

K⁺对Fe()生成的稳定促进作用和机理研究

张彦平,许国仁*,李圭白

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090)

摘要:研究了在生成高铁酸盐反应过程中K⁺对Fe()的稳定促进作用和机理。结果表明,当反应温度大于50℃时,K⁺比Na⁺更有利于高铁酸盐的生成。K⁺促进高铁酸盐溶液生成的最佳反应温度为65℃。在生成高铁酸盐反应过程中,增加K⁺浓度能提高高铁酸盐的产率,并且随着硝酸铁投加量的增加,K⁺影响显著。在硝酸铁投加量为85 g/L时,采用4.4 mol/L KOH制备的Fe()浓度为0.05 mol/L;加入2 mol/L K⁺后,Fe()浓度增加到0.15 mol/L。K⁺对高铁酸盐溶液生成浓度的影响在硝酸铁投加量大于75 g/L,反应温度低于55℃,ClO⁻浓度低于1.16 mol/L时较为显著。K⁺在一定程度上可替代部分碱度,降低OH⁻用量。在反应过程中K⁺能包裹在FeO₄²⁻周围,减少Fe³⁺与FeO₄²⁻接触,从而减缓Fe³⁺对FeO₄²⁻的催化分解作用;同时K⁺能与FeO₄²⁻生成K₂FeO₄晶体沉淀析出,降低溶液中FeO₄²⁻浓度,Fe()分解速率减缓,稳定性增加,Fe()生成浓度增加。

关键词:Fe();高铁酸盐;K⁺;氧化剂

中图分类号:X703.5 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)03-0677-06

Mechanism and Promotion Effect of K⁺ on Yield of Fe()

ZHANG Yanping, XU Guoren, LI Gui-bai

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

Abstract: The mechanism and promotion effects of K⁺ on the yield of Fe() were studied during the reaction of forming ferrate. The experiment results showed that K⁺ is far better than Na⁺ for the preparation of Fe() at temperatures higher than 50℃. The optimal temperature for the preparation of Fe() with K⁺ is 65℃. During the reaction, the yield of ferrate increases with the concentration of K⁺, and the promotion effect of K⁺ is obviously with ferric nitrate dosage increase. The Fe() concentration prepared with 4.4 mol/L KOH is 0.05 mol/L at 85 g/L ferric nitrate; and which achieves 0.15 mol/L when added 2 mol/L K⁺. The promotion effect of K⁺ on the yield of ferrate is remarkable when ferric nitrate dosage is higher than 75 g/L, reaction temperature is below 55℃ and ClO⁻ concentration is lower than 1.16 mol/L. The K⁺ can substitute for partly alkalinity and reduce the concentration of OH⁻ in the reaction solution. During the reaction, the K⁺ can enwrap around FeO₄²⁻ that can reduce the contact between Fe³⁺ and FeO₄²⁻, and decrease the catalysis effect of Fe³⁺ on FeO₄²⁻. At the same time, K⁺ can react with FeO₄²⁻ to form solid K₂FeO₄, which will lower the Fe() concentration, decrease the decomposition rate of Fe(), enhance the stability and improve the yield of Fe().

Key words:Fe(); ferrate; potassium ion; oxidant

高铁酸钾是一种集氧化、吸附、絮凝、助凝、杀菌、除臭等为一体的新型高效多功能绿色水处理药剂。高铁酸钾的氧化能力很强并具有选择性,在酸性条件下的氧化还原电位为2.20 V,高于O₃(E⁰=2.076 V),是水处理中氧化能力最强的氧化剂^[1~4]。在水和废水处理中Fe()能有效的去除水中细菌^[5]、藻类^[6~8]、含氮或硫的化合物^[9]、有毒重金属^[10]、非金属^[11,12]和一些难降解有机污染物质^[13~19]。同时,Fe()的还原产物为Fe(),Fe()具有絮凝、吸附作用,因此高铁酸钾在水处理中起到氧化和混凝的双重功效,并且不引起二次环境污染。

