

高铁酸盐在水溶液中稳定性研究进展

刘新亮^{1*} 陈前银² 尹海亮¹ 郭子棋¹ 刘臻¹

1. 中国石油大学东营科学技术研究院, 东营;
2. 中国石化胜利油田分公司纯梁采油厂, 滨州

摘要 | 本文综述了高铁酸盐在水溶液中的降解机理, 分析了影响其在水中稳定性的因素, 并对提高其在水溶液中稳定性的技术和工艺进行了阐述, 最后对其在污水处理中的大规模应用提出了建议。

关键词 | 高铁酸盐; 稳定化; 建议

Copyright © 2021 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



高铁酸盐作为一种新型高效绿色水处理剂, 具有较高的氧化还原电位、较大的电化理论容量、强氧化和多相凝聚等特性^[1], 能快速杀死水中的细菌和病毒, 降解水中许多无机和有机污染物, 吸附絮凝污水中的有机物、悬浮物和部分的阴阳离子, 是一种多功能广谱水处理剂, 具有广阔的应用前景。但是储存稳定性较差, 只能在干燥低温的环境中长时间稳定, 在水溶液中极易分解, 限制了其在污水处理领域大规模的应用, 提高其在水溶液中的稳定

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(18CX02106A)。

通讯作者: 刘新亮, E-mail: liuxl@upc.edu.cn。

文章引用: 刘新亮, 陈前银, 尹海亮, 等. 高铁酸盐在水溶液中稳定性研究进展[J]. 环境与资源, 2021, 3(1): 11-25.

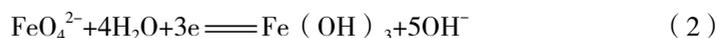
<https://doi.org/10.35534/er.0204016>

性成为目前研究的热点, 本文就前人在高铁酸盐溶液稳定性方面的研究进行了分析综述。

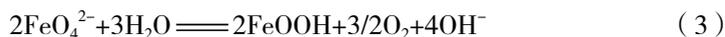
1 高铁酸盐在水中降解机理

一般来讲, 高铁酸盐在水溶液中的稳定性受 pH 影响很大, 随着 pH 增大, 其稳定性增强。

早期的研究认为, 高铁酸盐在酸性环境下, 自分解速度极快(式1), 随着 pH 升高其稳定性逐渐增强(式2)。



在中性条件下, 高铁酸根自分解后释放分子氧, 同时形成氢氧根离子及氢氧化铁(见式3)。



关于其降解机理, 目前, 普遍认为其遵循电子转移机制, Yunho Lee 等^[2]提出, 在酸性和中性条件下, 遵从一电子和二电子转移机理, 并提出了相应的反应路径(图1), 两个高铁酸盐分子首先反应生成二价高铁盐中间体 $-\text{Fe}(\text{VI})-\text{O}-\text{Fe}(\text{VI})-$, 随后通过双电子分子内氧耦合转移, 生成 H_2O_2 分子和氧耦合 $-\text{FeV}-\text{O}-\text{FeV}-$ 分子, 进一步的分子内氧耦合水解反应生成 $-\text{Fe}(\text{V})-\text{O}-\text{Fe}(\text{V})-$ 和 H_2O_2 , 最后氧耦合分子 $-\text{Fe}(\text{V})-\text{O}-\text{Fe}(\text{V})-$ 分解生成两个 $\text{Fe}(\text{IV})$, 并放出氧气, 中间价态铁 $\text{Fe}(\text{V})$ 和 $\text{Fe}(\text{IV})$ 也可继续发生一电子或二电子转移变到更低价态。由于水中溶解氧的存在, $\text{Fe}(\text{VI})$ 反应的最终稳定价态是 $\text{Fe}(\text{III})$ 。在反应过程中, Lee 还检测到了中间产物 $\text{O}_2 \cdot -$ 和 $\cdot \text{OH}$ 的生成^[3, 4]。大量的实验结果也验证了该机理, 采用脉冲辐射技术, Bielski 等^[5]首次通过观察法, 报导了水溶液中 $\text{Fe}(\text{VI})$ 通过一电子转移生成 $\text{Fe}(\text{V})$ 的现象。随后, 又发现水中的有机自由基可以引发 $\text{Fe}(\text{VI})$ 生成 $\text{Fe}(\text{V})$ 。Rush 等^[6]研究指出, 在高铁酸盐和苯酚的反应中, $\text{Fe}(\text{VI})$ 通过脱氢途径生成 $\text{Fe}(\text{V})$ 和酚氧自由基。Huang 等^[7]利用电子自旋共振光谱技术(ESR)分析反应产物时检测到自由基的生成, 进一步证实 $\text{Fe}(\text{VI})$ 和苯酚的反应是遵循一电子转移机制。

