

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.01.014

绿色化学视角下的高铁酸钾湿法制备工艺优化

朱云华¹, 杨焱坤², 韩振玮², 范晓坤³, 於 阳²

(1. 深圳信息职业技术大学 交通与环境学院, 广东 深圳 518172; 2. 燕山大学 建筑工程与力学学院, 河北 秦皇岛 066004; 3. 松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808)

摘 要: 选择市售次氯酸钠(NaClO)溶液,利用湿法制备高铁酸钾(K_2FeO_4),考察制备过程中反应时间、 NaClO 浓度、 NaClO 与三价铁 $[\text{Fe}(\text{III})]$ 的投加比例(物质的量之比)、碱液种类和提纯方法等因素对 K_2FeO_4 制备纯度的影响,并对自制 K_2FeO_4 的稳定性和效能进行了分析。结果表明,选用的市售有效氯为6%~14%的 NaClO 溶液,当 NaClO 与 $\text{Fe}(\text{III})$ 物质的量之比为5.0:1时,制备的 K_2FeO_4 纯度高达98.43%。以氢氧化钾为反应碱液,制备的 K_2FeO_4 纯度更高且无需进行重结晶,流程更加简化且增强了废液的重复利用性。采用乙醇为前期清洗剂,借助超声技术进行 K_2FeO_4 粗产品提纯,优化了反应工艺,节省了成本。

关键词: 高铁酸钾; 湿法制备; 次氯酸钠; 绿色化学; 水处理

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)01-0085-06

Optimization of Potassium Ferrate (VI) Wet Synthesis Process from Perspective of Green Chemistry

ZHU Yunhua¹, YANG Yankun², HAN Zhenwei², FAN Xiaokun³, YU Yang²

(1. School of Transportation and Environment, Shenzhen University of Information Technology, Shenzhen 518172, China; 2. School of Civil Engineering and Mechanics, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 3. Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

Abstract: Commercially available sodium hypochlorite (NaClO) solution was employed, and potassium ferrate (K_2FeO_4) was synthesized via the wet oxidation method. The effects of various parameters including reaction time, NaClO concentration, the molar ratio of NaClO to trivalent iron $[\text{Fe}(\text{III})]$, the type of alkaline solution, and the purification method on the purity of the synthesized K_2FeO_4 were systematically investigated. Additionally, the stability and performance of the prepared K_2FeO_4 were evaluated. When the molar ratio of the commercial NaClO solution containing 6% to 14% effective chlorine to $\text{Fe}(\text{III})$ was maintained at 5.0:1, the resulting K_2FeO_4 product achieved a purity of up to 98.43%. The use of potassium hydroxide as the alkaline reaction medium enabled the preparation of K_2FeO_4 with higher purity, eliminating the need for recrystallization. This approach simplified the synthesis process and enhanced the reusability of the waste solution. Ethanol was employed as the initial cleaning agent, and ultrasonic technology was utilized to purify the crude K_2FeO_4 product, thereby optimizing the reaction process and reducing costs.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22106121); 校级博士科研启动项目(SZUHT2025KJ027)

通信作者: 朱云华 E-mail: zhuchem01@163.com

Keywords: potassium ferrate; wet preparation; sodium hypochlorite; green chemistry; water treatment

高铁酸盐[Fe(VI)]在整个pH范围内均有较强的氧化还原能力,同时具有杀菌、消毒、絮凝和除藻等功能,且在水处理过程中不会生成氯代衍生物等消毒副产物,作为一种新型高效的环境友好型水处理剂,其受到了广泛关注^[1-3]。然而,Fe(VI)不稳定,容易分解,近年来研究人员通过加强Fe(VI)的稳定性^[4-5]和开发高效的Fe(VI)强化氧化技术^[6-9]来增强Fe(VI)的氧化能力,其中无法大规模稳定制备Fe(VI)^[10]是限制技术发展的主要问题之一。因此,对现有的Fe(VI)制备技术进行优化,开发一种高效的Fe(VI)制备方法是十分必要的。