高铁酸盐的合成多采用次氯酸盐氧化法和电解法,所用碱性化学物质主要为NaOH和KOH。多数研究者^[20~24]认为采用NaOH制备的高铁酸钾固体纯度高于KOH,但采用KOH合成高铁酸钾时,能提高K₂FeO₄的产量,绕过中间产物Na₂FeO₄的生成,减少

制备时间。He等^[25]采用KOH为电解液,在温度为65℃时,一步合成高铁酸钾固体,其纯度为95.3%~98.1%,产量为49 g/L,效果远远好于以NaOH为电解液的效果。由于高铁酸钾固体的制备工艺包括反应和提纯2部分,KOH对高铁酸钾产量的促进作用是在反应过程中完成的,因此本实验不进行高铁酸钾固体提纯,研究了K⁺与反应液中Fe()生成浓度之间的关系,避免了因提纯造成的高铁酸钾遗失。实验采用化学氧化法探讨了K⁺在各种因素下对反应液中Fe()生成浓度的影响,并进行了相关机理分析。

1 材料与方法

1.1 实验仪器和试剂

收稿日期:2007-05-24;修订日期:2007-09-14

作者简介:张彦平(1978~),女,博士研究生,主要研究方向为水处理及水处理药剂技术,E-mail:zyphit@163.com

* 通讯联系人,E-mail:xgr@hit.edu.cn

SH-5型加热磁力搅拌器(北京金北德工贸有限公司);752型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司)。NaClO[Cl=8.2%]、Fe(NO₃)₃·9H₂O、KOH、NaOH、KNO₃均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

高铁酸盐溶液的制备方法:取20 mL NaClO溶液置于100 mL烧杯中,加入6.75 g KOH固体,溶解后于磁力搅拌器上快速搅拌,65水浴,缓缓加入硝酸铁固体,反应60 min后,得到高铁酸盐溶液。将该溶液迅速冰水冷却10 min,稀释至100 mL,G₄砂芯漏斗过滤,于510 nm处测吸光度值,由标准曲线计算出Fe(+)浓度。

实验对比了4.4 mol/L KOH、4.4 mol/L KOH+2 mol/L KNO₃在不同反应条件下对反应液中Fe(+)生成浓度的影响,并研究了相同OH⁻浓度时K⁺对Fe(+)生成的影响。在研究K⁺对Fe(+)产量促进作用的机理分析时,将反应后的Fe(+)溶液迅速置于45 mL离心管中,冰水冷却10 min,于4 000 r/min离心5 min,测定离心液和离心固体体积,并将离心液和离心固体分别定容至100 mL测定Fe(+)浓度。

2 结果与讨论

2.1 Na⁺和K⁺对Fe(+)浓度的影响

实验采用NaOH和KOH在OH⁻浓度为5.3 mol/L,硝酸铁投加量为50 g/L时,对比了Na⁺和K⁺在不同反应温度下对反应液中Fe(+)浓度的影响,结果如图1所示。从图1可以看出,当反应温度低于50℃时,Na⁺对Fe(+)生成的促进作用略高于K⁺。而当反应温度大于50℃后,K⁺对Fe(+)生成的促进作用远高于Na⁺。反应温度为65℃时,K⁺反应液中Fe(+)生成速率最大,反应液的颜色在硝酸铁加入后几秒钟之内就变为深紫色。此时,K⁺反应液中Fe(+)浓度为0.07 mol/L,是Na⁺反应液中Fe(+)浓度的1.75倍,并且是Na⁺在最佳反应温度(45℃)时Fe(+)浓度的1.2倍。当反应温度升高到85℃时,2种反应液的颜色逐渐由深紫色变为黄褐色,溶液中Fe(+)浓度急剧降低。综上所述,反应温度为65℃时,K⁺比Na⁺更有利Fe(+)的生成反应。