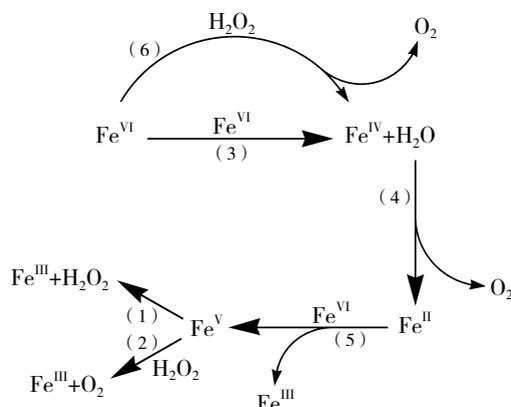
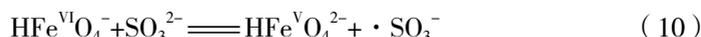


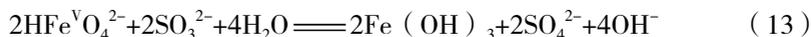
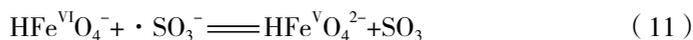
图 1 Fe (VI) 降解路径

Figure 1 Degradation pathway of Fe (VI)



在高铁酸盐与无机离子的氧化反应过程中，Goff 和 Murmann^[8]通过化学计量学和¹⁸O 转移反应，也验证了二电子转移机制。他们发现 Fe (VI) 通过直接氧转移 (Oxygen-atom Transfer, OAT)，即二电子转移机制氧化亚硫酸盐，形成 Fe (IV) 和硫酸盐。随后，Sharma 等^[9, 10]又通过动力学方法和直接光谱分析法，通过速率常数以及无机物的单电子还原电位或双电子还原电位之间的关系鉴别电子转移数量，进一步将二电子转移机制分为两步一电子转移的组合，Fe (VI) 与亚硫酸盐的第一步反应实际上是一电子转移生成 Fe (V)，而后 Fe (V) 与亚硫酸盐的反应机制是氧转移即二电子转移，并提出了该反应的机制，如式 (10) 至 (13) 所示。Fe (VI) 与亚硫酸盐总反应 2 : 3 的化学计量比以及同位素 (¹⁸O) 示踪实验都证实了这种假设。





在 Fe (VI) 与的羟胺 (NH₂OH) 反应过程中, Johnson 等^[11]发现, Fe (VI) 的分解过程, 遵循二电子转移机制。Fe (VI) 先与羟胺结合形成一个中间过渡产物, 然后发生二电子转移, 2 个氢原子从该中间产物中脱除, 最终得到的产物为 Fe (IV)。

在 Fe (VI) 与含硫化合物的反应中, 反应路径较为复杂, Sharma 等^[12]通过 Fe (VI) 与二甲基亚砷 (DMSO)、二乙硫、蛋氨酸和 S- 甲基半胱氨酸的反应, 发现 Fe (VI) 通过 Fe (VI) → Fe (V) → Fe (III) 的路径进行分解, 含硫化合物先与 Fe (VI) 通过一电子转移生成含硫自由基和 Fe (V), 两个自由基聚合形成二硫化物, Fe (V) 则通过二电子转移继续与有机物反应生成 Fe (III); 与半胱氨酸和氧硫杂环己烷等含硫有机物则遵循 Fe (VI) → Fe (IV) → Fe (II) 路径, Fe (VI) 直接与含硫有机物发生氧转移 (OAT), 生成 Fe (IV) 和次磺酸。Fe (IV) 继续氧化次磺酸生成 Fe (II) 及相关产物。

总之, Fe (VI) 的氧化反应遵循单电子 (1e) 或者双电子 (2e) 的转移机制, 分别产生不稳定的 Fe (V) 和 Fe (IV), 中间价态的 Fe (V) 和 Fe (IV) 也可继续发生 1e 或者 2e 转移变到更低价态, 这取决于所氧化的目标化合物。