目前,湿法(次氯酸盐氧化法)是制备Fe(VI)最常用的方法,其通过次氯酸盐在强碱环境下氧化铁离子得到高铁酸钾(K_2FeO_4),该工艺装置简单,能源消耗较小,产率较高,且对反应设备的耐腐蚀性要求较低,通过对其优化开发,可以实现高效运行^[11]。随着研究人员对Fe(VI)湿法制备工艺的优化,最终确定了以氯气制备次氯酸钠和以硝酸铁为铁源的主流制备方法,制备工艺得到了改进,但是工艺流程重复性较高,制备过程中初结晶所得到的 K_2FeO_4 纯度低^[12-14]。笔者分析了制备过程中NaClO浓度、NaClO与Fe(III)的投加比(物质的量之比)、碱液种类和提纯方法等因素的影响,探究不同参数条件下 K_2FeO_4 的纯度与效能,以确定一种高效、低成本的高铁酸盐湿法制备技术。

1 材料与方法

1.1 实验药品

实验所用药品的纯度均为分析纯及以上等级,所用溶液和部分流动相均采用超纯水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制。两种市售 K_2FeO_4 固体分别购于上海麦克林生化科技股份有限公司(市售1)和上海阿拉丁生化科技股份有限公司(市售2)。

1.2 实验步骤

以锥形瓶为反应容器,实验在冰水浴中进行,具体步骤如下:①量取一定量的NaClO溶液,向溶液中缓慢投加KOH固体,直至达到饱和状态;②称取适量的Fe(III)固体,研磨后缓慢多次投加至饱和溶液中,投加完成后反应一定时间,得到含有高铁

钾的胶体;③将离心所得胶体溶液以等体积加入饱和的冷KOH溶液中,并置于冰水浴内搅拌30 min,随后过滤得到含有高铁酸钾的粗产品滤饼;④使用无水乙醇在超声条件下多次清洗 K_2FeO_4 粗产品,待产品呈现明显的紫黑色则停止清洗,随后依次使用正戊烷、甲醇和无水乙醚对粗产品进行清洗提纯;⑤将所得紫黑色固体放入真空干燥箱中($60\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h),烘干得到高纯度的 K_2FeO_4 固体。

1.3 分析项目及方法

K_2FeO_4 浓度的测定方法有直接分光光度法和ABTS显色分光光度法。其中, K_2FeO_4 在510 nm处有特征吸收峰,但 K_2FeO_4 在溶液中不稳定,容易自分解,通过直接分光光度法测量溶液所得值为瞬时值。为进一步定量分析,采用ABTS显色分光光度法对溶液中 K_2FeO_4 进行测定。 K_2FeO_4 与ABTS反应的产物ABTS^{••}在酸性溶液中呈绿色,且在645 nm处存在特征吸收峰,通过测定反应后产生的ABTS^{••}浓度,推算样品中的Fe(VI)浓度。其中,ABTS测定方法具体如下:取3 mL pH为4.0的缓冲液(0.6 mol/L乙酸、0.2 mol/L磷酸)放入10 mL试剂瓶中,加入1 mL 0.5 mmol/L的ABTS,取2 mL待测液加入试剂瓶中,稳定15 min后使用紫外可见分光光度计测定645 nm处的吸光度值,并计算 K_2FeO_4 浓度。

称取制备的 K_2FeO_4 固体溶于碱性缓冲溶液中,分别取一定量的 K_2FeO_4 溶液,通过上述两种测定方法,分别得到510和645 nm处的吸光度值,代入标准曲线方程,多次取平均值即可得到溶液的实际浓度,并计算其纯度。

样品中有机物的浓度通过高效液相色谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 K_2FeO_4 纯度的影响

在 K_2FeO_4 制备阶段,当Fe(III)固体投加完成后,分析反应时间对 K_2FeO_4 纯度的影响,结果表明,当反应时间为20、30、40、60、80 min时, K_2FeO_4 纯度分别为22.04%、52.24%、98.43%、73.89%、48.90%。可见,随着反应时间的增加, K_2FeO_4 纯度呈先升高后降低的趋势,且在40 min时 K_2FeO_4 纯度最高。产生

这一现象的原因,一方面是反应药剂随着时间的延长逐渐消耗殆尽,无法持续产生 K_2FeO_4 ;另一方面,溶液中 K_2FeO_4 的自分解速率加快, FeO_4^{2-} 分解产生 $Fe(IV)$ 与 $Fe(V)$,随着反应时间的延长活性中间价态铁变为 $Fe(III)$,进一步促进 K_2FeO_4 的分解,使得反应后期 K_2FeO_4 浓度下降,同时 $Fe(III)$ 浓度增加,影响了 K_2FeO_4 纯度^[15]。此外,不同反应时间下制备 K_2FeO_4 的产量也随着时间的延长呈现先增大后减少的趋势。综上所述,确定最佳反应时间为40 min。