2.2 K⁺浓度对Fe(+)浓度的影响

为了考察K⁺在Fe(+)生成过程中的作用,向反应液中投加不同量的KNO₃,改变反应液中K⁺浓度,结果如图2所示。从图2可以看出,增加反应液中K⁺浓度能提高Fe(+)的生成浓度,并且随着硝酸铁

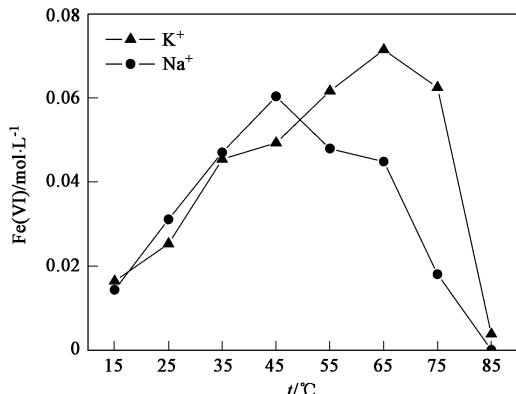


图1 Na⁺和K⁺在不同反应温度下对Fe(+)浓度的影响

Fig. 1 Effects of Na⁺ and K⁺ on the concentration of Fe(+) at different temperature

投加量的增加,K⁺影响显著。当硝酸铁投加量为50 g/L、75 g/L时,单独采用KOH制备的Fe(+)浓度分别为0.11 mol/L、0.10 mol/L;当KNO₃投加量为1 mol/L时,对应Fe(+)浓度分别增加到0.12 mol/L、0.15 mol/L;当KNO₃投加量进一步增加时,Fe(+)浓度增加缓慢。当硝酸铁投加量为87.5 g/L、100 g/L时,单独采用KOH制备的Fe(+)浓度较低,甚至完全分解,Fe(+)浓度分别为0.05 mol/L和0 mol/L,这是由于过量的Fe³⁺对Fe(+)的催化分解作用造成的;当加入K⁺后,Fe(+)浓度显著增加,KNO₃浓度为2 mol/L时,Fe(+)浓度达到最佳值,分别为0.15 mol/L和0.06 mol/L。实验结果进一步说明了K⁺对Fe(+)的生成具有促进作用。

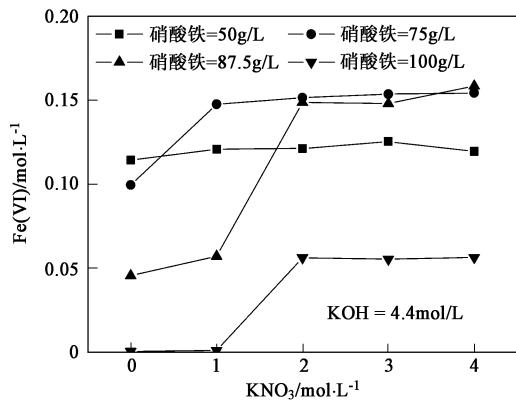


图2 KNO₃投加量对Fe(+)浓度的影响

Fig. 2 Effect of KNO₃ dosage on the concentration of Fe(+)