2 影响高铁酸盐在水溶液中稳定性的因素

高铁酸盐在水溶液中稳定性较差, 其降解主要受浓度、酸碱度、温度、存放条件、纯度及水中杂质的影响。

2.1 高铁酸盐的浓度

溶液中的高铁酸盐的浓度对其稳定性有明显影响, 高铁酸盐的稀溶液比浓溶液更稳定^[13-15]; Schreyer^[16]的研究也发现, 高铁酸盐的初始浓度对高铁 (VI) 酸根离子的分解有明显影响, 溶液越稀越稳定, 在碱性条件 (pH 大于 10) 下, 高铁酸盐浓度小于 0.03 mol/L 时, 稳定性较好, 在 1h 内分解速度很慢^[17]。另

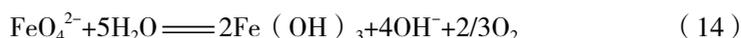
外也有研究者在高浓度范围内研究了其稳定性,认为在反应初期,浓度越高,其稳定性越好,随着反应的进行,高浓度的高铁酸钾在水中的分解明显加快^[18]。

2.2 溶液的酸碱度的影响

溶液的酸碱度对高铁酸盐的稳定性起到决定作用。高铁酸盐在水溶液中的分解主要是因为其具有较高的氧化还原电位,氧化性较强,容易发生氧化还原反应而分解。其在酸性和碱性环境中的氧化还原电位分别为 2.20V 和 0.7V,高铁酸钾的氧化还原电位在酸性溶液中明显高于其在碱性溶液中的电位,因此其在酸性中具有更强的氧化性,更易发生氧化还原反应,也就越不稳定,随着 pH 增大,其稳定性增强^[19]。王立立等^[17]研究了 100 mg/L 的高铁酸钾水溶液在不同 pH 值下的稳定性,发现, pH=7 和 7.5 时,在 7.5 min 和 12 min 后,质量浓度分别下降了 62.2% 和 48.0%;而 pH=8 和 9 时,在 40 min 内质量浓度下降了 19.9% 和 39.7%, FeO_4^{2-} 溶液的稳定性较好;当 pH=10 和 11 时,在 40 min 内质量浓度下降了分别为 5.5% 和 13.8%, FeO_4^{2-} 溶液表现出非常高的稳定性,这也与 Robert 等的研究结果相同^[20]。宋亚瑞^[21]通过对 pH 值分别为 6、7、9.5 和 11.5 的高铁酸钾溶液分析得出高铁酸钾在碱性和强碱性溶液中稳定性较好,在中性和酸性溶液中稳定性较差,高铁酸钾由碱性到中性时,稳定性变化很大。在强碱性环境下,高铁酸盐能稳定存在,研究认为,在 pH 大于 11.5 的情况下,高铁酸盐能稳定存在,几乎不分解。 K_2FeO_4 在 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中要比 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中稳定很多倍,而且随 KOH 溶液浓度升高到饱和度(约为 $13.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), K_2FeO_4 会十分稳定,此时其分解速率为 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。关于其在强碱性环境中的稳定性机理,一般认为,氢氧根的存在,降低溶液中高铁酸盐离子占整个阴离子的比例,从而降低了相互之间碰撞的几率,进而降低了其分解速度。在酸性环境中,水中 H^+ 和 Fe^{3+} 对 FeO_4^{2-} 具有较强的催化分解作用,这种作用的强弱与二者的浓度呈正比例关系。通常,当 pH 低于 5 时,水中的 FeO_4^{2-} 将迅速分解,而 Fe^{3+} 的存在可导致 FeO_4^{2-} 经过铁的中间形态分解为 $\text{Fe}(\text{III})$,产生高铁酸钾的诱发分解效应。

2.3 温度的影响

温度也是影响高铁酸盐在水溶液中稳定性的一个重要因素^[22, 23]。大量的研究证明,高温有利于高铁酸盐在水溶液中的分解,其分解按照式(14)进行,该反应的反应速率常数随着温度的升高而增大,根据热力学函数计算,在任意温度下,反应均可由左向右自发进行。随着温度升高,越容易发生反应^[24]。



张铁锴^[25]研究了16℃、25℃、35℃、40℃的高铁酸钾溶液的稳定性,发现,16℃的溶液,1 h后高铁酸钾残存40%左右,5 h后还剩17%左右;而40℃的溶液,不到15 min 高铁酸钾就完全分解。