2.2 NaClO与Fe(III)投加比对 K_2FeO_4 纯度的影响

选取有效氯含量为6%~14%的NaClO溶液,保持其浓度不变,改变 $Fe(III)$ 投加量,探究NaClO与 $Fe(III)$ 投加比对 K_2FeO_4 纯度的影响。结果表明,当投加比分别为10.0:1、5.0:1、3.3:1、2.5:1、2.0:1时, K_2FeO_4 纯度分别为54.22%、98.43%、42.27%、27.49%、20.93%。可以看出,当NaClO与 $Fe(III)$ 的投加比增大时, K_2FeO_4 纯度呈先升高后下降的趋势,且当投加比为5.0:1时所制备的 K_2FeO_4 纯度最高。根据湿法制备 K_2FeO_4 的反应式[见式(1)]可知, ClO^- 与 $Fe(III)$ 理论物质的量之比为3:2^[16], K_2FeO_4 纯度最高的投加比明显高于理论值。这可能是因为 K_2FeO_4 稳定性较差,在反应过程中生成与分解同时发生, $Fe(III)$ 的增加会促进 K_2FeO_4 的分解,进而影响 K_2FeO_4 产量,进一步提高 $Fe(III)$ 投加量,导致溶液中 $Fe(III)$ 浓度过高,抑制反应发生的同时会产生过多的 $Fe(OH)_3$ 副产物,使得产品提纯复杂,纯度降低。因此,考虑到 K_2FeO_4 的制备产率和纯度,采用NaClO与 $Fe(III)$ 的投加比为5.0:1。



2.3 NaClO浓度对 K_2FeO_4 纯度的影响

当市售NaClO溶液有效氯含量分别为6%~14%、13%~16%、>20%时,制备的 K_2FeO_4 纯度分别为98.43%、94.07%、84.81%。对于不同有效氯含量的市售次氯酸钠,其最终 K_2FeO_4 纯度均在80%以上,而高浓度的NaClO其分解速率也较快,且随着含量的增加, K_2FeO_4 纯度未有明显提高,反而略有下降。这表明高浓度的NaClO对制备过程产生一定的抑制作用。因此,NaClO浓度并不是越高越好,综合考虑后选取有效氯含量为6%~14%的NaClO溶液制备效果最佳。

2.4 碱液种类对 K_2FeO_4 纯度的影响

在湿法制备 K_2FeO_4 过程中,分别选取NaOH和KOH作为碱液,分析碱液种类对 K_2FeO_4 纯度的影响。结果表明,当以NaOH作为碱液时, K_2FeO_4 纯度为93.76%,产率为39.88%;当以KOH作为碱液时, K_2FeO_4 纯度为98.43%,产率为48.66%。可以明显看出,以KOH作为碱液时, K_2FeO_4 的产率与纯度均相对较高。这主要是因为以NaOH作为碱液时,所得 $Fe(VI)$ 溶液为高铁酸钠,其溶解度较大,为获得固态高铁酸盐,可将钠盐转化为溶解度较低的钾盐,在转化过程中会析出大量杂质,这就需要经过重结晶,而重结晶过程中低浓度KOH的润洗会使部分 K_2FeO_4 留存在溶液中无法析出,造成产率下降的同时增加了操作的难度和复杂性;以KOH作为碱液时,起初可以得到 K_2FeO_4 胶体,经过滤后即可得到 K_2FeO_4 粗产品,其滤液加入冷的饱和KOH可进一步析出 K_2FeO_4 晶体,操作简单,产量更高。因此,选取KOH作为湿法制备 K_2FeO_4 的碱液。

2.5 提纯方法对 K_2FeO_4 纯度的影响

分别以甲醇和乙醇作为 $Fe(VI)$ 产品的前期清洗剂,探究提纯方法对 K_2FeO_4 纯度的影响,结果如图1所示。可知,前期清洗剂的加入使得产品纯度均在90%以上,且相比甲醇,以乙醇作为清洗剂时所得 K_2FeO_4 纯度更高。通过超声波对粗产品的浸洗,增强了 K_2FeO_4 产品的浸洗效果,使得清洗次数成倍减少,简化了操作步骤。