2.3 对比K⁺和OH⁻对Fe(+)浓度的影响

在高铁酸盐生成过程中,增加OH⁻浓度能促进Fe(+)的稳定性,提高Fe(+)的生成浓度,因而

OH^- 浓度是影响 $Fe(IV)$ 产量的一个重要因素, 实验对比了 K^+ 和 OH^- 对 $Fe(IV)$ 浓度的影响。在初始 KOH(1) 浓度为 4.4 mol/L 时, 分别向反应液中加入相同物质量的 KOH 和 KNO_3 , 研究相同 K^+ 浓度时, 单独 KOH 和 KOH(1) + KNO_3 对反应液中 $Fe(IV)$ 浓度的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 初始 KOH(1) 浓度为 4.4 mol/L 时, $Fe(IV)$ 生成浓度为 0.046 mol/L, 此后随着 KOH 和 KNO_3 浓度的增加, $Fe(IV)$ 浓度均增加。单独采用 KOH 时, 最佳 KOH 浓度为 5.4 mol/L, 对应 $Fe(IV)$ 浓度为 0.161 mol/L。当采用 KOH(1) + KNO_3 时, 最佳 K^+ 浓度为 6.4 mol/L, 对应 $Fe(IV)$ 浓度为 0.15 mol/L, 其浓度略低于单独 KOH 反应液。实验结果表明, 增加 K^+ 浓度能在一定程度上提高 $Fe(IV)$ 的生成浓度。由于向反应液中增加 K^+ 后, K^+ 可能与 FeO_4^{2-} 相互作用生成晶体沉淀析出, 降低溶液中 $Fe(IV)$ 浓度, 减缓 $Fe(IV)$ 的分解速率, 从而有利于 $Fe(IV)$ 的生成。因此 K^+ 在反应液中起到了与 OH^- 相同的作用, 从而可以代替部分 OH^- , 降低 OH^- 的用量。

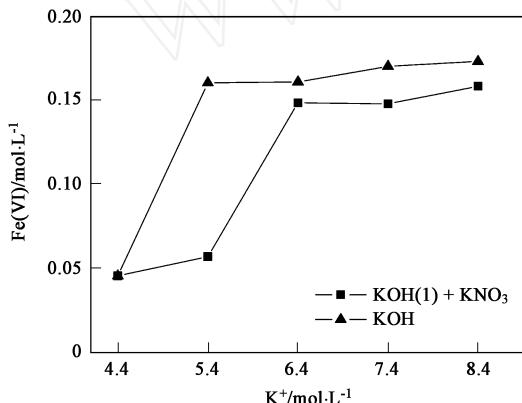


图 3 KOH 和 KOH(1) + KNO_3 对 $Fe(IV)$ 浓度的影响

Fig. 3 Effects of KOH and KOH(1) + KNO_3 on the concentration of $Fe(IV)$

2.4 K^+ 在不同反应温度下对 $Fe(IV)$ 浓度的影响

实验研究了不同反应温度下 KOH 和 KOH + KNO_3 对 $Fe(IV)$ 生成浓度的影响, 结果见图 4。从图 4 可以看出, 2 种条件下 $Fe(IV)$ 的浓度均随着反应温度的升高而增加; 当反应温度小于 55 ℃ 时, K^+ 对 $Fe(IV)$ 生成浓度的促进作用影响明显; 当反应温度大于 55 ℃ 后, K^+ 对 $Fe(IV)$ 的浓度影响不明显。这可能是由于在较高反应温度时, $Fe(IV)$ 的生成速率较快, 在一定硝酸铁投加量下, 2 种反应体系均达到了化学反应平衡, 铁盐转化率均为 80 %。

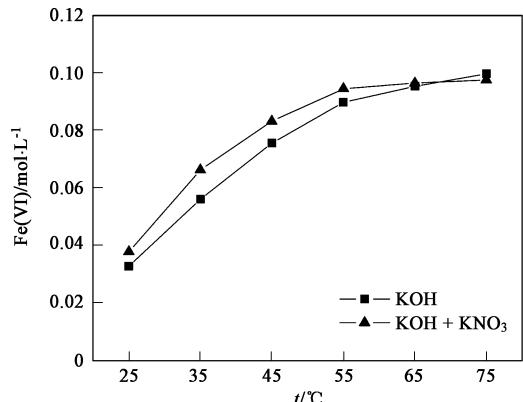


图 4 K^+ 在不同温度下对 $Fe(IV)$ 浓度的影响

Fig. 4 Effect of K^+ on the concentration of $Fe(IV)$ at different reaction temperature