2.4 高铁酸盐纯度对其稳定性的影响

Ettel等^[26]最早认识到在浓碱性溶液中高铁酸盐的分解随着纯度的提高而减缓。后来,许多研究者的实验结果也表明,纯度越高,其在水溶液中稳定性越好。宋亚瑞^[21]用纯度分别为95.2%和92.7%的高铁酸钾在10 mol/L的碱溶液中配成1 mmol/L的高铁酸钾溶液,与在pH=11.5的碱溶液中用纯度为97.8%的高铁酸钾配成的1 mmol/L高铁酸钾溶液相比,0.5 h时,纯度为92.7%高铁酸钾溶液分解了约60%,而纯度为95.2%的溶液只分解了约15%,纯度为97.8%的溶液几乎不分解。

在高铁酸盐的制备过程中,通过提高其纯度,也同样可以提高其稳定性,贾汉东等^[27]在反应前把三价铁成六氟合铁酸钾,以避免溶液中 Fe^{3+} 生成对高铁酸钾有催化分解作用的氢氧化铁沉淀,从而提高高铁酸钾的纯度。雷钢铁等^[28]通过在过滤操作时采用砂芯漏斗,避免和滤纸接触影响产品的稳定性。还可采用加快纯化过程操作、降低温度,尽量防止高铁酸钾的分解及提纯试剂采用惰性环己烷代替苯来产品中的水,用碱及其他矿物性杂质溶解度更大的甲醇代替乙醇来洗去产品中的杂质等办法来提高纯度。

2.5 水溶液中各种离子的影响

高铁酸盐中共存的离子和杂质对高铁酸盐的稳定性有着显著的影响,有些

离子能加速其分解, 有些的效果相反。关于各种离子对其稳定性的影响机理, 尚未形成统一的认识, 目前的研究比较分散。

一般认为, 金属高价离子的存在, 因其具有一定的还原性, 不利于高铁酸盐的稳定性。相反, 强氧化性离子的加入, 会增加其在水溶液中的稳定性。根据这一原则, 大量研究者筛选了不同的离子进行了考察和研究。

Stuart^[29]、Ettel^[26]、贾汉东^[30]和朱启安^[31]等认为, Fe、Ni、Co、Mo、Hg、V、Cr、Ru、Pt、Rh、Ir、Pd等金属的高价离子及还原性杂质能促进高铁酸钾的分解。

高铁酸钾溶液中加入NaCl、KCl、KBrO₃、KNO₃、K₂CO₃、KClO₃、NaClO₃会增加高铁酸钾的稳定性^[16]; 而钙、锶、镁等金属盐、金属氧化物、过氧化物及有机物的加入却会加速高铁酸钾的分解。

FeO₄²⁻在碱性溶液中不稳定的原因是反应生成的Fe(OH)₃对高铁酸盐的催化加速作用所致。关于其机理, 有以下两种: 一是通过各种离子与高铁酸根离子在Fe(OH)₃胶体颗粒上的竞争吸附实现的。高铁酸盐的分解产物Fe(OH)₃会催化加速FeO₄²⁻的进一步分解。Fe(III)在碱性溶液中存在形态有固态Fe(OH)₃、Zeta电位为正值的Fe(OH)₃胶粒和极微量的Fe³⁺离子, 这种催化作用可能是通过它们吸附或结合溶液中的FeO₄²⁻离子, 而使它分解。溶液中的外加阴离子若优先被吸附或结合, 则可保护FeO₄²⁻免于这种吸附或结合, 使之不致分解; 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分解作用, 使高铁溶液的稳定性增加。否则, 便不能保护FeO₄²⁻, 即对FeO₄²⁻无稳定作用。二是, 三价铁离子对高铁酸钾的催化分解作用主要是由于它与FeO₄²⁻发生了氧化还原反应并生成Fe(IV)和Fe(V)等中间形态, 这些中间形态又极不稳定迅速分解成Fe(III), 然后又催化高铁酸钾的分解^[32]。

研究者采用湿法在制备高铁酸盐的过程中加入不同的阴阳离子^[30], 结果发现SiO₃²⁻、IO₄⁻、SiF₆²⁻、Li⁺、Ti⁴⁺、Sn⁴⁺、Na₃PO₄、CuCl₂、Na₂SiO₃、Na₃H₂IO₆对FeO₄²⁻有稳定作用^[31]。而Co²⁺、Ni²⁺对FeO₄²⁻具有催化分解的作用^[33]。金士威^[34]在高铁酸盐的制备中, 发现NaIO₄和Na₂SiO₃均能抑制其分解, 同时认为NaIO₄效果更好。