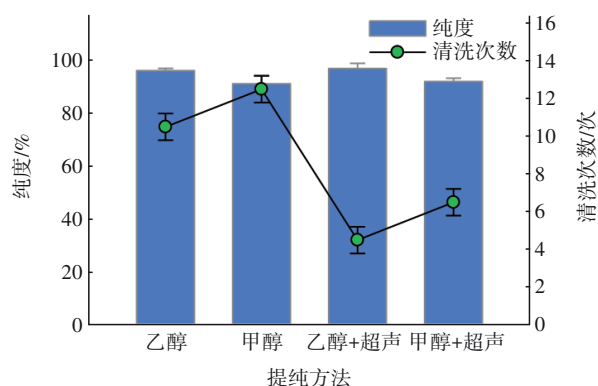


图1 提纯方法对 K_2FeO_4 纯度的影响

Fig.1 Effect of purification method on purity of K_2FeO_4

此外,新的提纯方法(乙醇/甲醇+超声)显著减少了提纯阶段有机溶剂的使用总量(见图2),避免了资源浪费。综合考虑经济性与产品毒性等,采用以乙醇作为前期清洗剂并结合超声的提纯方法。

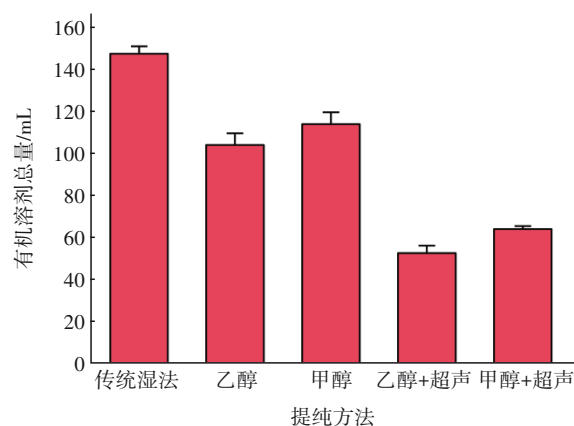
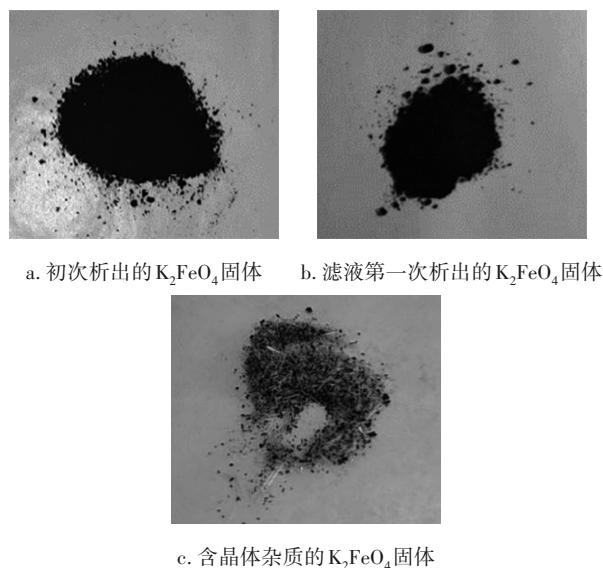


图2 提纯方法对有机溶剂总使用量的影响

Fig.2 Effect of purification method on total amount of organic solvents

2.6 废液的重复利用

将滤液置于冷水浴中,向滤液中投加氢氧化钾固体,达到饱和时停止投加,随后在冰水浴条件下搅拌 30 min,过滤所得溶液,得到 K_2FeO_4 滤饼粗产物,经提纯干燥后,发现其纯度与第一次所得滤饼中 K_2FeO_4 纯度相当。因此,除传统的滤饼外,滤液同样可用于制备 K_2FeO_4 ,从而提高制备体系的产量。然而,滤液经多次析出后,得到的 K_2FeO_4 产物存在一些不溶于乙醇的白色晶体(见图3),且滤液再利用析出的 K_2FeO_4 ,仅第一次析出的纯度与前期最为接近,再次进行析出时,会存在析出晶体杂质的风险,降低了 K_2FeO_4 纯度。