2.5 K^+ 在不同反应时间下对 $Fe(IV)$ 浓度的影响

反应时间是高铁酸盐生成的一个重要影响参数。从图 5 可以看出, 采用 KOH 时, 反应 20 min, $Fe(IV)$ 浓度达到最大值, 为 0.123 mol/L。随着反应时间进一步延长, $Fe(IV)$ 以分解反应为主, 60 min 后所生成的 $Fe(IV)$ 完全分解。向 KOH 反应液中加入 KNO_3 后, 相同反应时间内 $Fe(IV)$ 浓度均高于 KOH 反应液, 20 min 时 $Fe(IV)$ 浓度为 0.15 mol/L, 当反应时间大于最佳值时 $Fe(IV)$ 的分解速率明显减缓, 60 min 时 $Fe(IV)$ 浓度为 0.09 mol/L。实验结果说明了增加反应液中 K^+ 浓度能促进 $Fe(IV)$ 的生成速率, 同时也能减缓 $Fe(IV)$ 的分解速率, 从而提高了 $Fe(IV)$ 产量。

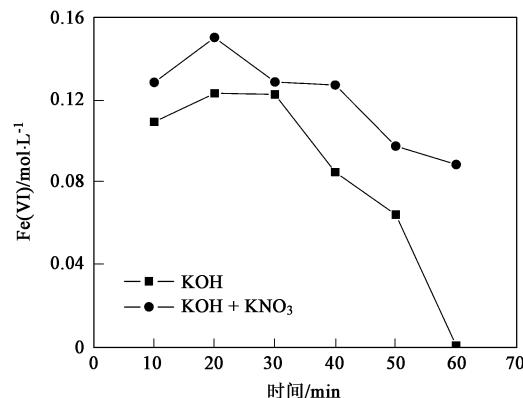


图 5 K^+ 在不同反应时间下对 $Fe(IV)$ 浓度的影响

Fig. 5 Effect of K^+ on the concentration of $Fe(IV)$ at different reaction time

2.6 K^+ 在不同 ClO^- 浓度下对 $Fe(IV)$ 浓度的影响

ClO^- 是化学氧化法制备 $Fe(IV)$ 的氧化剂, 其浓

度是影响 $\text{Fe}(\text{V})$ 产率的重要因素。实验对比了不同 ClO^- 浓度下,KOH和KOH+ KNO_3 对 $\text{Fe}(\text{V})$ 生成浓度的影响,如图6所示。从图6可以看出,随着 ClO^- 浓度的增加, $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度均逐渐增加。当 ClO^- 浓度较低时, K^+ 对 $\text{Fe}(\text{V})$ 生成浓度的促进作用影响明显。当 ClO^- 浓度大于1.16 mol/L时,由于 ClO^- 的强氧化作用,其对 $\text{Fe}(\text{V})$ 的稳定促进作用影响显著,使得 K^+ 对 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度的影响不明显。

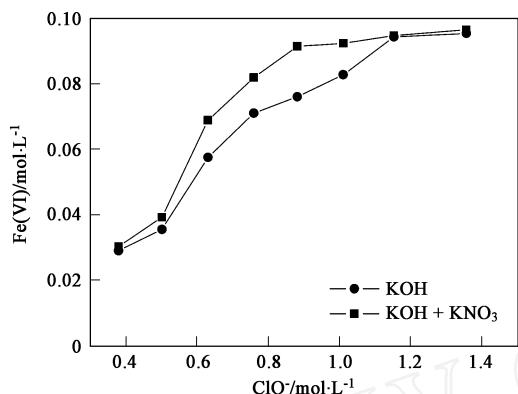


图6 K^+ 在不同 ClO^- 浓度下对 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度的影响

Fig. 6 Effect of K^+ on the concentration of $\text{Fe}(\text{V})$ at different ClO^- concentration