针对单个离子对其稳定性的影响,研究者提出了针对性的稳定性机理。 Zn^{2+} 、 ZnO 和石墨对溶液中的 FeO_4^{2-} 有稳定作用,可能因为它们在碱性介质中形成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 或 ZnO_2^{2-} 等阴离子所致。石墨可能因片层上大 π 键的存在,而呈高电子密度。这些特征使石墨被在碱性条件下生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附,一定程度上降低了 FeO_4^{2-} 自分解。活性炭材料能催化高铁酸盐的分解,活性炭具有大量的微孔和极大的表面积,表面碳原子则具有准原子特性,其剩余的价键力易于吸附溶液中的 FeO_4^{2-} ,使其催化分解,稳定性下降^[30]。

为了增强高铁酸盐在水中的稳定性,许多具有氧化性的物质被许多研究者作为稳定剂进行了研究, KIO_4 和 Na_2SiO_3 对 K_2FeO_4 的稳定性的影响结果表明, KIO_4 对 K_2FeO_4 的碱性稀溶液有明显的稳定作用。且这种作用随 KIO_4 在溶液中的浓度的增大而增强,随溶液温度的升高而减弱。 Na_2SiO_3 对 K_2FeO_4 的碱性稀溶液有一定的稳定作用,但这种作用比 KIO_4 弱^[35]。卢朝霞等^[36]在利用次氯酸盐氧化法制备高铁酸盐的过程中,发现 ClO^- 除作为氧化剂发挥作用外,残留 ClO^- 对高铁酸盐溶液还具有明显的稳定作用。

针对阳离子的研究发现,发现 Al^{3+} 在浓度较低时对 FeO_4^{2-} 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,而 K^+ 对 FeO_4^{2-} 有稳定作用。此外,在研究中还发现 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 均对 FeO_4^{2-} 起一定的催化分解作用,并且浓度升高,催化分解作用加剧。而 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的硫酸盐对 FeO_4^{2-} 的催化分解作用大于各自氯化物,而 Mg^{2+} 的氯化物对 FeO_4^{2-} 的催化分解作用大于硫酸盐^[37]。

添加 KCl 、 KNO_3 等盐时开始可加快 K_2FeO_4 的分解,而后会使 K_2FeO_4 延迟分解,以低浓度稳定存在。 NaCl 和水合氧化铁的存在会促进 $\text{Fe}(\text{VI})$ 化合物的完全分解。同时还发现磷酸盐可增强其稳定性^[38]。

2.6 其他影响

光照条件能够影响高铁酸盐的分解,根据高铁酸盐溶液在避光、红外、可见光和紫外光条件下的分解结果,高铁酸盐溶液经100 h后各分解了约43%、49%、52%、61%,紫外光照分解最快,避光保存分解最慢^[39]。

容器材质也对高铁酸盐的分解产生影响,通过对聚酯塑料瓶、聚乙烯塑料

瓶（避光）、聚乙烯塑料瓶、玻璃瓶（避光）、玻璃瓶中稳定性测试，结果表明，在聚酯塑料瓶中大约 20 h 就完全分解，而在玻璃瓶、聚乙烯塑料瓶中 120 h 后还分别剩大约 38% 和 50%。由此可见，聚

乙烯容器存放的稳定性最好，玻璃瓶避光存放次之，而在聚酯塑料中存放分解最快^[30, 39, 40]。

3 高铁酸盐稳定性技术研究

3.1 加入稳定剂

根据各种离子对高铁酸盐稳定性的影响差异，可以有选择性的在高铁酸盐溶液中加入部分离子，起到稳定剂的作用。这些离子根据其作用机理，分为几类。

一是强氧化剂，如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ， $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 等在特定条件下对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 化合物的稳定作用明显，且 $\text{Fe}(\text{VI})$ 化合物分解反应为一级反应。这些氧化剂，在水中具有很高的氧化电位能有效地抑制 Fe^{3+} 的生成，从而增强了体系内高铁酸钾的稳定性。