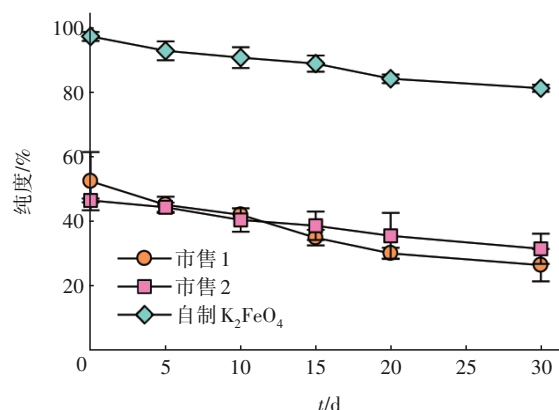
图3 析出的 K_2FeO_4 照片Fig.3 Photos of precipitated K_2FeO_4

晶体的析出不仅限制了 K_2FeO_4 产量,也限制了

滤液的重复使用,大量滤液的浪费不符合绿色化学理念,因此尝试对滤液进行再处理。将二次利用后的滤液置于冰箱中冷藏 12 h,结果发现大量晶体析出,将晶体滤掉后,再次将滤液用于 K_2FeO_4 的制备,所得 K_2FeO_4 的纯度与产率相较于初制备的产物并未发生变化。因此,对滤液进行冷藏提纯后,可再次应用于 K_2FeO_4 的析出,实现滤液的重复使用,使得制备过程中无废液产生。

2.7 自制与市售 K_2FeO_4 的稳定性和效能分析

为进一步分析自制 K_2FeO_4 的产品性能,将其与市售 K_2FeO_4 进行对比,结果如图4所示。可以看出,市售 K_2FeO_4 纯度相对较低,其纯度随存储时间的延长变化较大,即稳定性较差。而自制的 K_2FeO_4 杂质较少,初始纯度可以达到 94% 以上,且随着存储时间的延长,其纯度衰减幅度相对较小,具有较强的稳定性。为了更全面地评估自制 K_2FeO_4 的稳定性,延长存储时间至 6 个月,并定期检测其纯度和氧化能力。结果显示,自制 K_2FeO_4 存储 6 个月以后,其纯度可保持在 80% 以上,氧化能力未发生明显变化,表明自制的 K_2FeO_4 具有良好的长期稳定性。通过紫外可见分光光度计扫描(400~650 nm)发现,自制 K_2FeO_4 与市售产品均在 510 nm 处出现特征吸收峰,且自制 K_2FeO_4 的吸光度更大,这进一步说明了自制 K_2FeO_4 具有更高的纯度。

图4 存储时间对 K_2FeO_4 稳定性的影响Fig.4 Effect of storage time on stability of K_2FeO_4

以磺胺甲恶唑、苯酚和双氯芬酸钠为目标污染物,分析市售 K_2FeO_4 和自制 K_2FeO_4 对污染物的去除效果,其中磺胺甲恶唑与双氯芬酸钠的初始浓度均为 10 $\mu\text{mol/L}$,苯酚初始浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$, K_2FeO_4 浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$,结果如图5所示。可以看出,自制的高纯度 K_2FeO_4 对污染物的去除率明显高于市售

