

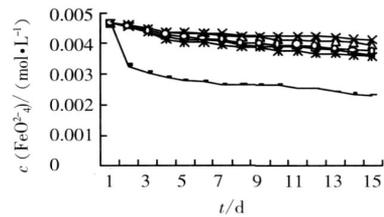
取浓度为  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 的掺杂物质 1 mL 和 10 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,加入 25 mL 复合高铁酸盐备用溶液,然后稀释至 100 mL.  $\text{Fe(VI)}$  浓度为 0.0047 mol/L ( $\text{OH}^-$  浓度为 0.138 mol/L,  $\text{ClO}^-$  浓度为 0.015 mol/L),掺杂浓度分别为  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 和  $5 \times 10^{-5}$  mol/L,将溶液摇匀,置于 150 mL 无色玻璃瓶中,于室温 (16 ~ 20 °C) 条件下密封保存.每隔 24 h 用移液管从上部吸取少量样品,于 510 nm 处测定  $\text{Fe(VI)}$  浓度的变化,连续测定 15 d 同时做不加掺杂物质的空白实验.

## 2 结果与讨论

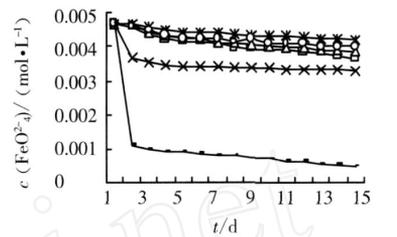
### 2.1 氧化剂掺杂对复合高铁酸盐溶液稳定性的影响

图 1(a)、(b) 为浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 和  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 的  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$  氧化剂掺杂物质和  $\text{NaSO}_3$  对复合高铁酸盐溶液稳定性的影响.从图中可以看出,复合高铁酸盐溶液具有较高的稳定性,室温存放 15 d 后,  $\text{Fe(VI)}$  分解率为 21.8%. 而相同  $\text{OH}^-$  和  $\text{Fe(VI)}$  浓度下,采用高铁酸钾固体配制的溶液,15 min 内就已经完全分解.复合高铁酸盐溶液的稳定性远远高于高铁酸钾溶液.并且由于复合高铁酸盐溶液是  $\text{Fe(VI)}$  和  $\text{ClO}^-$  的共存体系,其氧化能力与相同碱度下高铁酸钾溶液的氧化能力基本相同,在 pH 为 12.23 时,对应  $\text{Fe(VI)}$  浓度为 0.5 mmol/L 的高铁酸钾

溶液和复合高铁酸盐溶液的氧化还原电位分别为 0.357 V 和 0.358 V.



(a) 氧化剂掺杂浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L



(b) 氧化剂掺杂浓度为  $5 \times 10^{-4}$  mol/L

图 1 不同氧化剂掺杂浓度对复合高铁酸盐溶液稳定性的影响

从图 1 可知,向复合高铁酸盐溶液中加入  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  能促进  $\text{Fe(VI)}$  的稳定性,当溶液中  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 时,存放 15 d 后  $\text{Fe(VI)}$  的分解率从 21.8% 降低到 14.8%;当浓度增加到  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 时,相同时间内  $\text{Fe(VI)}$  的分解率为 18.1%.

$\text{KI}$  在  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 时能促进复合高铁酸盐溶液的稳定性,存放 15 d 后  $\text{Fe(VI)}$  的降解率从 21.8% 降低到 11.5%;当浓度增加到  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 时,对  $\text{Fe(VI)}$  起促进分解作用,相同时间内,  $\text{Fe(VI)}$  的分解率为 29.2%. 这说明  $\text{KI}$  对复合高铁酸盐溶液的稳定作用存在一定浓度范围.张铁锴<sup>[4]</sup>认为在 25 °C、2.57 mol/L 的  $\text{NaOH}$  溶液中,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  与  $\text{KI}$  的质量比为 1:40 时,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  的稳定性最好.本文中  $\text{KI}$  的最佳投量约为  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  浓度的 1%.

$\text{NaSO}_3$  和  $\text{NaClO}_3$  随着浓度的升高对复合高铁酸盐溶液的稳定促进作用增强,当浓度从  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 增加到  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 时,室温存放 15 d 后,高铁的分解率分别从 19.5% 和 23.2% 降低到 14.3% 和 10.6%.  $\text{NaSO}_3$  对  $\text{Fe(VI)}$  溶液的稳定作用与高玉梅<sup>[5]</sup> 的研究结果一致.由于  $\text{Fe(VI)}$  极不稳定,即使在  $\text{Fe(VI)}$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{OH}^-$  共存体系中,也会发生分解,产生  $\text{Fe(OH)}_3$ ,而  $\text{Fe(OH)}_3$  对  $\text{Fe(VI)}$  有强烈的催化降解作用.  $\text{Na-}$

$\text{SiO}_3$  对溶液的的稳定作用可能是由于在碱性溶液中其以多聚硅酸根阴离子形式存在,能中和高铁分解产生的氢氧化铁胶体的正电;同时,它们对氢氧化铁颗粒具有包裹作用,降低了氢氧化铁对高铁的催化降解作用,使高铁溶液的稳定性增加。