二是缓冲溶液体系。主要有磷酸盐、硼酸盐和碳酸盐缓冲体系。这些缓冲体系均能在不同程度上提高高铁酸盐的稳定性。其可能的机理是高铁酸钾在碱性溶液中水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，体系内加入 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ， HCO_3^- ，或者 HPO_4^{2-} 能够与 $\text{Fe}(\text{VI})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 作用，配位生成络合物，例如可能生成 FePO_4 等沉淀，从而有效分离 $\text{Fe}(\text{III})$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，从而抑制了 $\text{Fe}(\text{III})$ 的催化作用。

I^- 、 PO_4^{3-} 、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaIO_4 、 NaSiO_3 、 KBr 、 Na_3PO_4 、 KBrO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等稳定剂可以起到稳定作用，同时这些稳定剂，还可以产生协同效应，同时添加 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等稳定剂，能大幅提高高铁酸钾的产率及稳定性。随着添加剂的加入量的增加，高铁酸盐的稳定性呈现增强的趋势。

三是其他特定离子体系，研究表明， Cl^- 体系能对高铁酸盐的稳定性起到促进作用，在相同条件下，在蒸馏水中添加 KCl ， NaCl ，对高铁酸钾具有较强的稳定作用， AlCl_3 的体系对高铁酸钾有催化作用。其可能的作用机理是 KCl 和 NaCl

是强电解质,能够使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶凝,从而有效的抑制了其对 FeO_4^{2-} 的催化作用。

3.2 负载和包覆技术

由于高铁酸钾固体会与空气中的水、气以及一些还原性物质作用,使其在空气中的稳定性下降;在水溶液中由于分解速率快,也导致其利用率降低。为了提高高铁酸钾的稳定性和利用率,可以通过隔绝高铁酸钾活性组分与空气中水、气和一些还原性物质的接触,来提高高铁酸钾的稳定性并降低高铁酸盐在水溶液中的分解速率。

常用的负载材料主要有活性炭^[41]、硅藻土^[42]、氧化铝、分子筛等^[43]。根据硅藻土具有较大的比表面积和较强的吸附能力,将硅藻土作为载体制备缓释型高铁酸钾,结果显示负载型 K_2FeO_4 具有较高的溶出浓度和持续时间,解决了高铁酸钾初始浓度大导致分解的问题。

另外,还有采用自制材料作为载体负载高铁酸盐以提高其稳定性的研究。采用粘土作为起始原料,在其中加入稳定剂、固强剂等助剂,经成型、高温活化处理后得到的载体,负载高铁酸盐后,能使 FeO_4^{2-} 在水中缓慢溶出,浸出液稳定性高,制剂在水中长时间浸泡仍保持高强度;活性白土中加入高岭土作为固化剂、活性碳为扩孔剂,混合后,高温煅烧得到的多孔性吸附剂,其负载的高铁酸钾能长时间存放,30天后只分解了17.5%,与饱和氢氧化钠溶液中的高铁酸钠相比具有明显的稳定性(相同条件下放置6天分解了59.1%)。其吸附剂具有吸附量大、价格低廉等优点^[41]。

采用包覆技术来提高高铁酸盐的稳定性的包覆材料较多。采用 β -环糊包覆的高铁酸盐^[44]仍然保持较好的氧化性能,并减少了活性物质的挥发、流失、分解等损失,增加其物化稳定性,易于贮存及运输;释放到环境中的药物浓度比较稳定,不产生锯齿状波动。聚乙烯醇的水相包覆会使高铁酸钾发生分解;三硬脂酸甘油酯和松脂包覆产品的缓释效果较差;聚乙烯包覆产品不能实现高铁酸钾组分的有目的的传输;硫酸钾和黏土矿可以通过吸附周围介质的水分保持高铁酸盐的受潮问题,包覆效果较为稳定,但是它们只能短期内阻止空气中的水分和还原性成分对 K_2FeO_4 的侵蚀,但由于二者均为亲水性物质,尤其是后者吸水后会膨胀,长期存放也不能保证高铁酸钾的稳定^[45]。乙基纤维素的包覆

隔绝了空气中的水分和还原性物质,从而提高了高铁酸钾的稳定性^[46]。

石蜡类产品表现出良好的包覆和缓释性能^[45]。切片石蜡为包覆剂对 K_2FeO_4 进行包覆,结果显示包覆后并没有破坏 K_2FeO_4 活性成分,并且还提高了高铁酸钾的稳定性。