K_2FeO_4 对污染物的去除率,表明自制的 K_2FeO_4 对污染物的去除具有普遍适用性,且效果更佳。

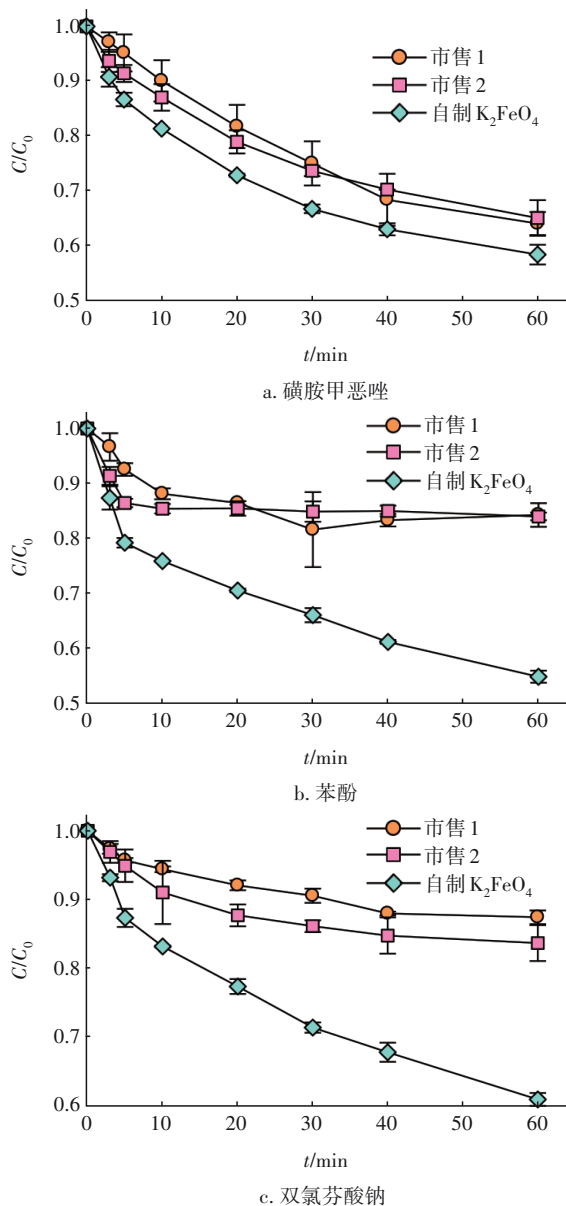


图5 K_2FeO_4 对污染物去除的动力学

Fig.5 Degradation kinetics of pollutants removal by K_2FeO_4

2.8 高铁酸钾制备成本分析

传统湿法制备 K_2FeO_4 过程中需要氯气收集发生装置,本研究不需要,但增加了离心机、超声清洗机等设备,且均为一次性投资,因此,两种方法的材料费用在成本对比时可忽略不计。选取三组不同的制备方法作为对照组,与传统湿法制备成本进行对比,其中相比传统方法,对照组A仅改变次氯酸钠制备方法,即以市售6%~14%的次氯酸钠溶液进行

制备实验;对照组B在对照组A的基础上再次改变 K_2FeO_4 粗产品提纯方法;对照组C按照本研究提出的湿法制备方法,在最佳参数下进行制备。不同方法制备 K_2FeO_4 的成本如图6所示。可知,相比传统制备方法,对照组的成本均较低,其中药剂与能耗成本下降明显,且随着条件优化,对照组A~C的药剂与能耗成本逐渐下降。这主要是因为通过本研究制备方法获得的滤液可重复利用,而传统方法碱液用量较大,且所得碱液并未被有效利用,能源损耗较大。因此,在最佳 K_2FeO_4 制备条件下,药剂利用率增加,产率提升,经济成本降低,相比传统制备方法,具有成本低、绿色化的优点。

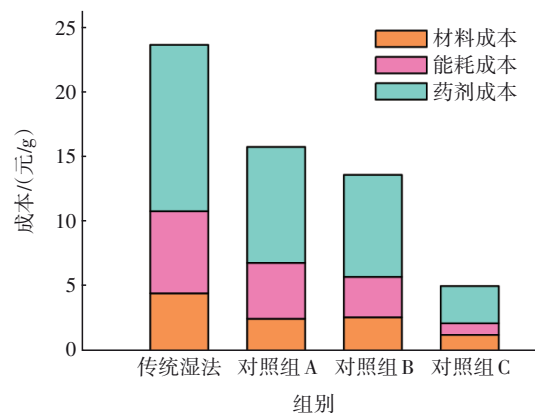


图6 不同方法制备 K_2FeO_4 的成本

Fig.6 Cost of preparing K_2FeO_4 by different methods

3 结论

湿法制备 K_2FeO_4 的条件如下:采用市售有效氯含量为6%~14%的 $NaClO$ 溶液、 $NaClO$ 与 $Fe(III)$ 投加比为5.0:1、以 KOH 作为碱液、反应时间为40 min。优化滤液提纯方法后, K_2FeO_4 产率增加,同时提高了废液使用率,制备过程中废液可循环利用,达到了零排放目的。相比传统方法,优化提纯的方法以乙醇作为前期清洗剂,在超声条件下可显著减少后续清洗剂的使用量和清洗次数,同时不影响 K_2FeO_4 纯度,具有环保、安全和经济等优点。相比市售 K_2FeO_4 ,自制的 K_2FeO_4 纯度更高,稳定性更好,且自制的 K_2FeO_4 经长期保存后其氧化能力未发生明显变化,能够长期保存。