2.7 K^+ 在不同硝酸铁投加量下对 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度的影响

以上实验研究表明,在较高反应温度和 ClO^- 浓度时,受硝酸铁投加量的限制, K^+ 对 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度影响不明显。因此,研究了不同硝酸铁投加量对KOH和KOH+ KNO_3 生成 $\text{Fe}(\text{V})$ 的影响,如图7所示。从图7可以看出,当硝酸铁投加量小于75 g/L时, K^+ 对 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度影响不明显,这是由于在该投加量范围内,2种反应液均能保证 $\text{Fe}(\text{V})$ 的生成和稳定性, $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度主要受硝酸铁投加量的影响。当硝酸铁投加量大于75 g/L时,由于过量的 Fe^{3+} 对 $\text{Fe}(\text{V})$ 有催化分解作用, $\text{Fe}(\text{V})$ 的分解速率随着硝酸铁投加量的增加而增加,但其随着反应液中 K^+ 浓度的增加而减缓。 $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ 反应液的最佳硝酸铁投加量为87.5 g/L,高于单独KOH反应液,为75 g/L。

2.8 K^+ 对 $\text{Fe}(\text{V})$ 生成促进作用的机理分析

以上实验结果表明,增加反应液中 K^+ 浓度能促进 $\text{Fe}(\text{V})$ 的生成速率,减缓 $\text{Fe}(\text{V})$ 分解速率,提高 $\text{Fe}(\text{V})$ 的生成浓度。这可能是由于以下原因造成的。

首先, K_2FeO_4 溶解度较低, K^+ 可能与 FeO_4^{2-} 相互作用,生成晶体沉淀析出,从而降低溶液中 $\text{Fe}(\text{V})$

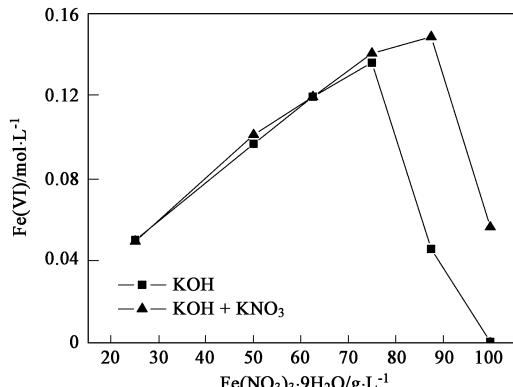
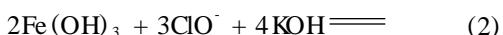
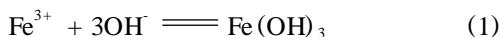


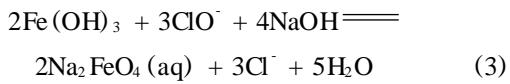
图7 K^+ 在不同硝酸铁投加量下对 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度的影响

Fig. 7 Effect of K^+ on the concentration of $\text{Fe}(\text{V})$ at different ferric nitrate dosage

浓度;而 $\text{Fe}(\text{V})$ 的分解速率随着 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度的降低而减缓,从而有利于 $\text{Fe}(\text{V})$ 的生成。因此,实验将反应后的高铁酸盐溶液离心分离,发现有固体 K_2FeO_4 生成。测定了不同 KNO_3 投加量时反应液离心后离心液和离心固体的体积及 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度,如图8、9所示。从图8可以看出,随着 KNO_3 投加量的增加反应液的总体积增加,离心液的体积减少、离心固体的体积增加。从图9可以看出,随着 KNO_3 投加量的增加离心液体中 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度减少,离心固体中 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度增加,反应液中总的 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度增加。图8、9证实了增加溶液中 K^+ 浓度,能使溶液中的 FeO_4^{2-} 与 K^+ 生成 K_2FeO_4 晶体沉淀析出,并且 K_2FeO_4 固体的量随着 K^+ 浓度的增加而增加;同时,离心液中 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度降低,从而 $\text{Fe}(\text{V})$ 的分解速率减缓,有利于反应向着生成 $\text{Fe}(\text{V})$ 的方向进行,见反应式(1)和(2):