针对石蜡的良好性能,更进一步的研究表明,高铁酸钾可被聚乙烯蜡(PEW)较好地包覆,在最佳制备条件下,包覆率可达90%以上,通过包覆,其吸水率下降90%以上。动力学研究表明,其在水中的释放规律符合 $\eta=kt^n$ 动力学模型 ($R^2>0.97$)^[47]。

4 总结

鉴于高铁酸盐在水溶液中的不稳定性,应加强对其降解机理的研究,从技术和制备工艺上提高其稳定性,同时,在使用和保存过程中,强化管理,形成完善的高铁酸盐净水剂的保存、投加工艺,提高其应用领域。

参考文献

- [1] Kamachi T, Kouno T and Yoshizawa K. Participation of multioxidants in the pH dependence of the reactivity of ferrate (VI) [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70 (11): 4380–4388.
- [2] Lee Y, Kissner R and Gunten U V. Reaction of ferrate (VI) with ABTS and self-decay of ferrate (VI): kinetics and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (9): 5154–5162.
- [3] 黄壮松. 高铁酸盐反应过程中过氧化氢生成规律研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2016.
- [4] Lee, D. G. and H. Gai, Kinetics and mechanism of the oxidation of alcohols by ferrate ion. *Canadian Journal of Chemistry*, 1993.
- [5] Rush J D. and Bielski B H J. Pulse radiolysis studies of alkaline Fe (III) and Fe (VI) solutions. Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108 (3):

- 523–525.
- [6] Rush J D. The Oxidation of Phenol by Ferrate (VI) And ferrate (V) . A Pulse Radiolysis and Stopped–Flow Study [J] . Free Radical Research, 1995, 22(4): 349–360.
- [7] Huang H. Ferrate (VI) oxidation of aqueous phenol: Kinetics and mechanism [J] . Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105 (14) : 3536–3541.
- [8] Goff H. and Murmann R K. Mechanism of isotopic oxygen exchange and reduction of ferrate (VI) ion (FeO_4^{2-}) [J] . Journal of the American Chemical Society, 2002. 93 (23) : 9495.
- [9] Sharma V K. and Cabelli D. Reduction of oxyiron (V) by sulfite and thiosulfate in aqueous solution [J] . Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113 (31) : 8901.
- [10] Sharma V K. Oxidation of Inorganic Compounds by Ferrate (VI) and Ferrate (V) : One–Electron and Two–Electron Transfer Steps [J] . Environmental Science & Technology, 2010, 44 (13) : 5148.
- [11] Johnson M D, Hornstein B J. The kinetics and mechanism of the ferrate (VI) oxidation of hydroxylamines [J] . Inorganic Chemistry, 2003, 42 (21) : 6923.
- [12] Sharma V K, Iii, G W L, Millero F J. Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate (VI) [J] . Chemosphere, 2011, 82 (8) : 1083–1089.
- [13] 罗志勇, 郑泽根, 张胜涛. 高铁酸盐氧化降解水中苯酚的动力学及机理研究 [J] . 环境工程学报, 2009 (8) : 1375–1378.
- [14] 杨卫华. K_2FeO_4 在稀 KOH 溶液中的稳定性研究 [J] . 化学学报, 2004, 62 (19) : 1951–1955.
- [15] 杨卫华. 高铁 (VI) 化合物的电化学性能及稳定性研究 [D] . 浙江大学, 2004.