参考文献:

- [1] LI G, JIANG J C, HE M X, et al. Enhancing ferrate oxidation of micropollutants via inducing $Fe(V)/Fe(IV)$ formation needs caution: increased conversion of

- bromide to bromate [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(47): 18991–18999.
- [2] WANG Y P, XIAO Z J, LIU Y L, et al. Enhanced ferrate(VI) oxidation of organic pollutants through direct electron transfer [J]. Water Research, 2023, 244: 120506.
- [3] DENG Y, ABDEL-SHAIFY H I. Barriers to ferrate(VI) application in water and wastewater treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(7): 3057–3060.
- [4] WANG M, WEI J Y, TIAN B R, et al. Role of inorganic ions on the removal efficiencies, transformation and mineralization of *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) oxidized by Fe(VI) [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132169.
- [5] WANG S C, DENG Y, SHAO B B, et al. Reinvestigation of the oxidation of organic contaminants by Fe(VI): kinetics and effects of water matrix constituents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 430: 128421.
- [6] SHAO B B, DONG H Y, FENG L Y, et al. Influence of [sulfite]/[Fe(VI)] molar ratio on the active oxidants generation in Fe(VI)/sulfite process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121303.
- [7] WANG S C, SHAO B B, QIAO J L, et al. Application of Fe(VI) in abating contaminants in water: state of art and knowledge gaps [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2021, 15(5): 6–26.
- [8] ZHAO X N, HUANG Z S, WANG G J, et al. Highly efficient utilization of ferrate(VI) oxidation capacity initiated by Mn(II) for contaminant oxidation: role of manganese species [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(6): 2527–2537.
- [9] 伊学农, 李京梅, 高玉琼. 紫外-高铁酸盐体系氧化降解水中的蔡普生[J]. 化工进展, 2022, 41(8): 4562–4570.
- YI X N, LI J M, GAO Y Q. Oxidative degradation of naproxen in water by UV-Fe(VI) process [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(8): 4562–4570(in Chinese).
- [10] 邵彬彬, 乔俊莲, 赵志伟, 等. 基于高铁酸盐的水污染控制技术研究进展[J]. 科学通报, 2019, 64(33): 3399–3411.
- SHAO B B, QIAO J L, ZHAO Z W, et al. Advances in contaminants abatement by ferrate(VI) [J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(33): 3399–3411 (in Chinese).
- [11] 石文锐, 董建勋, 卫彤, 等. 高铁酸钾的制备及其在废水治理中的应用进展[J]. 化学通报, 2021, 84(3): 254–260.
- SHI W R, DONG J X, WEI T, et al. Progress in the preparation of potassium ferrate and its application in wastewater treatment [J]. Chemistry, 2021, 84(3): 254–260(in Chinese).
- [12] 张运波, 王一凡, 王洪波. 绿色水处理剂高铁酸钾制备研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(11): 10–14.
- ZHANG Y B, WANG Y F, WANG H B. Research progress in preparation of green water treatment agent potassium ferrate [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(11): 10–14(in Chinese).
- [13] TONG R M, ZHANG P S, YANG Y Q, et al. On line continuous chemical synthesis of ferrate(VI): enhanced yield and removal of pollutants [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106512.
- [14] 阚乙森, 蒋晖. 绿色水处理剂高铁酸盐在水处理领域中的应用进展[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(1): 209–218.
- KAN Y S, JIANG H. Advances in the application of green water treatment agent-ferrate in water treatment [J]. Safety and Environmental Engineering, 2021, 28(1): 209–218(in Chinese).
- [15] LI K, GUO Y M, CAO Y Y, et al. Enhanced efficiency of manganese molecular sieves through K_2FeO_4 and $KMnO_4$ modification: optimization and mechanistic insights [J]. Research on Chemical Intermediates, 2024, 50(11): 5575–5592.
- [16] YU J P, SUMITA, ZHANG K, et al. A review of research progress in the preparation and application of ferrate(VI) [J]. Water, 2023, 15(4): 699.

作者简介: 朱云华(1990—), 女, 山东滨州人, 博士, 讲师, 主要研究方向为水处理高级氧化技术。

E-mail: zhuchem01@163.com

收稿日期: 2025-04-01

修回日期: 2025-05-13

(编辑: 任莹莹)