对于 Na^+ 反应液,由于 FeO_4^{2-} 的溶解度远大于 K_2FeO_4 ,生成的 $\text{Fe}(\text{V})$ 以溶解状态存在于反应液中,如反应(3)。反应液中 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度随着反应时间的增加而增大,而 $\text{Fe}(\text{V})$ 的分解速率也随着 $\text{Fe}(\text{V})$ 浓度的增加而增加,最终导致 $\text{Fe}(\text{V})$ 的生成浓度较低。实验将 Na^+ 反应液离心分离后也有大量离心固体沉淀,但加蒸馏水稀释后呈明显 $\text{Fe}(\text{V})$ 的砖红色,从而说明有大量的 $\text{Fe}(\text{V})$ 分解为 $\text{Fe}(\text{II})$ 。



此外,向反应液中加入 KNO_3 后, K^+ 带有正电

荷,溶液中生成的 FeO_4^{2-} 带有负电荷,由于静电作用,K⁺能包裹在 FeO_4^{2-} 周围,同时加入的 NO_3^- 带有负电荷,也能包裹在 Fe^{3+} 周围,从而减少 Fe^{3+} 与 FeO_4^{2-} 的接触,减缓了 Fe^{3+} 对 FeO_4^{2-} 的催化分解作用,提高Fe()产量.

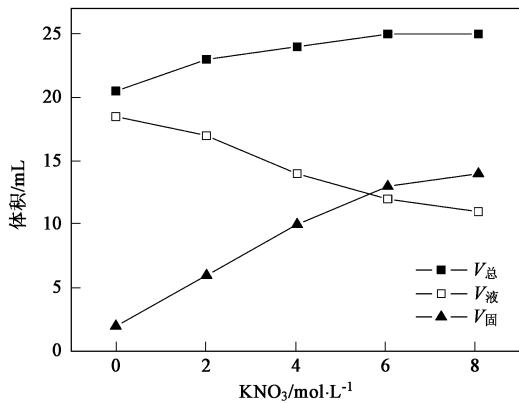


图8 不同 KNO_3 投加量下离心液和离心固体的体积

Fig. 8 Volume of centrifugal liquid and solid at different KNO_3 dosage

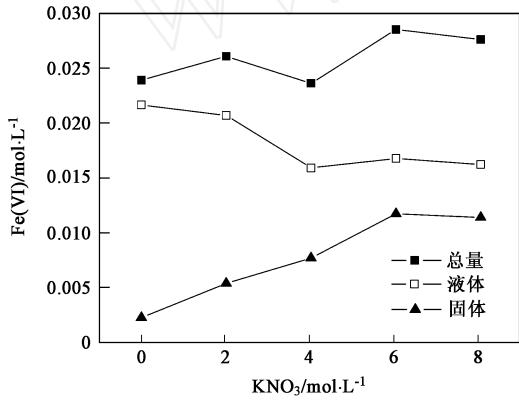


图9 不同 KNO_3 投加量下离心液和离心固体中Fe()的浓度

Fig. 9 Fe() concentration of centrifugal liquid and solid at different KNO_3 dosage

3 结论

(1) 反应温度大于50℃时,K⁺比Na⁺更有利于Fe()的生成.

(2) K⁺对高铁酸盐溶液的生成具有稳定促进作用,并且在硝酸铁投加量大于75 g/L、反应温度低于55℃,ClO⁻浓度低于1.16 mol/L时,K⁺对Fe()的生成浓度影响显著.

(3) K⁺能与 FeO_4^{2-} 生成 K_2FeO_4 晶体沉淀析出,降低溶液中 FeO_4^{2-} 浓度;同时 K⁺能包裹在 FeO_4^{2-} 周

围,减少 Fe^{3+} 与 FeO_4^{2-} 接触,减缓 Fe^{3+} 对 FeO_4^{2-} 的催化分解作用.从而Fe()分解速率减缓,稳定性增加,Fe()生成浓度增加.