- [16] Schroyer J M, Ockerman L T. Stability of Ferrate (VI) Ion in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, 1951, 23 (9) : 1312–1314.
- [17] 王立立. 曲久辉, 高铁稳定性及其影响因素的研究 [J] . 东北电力大学学报, 1999, 19 (1) : 6–10.
- [18] 裴慧霞. 高铁酸钾稳定性研究进展 [J] . 山西化工, 2007 (4) : 21–21, 52.
- [19] Licht. Energetic Iron (VI) Chemistry: The Super-Iron Battery [J] . *Science*, 1999, 285 (5430) : 1039–1042.
- [20] Wood R H. The Heat, Free Energy and Entropy of the Ferrate (VI) Ion [J] . *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80 (9) : 2038–2041.
- [21] 宋亚瑞. 高铁酸钾的稳定性及其氧化甲苯制苯甲醛的研究 [D] . 大庆石油学院, 2005.
- [22] Wagner W F. Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate (VI) solutions [J] . *anal. chem.* , 1952, 24: 1497–1498.
- [23] 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.
- [24] 贾汉东, 马宁, 孙红宾. FeO_4^{2-} 离子在水溶液中稳定性的研究 [J] . 郑州大学学报 (自然科学版), 1999 (1) : 66–69.
- [25] 张铁锴. 水溶液中 Fe (VI) 化合物的稳定性和动力学研究 [D] . 大庆石油学院, 2005.
- [26] Ettel V J. Reaction of very pure substances decomposition of ferrates in alkaline solutions [J] . *Collect Chem Commun*, 1969, 344 (12) : 2182–2188.
- [27] 贾汉东, 于伟伟, 马恩亮. 氟离子配位在氧化法制备高铁 (VI) 酸盐中的作用 [J] . *应用化学*, 2005 (5) : 507–510.
- [28] 雷钢铁, 苏光耀, 李朝晖. 高铁酸钾的合成及性能研究 [J] . *精细化工中间体*, 2002, 32 (3) : 28–30.
- [29] Licht S. Solid phase modifiers of the Fe (VI) cathode: effects on the super-

- iron battery [J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1 (11): 527-531.
- [30] 贾汉东, 鲍改玲. 过渡金属离子对高铁酸盐溶液稳定性的影响[J]. *电池*, 2004, 34 (6).
- [31] 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.
- [32] Johnson M D. and Sharma K D. Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1999, 293 (2): 229-233.
- [33] 傅金祥. 高铁酸盐的稳定性研究[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2011 (6): 1158-1162.
- [34] 高荣等. 硫铁矿烧渣制备高铁酸钾及高铁酸钾溶液稳定性[J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33 (011): 38-42.
- [35] 庄玉贵. 高铁酸盐稳定剂的筛选[J]. *福建师大福清分校学报*, 2006 (2): 40-43.
- [36] 卢朝霞, 贾汉东. ClO^- 对 FeO_4^{2-} 溶液的稳定作用[J]. *洛阳大学学报*, 2002 (2): 34-36.
- [37] 张彦平等. 掺杂对复合高铁酸盐溶液稳定性的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40 (2): 217-219.
- [38] 张彦平, 许国仁, 李圭白. K^+ 对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 生成的稳定促进作用和机理研究[J]. *环境科学*, 2008, 29 (3): 677-682.
- [39] 高玉梅, 贾汉东. 光照对高铁酸盐溶液稳定性的影响[J]. *应用化学*, 2004, 21 (4): 425-427.
- [40] 贾汉东, 高玉梅, 鲍改玲. 高铁酸盐溶液稳定性的光化效应[J]. *郑州大学学报(理学版)*, 2004, 36 (1): 71-73.
- [41] 刘永春. 新型高效水处理剂—— NaFeO 的电合成及应用研究[D]. 四川大学, 2002.
- [42] 贾汉东等. 粘土负载高铁酸钾缓释剂的水溶出特性[J]. *水处理技术*,

- 2000 (2) : 38-41.
- [43] 苑宝玲. 负载型高铁酸盐缓释剂的缓释效果研究 [J] . 高技术通讯, 2005 (12) .
- [44] 陈一萍. 水处理剂高铁酸盐的改性研究 [J] . 无机盐工业, 2008 (6) : 24-27.
- [45] 叶谋仁. 包覆型高铁酸钾缓释剂的制备及性能表征 [J] . 高技术通讯, 2008 (2) : 95-99.
- [46] 兰华春. 包覆型高铁酸钾的制备及其应用研究 [D] . 福州大学, 2006.
- [47] 章秋菊. PEW 包覆型稳定性高铁酸钾制备及性能研究 [J] . 工业水处理, 2016 (4) : 42-45, 53.

Research Progress on the Stability of Ferrate in Aqueous Solution

Liu Xinliang^{1*} Chen qianyin² Yin Hailiang¹
Guo Ziqi¹ Liu Zhen¹

1. Dongying Institute of Science and Technology, China University of petroleum, Dongying;
2. Chunliang Oil Production Plant of Sinopec Shengli Oilfield Company, Binzhou

Abstract: In this paper, the degradation mechanism of ferrate in aqueous solution is summarized, the factors affecting its stability is analyzed, and the technology and process to improve the stability of ferrate in aqueous solution are summarized, and finally, the large-scale application of ferrate in wastewater treatment is suggested.

Key words: Ferrate; Stability; Suggestion