当共存体系中存在  $\text{KMnO}_4$  时,  $\text{Fe(V D)}$  分解速率显著,并且浓度越高其对  $\text{Fe(V D)}$  的催化分解作用就越显著。当  $\text{KMnO}_4$  浓度从  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  增加到  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,室温存放 15 d 后,高铁的分解速率分别为 50.2% 和 89.8%,比空白溶液分别提高了 28.4% 和 68.0%。

因此,在复合高铁酸盐溶液的制备和贮存过程中,可以向反应液中加入少量的  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaSO}_3$  来提高高铁的产率和稳定性,但要避免掺入  $\text{KMnO}_4$ 。

## 2.2 金属盐掺杂对复合高铁酸盐稳定性的影响

图 2(a)、(b) 为  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的氯化物和硫酸盐及  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{CuSO}_4$  在浓度为  $5 \times 10^{-5}$  和  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时对复合高铁酸盐溶液稳定性的影响。从图中可以看出,Al 盐在浓度为  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时,对复合溶液不表现催化分解作用,具有一定的稳定性;当浓度升高为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,表现出一定的催化分解作用,室温存放 15 d,  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  对  $\text{Fe(V D)}$  分解率由空白溶液的 21.8% 分别增加到 30.2% 和 46.0%。其他的金属盐在两种条件下,均表现出一定的催化分解作用,并且浓度升高时,催化降解作用加剧。其中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  对  $\text{Fe(V D)}$  的催化降解作用小于  $\text{Fe}^{3+}$ 。  $\text{Cu}^{2+}$  对  $\text{Fe(V D)}$  的催化降解作用显著,且

大于  $\text{Fe}^{3+}$ ,当浓度从  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  增加到  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,  $\text{Fe(V D)}$  的分解率从 77% 增加到 100%,这与文献 [6] 报道的  $\text{Cu}^{2+}$  能促进  $\text{Fe(V D)}$  的稳定性相反。对于  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  盐,其硫酸盐对  $\text{Fe(V D)}$  的催化降解作用大于氯化物。  $\text{CaO}$  对  $\text{Fe(V D)}$  的催化降解作用大于  $\text{CaCl}_2$ 。对于  $\text{Mg}^{2+}$ ,在浓度为  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时,其对  $\text{Fe(V D)}$  的催化降解作用大于  $\text{Fe}^{3+}$ ,且  $\text{MgSO}_4$  大于  $\text{MgCl}_2$ ;在浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时,  $\text{MgSO}_4$  对  $\text{Fe(V D)}$  的催化降解作用大于  $\text{Fe}^{3+}$ ,且大于  $\text{MgCl}_2$ 。

因此,要避免  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  金属盐掺入复合高铁酸盐溶液中,以免促进  $\text{Fe(V D)}$  的分解,降低产率和稳定性。

## 3 结 论

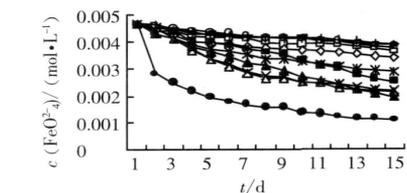
1) 复合高铁酸盐溶液具有较高的稳定性,室温存放 15 d 后,其分解率为 21.8%。在复合高铁酸盐溶液的制备过程中,可以加入少量的  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{NaClO}_3$  和  $\text{NaSO}_3$  来提高高铁酸盐的产率和稳定性,但要避免掺入  $\text{KMnO}_4$ 。

2)  $\text{Al}^{3+}$  在浓度较低时对  $\text{Fe(V D)}$  的稳定性影响不大,当浓度升高时表现出一定的催化分解作用。 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  均对  $\text{Fe(V D)}$  起一定的催化分解作用,并且浓度升高,催化分解作用加剧。对于  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  盐,其硫酸盐对  $\text{Fe(V D)}$  的催化分解作用大于氯化物,而  $\text{Mg}^{2+}$  的氯化物对  $\text{Fe(V D)}$  的催化分解作用大于硫酸盐。

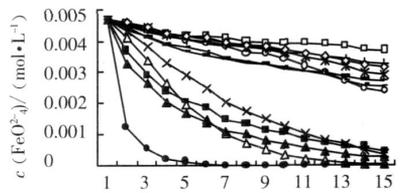
## 参考文献:

- [1] JANG J Q, LOYD B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment[J]. Water Research, 2002, 36: 1397 - 1408
- [2] SHARMA V K Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment[J]. Water Science Technology, 2004, 49(44): 69 - 74
- [3] GRAHAM N, JANG C C, LIX Z, et al The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate[J]. Chemosphere, 2004, 56: 949 - 956
- [4] 张铁锴, 王宝辉, 吴红军, 等. 卤化钾对碱液中高铁酸钾的稳定性研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(3): 11 - 13
- [5] 高玉梅, 贾汉东, 鲍改玲, 等. 粘土对高铁酸盐溶液的的稳定作用研究[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(6): 865 - 866
- [6] 朱启安, 王树峰, 黄伯清, 等. 提高高铁酸钾产率和稳定性的方法[J]. 精细化工, 2006, 23(6): 593 - 597.

(编辑 刘 彤)



(a) 金属盐掺杂浓度为  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$



(b) 金属盐掺杂浓度为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

图 2 金属盐掺杂浓度对复合高铁酸盐溶液稳定性的影响