参考文献:

- [1] Jiang J Q, Lloyd 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(6): 1397-1408.
- [2] Sharma V K. Potassium ferrate (): an environmentally friendly oxidant [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6(2): 143-156.
- [3] Sharma V K. Use of iron() and iron() in water and wastewater treatment [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(44): 69-74.
- [4] Sharma V K, Kazama F, Hu J, et al. Ferrates (iron() and iron()): environmentally friendly oxidants and disinfectants [J]. Journal of Water and Health, 2005, 3(1): 45-58.
- [5] Jiang J Q, Wang S, Panagoulopoulos A. The exploration of potassium ferrate () as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2006, 63(2): 212-219.
- [6] 马军,刘伟,盛力,等.腐殖酸对高铁酸钾预氧化除藻效果的研究[J].中国给水排水,2000,16(9):5-8.
- [7] Shi Y, Cai W M, Li G B. Enhanced coagulation for algae removal from enriched nourishment water [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2000, 7(2): 10-12.
- [8] Yuan B L, Li Y B, Huang X D, et al. Fe()-assisted photocatalytic degrading of microcystin-LR using titanium dioxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 178(1): 106-111.
- [9] Sharma V K, Chenay B V N. Heterogeneous photocatalytic reduction of Fe() in UV-irradiated titania suspensions: effect of ammonia [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35(7): 775-781.
- [10] 梁咏梅,刘伟,马军.pH和腐殖酸对高铁酸盐去除水中铅、镉的影响[J].哈尔滨工业大学学报,2003,35(5):545-548.
- [11] Lee Y, Um I H, Yoon J. Arsenic() oxidation by iron() (ferrate) and subsequent removal of arsenic() by iron() coagulation [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5750-5756.
- [12] Costaramone N, Kneip A, Castetbon A. Ferrate (VI) oxidation of cyanide in water [J]. Environmental Technology, 2004, 25(8): 945-955.
- [13] Ma J, Liu W. Effectiveness of ferrate () preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters [J]. Water Research, 2002, 36(20): 4959-4962.
- [14] Qu J H, Liu H J, Liu S X, et al. Reduction of fulvic acid in drinking water by ferrate [J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129(1): 17-24.
- [15] Jiang J O, Wang S. Enhanced coagulation with potassium ferrate () for removing humic substance [J]. Environmental Engineering Science, 2003, 20(6): 627-633.
- [16] Graham N, Jiang C C, Li X Z, et al. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate [J]. Chemosphere, 2004, 56(10): 949-956.

- [17] Lee Y, Yoon J, Gunten U V. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate ($\text{Fe}(\text{O}_4)^2-$) [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(22):8978-8984.
- [18] 姜成春,李湘中,庞素艳,等. 高铁酸盐去除水中氯酚类化合物的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, **38**(3):476-478.
- [19] Jiang J Q, Panagoulopoulos A, Bauer M, et al. The application of potassium ferrate for sewage treatment [J]. Journal of Environmental Management, 2006, **79**(2): 215-220.
- [20] Lapicque F, Valentin G. Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate [J]. Electrochemistry Communications, 2002, **4**(10):764-766.
- [21] Licht S, Tel-Vered R, Halperin L. Direct electrochemical preparation of solid $\text{Fe}(\text{O}_4)^2-$ ferrate, and super-iron battery compounds[J]. Electrochemistry Communications, 2002, **4**(11): 933-937.
- [22] Koninck M D, Brousse T, Banger D. The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes: effect of various operating parameters[J]. Electrochimica Acta, 2003, **48**(10): 1425-1433.
- [23] Ding Z, Yang C C, Wu Q. The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode [J]. Electrochimica Acta, 2004, **49**(19):3155-3159.
- [24] Licht S, Yu X W. Electrochemical alkaline $\text{Fe}(\text{O}_4)^2-$ water purification and remediation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(20):8071-8076.
- [25] He W C, Wang J M, Shao H B, et al. Novel KOH electrolyte for one-step electrochemical synthesis of high purity solid K_2FeO_4 : Comparison with NaOH [J]. Electrochemistry Communications, 2005, **7**(6):607-611.