

硫酸亚铁制备高铁酸钾的工艺

张 莉¹, 刘玉娟², 丁 瑶², 李 俊¹

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以硫酸亚铁为原料, 采取氧化合成反应、离心分离、结晶、过滤、干燥等工艺制备出质量分数 98% 以上高铁酸钾晶体, 研究了反应时间、铁盐与 NaOH 质量比、干燥时间对高铁酸钾的产率和纯度的影响. 结果表明合成工艺的最优条件是: 反应时间 1.5 h, 铁盐质量: NaOH 质量 = 0.8, 在低温下干燥时间 6 h.

关键词:高铁酸钾; 次氯酸盐氧化法; 钛白粉; 副产物

中图分类号: TQ131.1⁺3

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.009

0 引 言

高铁酸钾是一种深紫色有光泽的晶体粉末, 干燥的高铁酸钾在常温下可以在空气中长期稳定存在^[1], 它不溶于通常的有机溶剂(如醚、氯仿、苯和其他一些有机溶剂), 也不溶于含水量低于 20% 的乙醇^[2]. 高铁酸钾具有强氧化、杀菌、吸附、絮凝、助凝、脱色、除臭等多项功能, 广泛的应用在有机合成、环境保护、化学电源的制作等领域, 可做“超铁电池”^[3]、选择性氧化剂、水处理剂等, 在水处理过程中与传统水处理剂相比, 具有高安全性、多功能、高效能性、使用方便等优点. 高铁酸钾常用的制备方法有: 熔融法, 电化学氧化法, 次氯酸盐氧化法. 熔融法又叫过氧化物氧化法, 该法收率高, 但需要干燥和高温的反应环境, 操作条件苛刻, 生产成本低, 很难实现工业化生产, 目前很少采用这种方法. 电化学氧化法即电解法, 该法反应容易控制, 原料消耗少, 对环境无污染, 然而电极会发生自身钝化现象, 设备工艺的高要求令电解法还很难达到工业化生产的要求. 次氯酸盐氧化法又称湿法, 该法制得的产品产率纯度相对较高, 设备投资少, 操作简单, 但过程中涉及到 Cl₂, 对环境污染较严重^[4]. 比较上述三种方法, 次氯酸盐氧化法制备高铁酸钾, 工艺更成熟, 产率纯度较高, 原材料物廉价低, 已实现工业化生产.

钛白(二氧化钛)是当今国内紧俏的重要化工原料之一. 钛白粉的生产工艺有氯化法和硫酸法^[5]. 鉴于国内钛白厂全部采用钛铁矿为原料, 钛白粉厂绝大多数都采用硫酸法工艺, 每生产 1t 产

品需排出副产品硫酸亚铁 3~4 t, 而这些副产品绝大部分堆弃成废渣, 危害环境. 使用钛白副产品绿矾经精制提纯后为原料合成多功能高铁酸钾, 会有效解决钛白粉生产废渣的污染和利用问题. 本研究以钛白粉厂副产品绿矾渣经过水解析出法精制提纯得到的硫化亚铁为原料, 选用最常用、工艺成熟的次氯酸盐氧化法对合成高铁酸钾工艺进行实验探究.

1 实验部分

1.1 实验原理

铁源的制备原理: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

高铁酸钠的合成原理: $2\text{FeCl}_3 + 10\text{NaOH} + 3\text{NaClO} = 2\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 9\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$

高铁酸钾的合成原理: $\text{Na}_2\text{FeO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 2\text{NaOH}$

1.2 主要原料及仪器和试剂

原料: 钛白粉厂副产品绿矾渣中精制提纯得到的硫酸亚铁.

仪器: SHZ-D 循环水式真空泵, TDL-5-A 离心机, 电热恒温水浴锅, 真空干燥箱, 砂芯漏斗, 电子精密天平, JJ-4 六连电动搅拌器, 冰箱, PHS-3C 型 pH 计, SUZ-C 水浴恒温振荡器, 常用玻璃仪器.

试剂: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 浓硫酸, H_2O_2 , NaClO, NaOH, KOH, 正己烷, 无水乙醇, 乙醚, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3 , 二苯胺磺酸钠, 均为分析纯.

1.3 实验流程及步骤

高铁酸钾的制备工艺流程如图 1 所示,制备步骤如下:

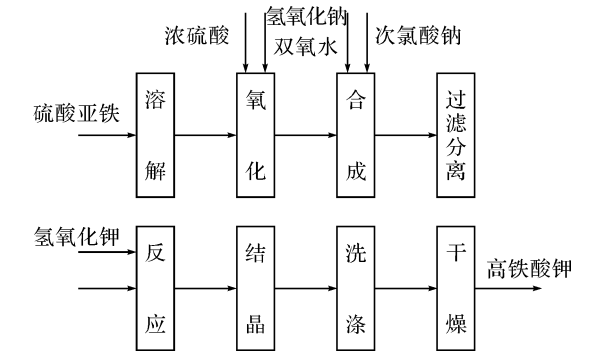


图 1 铁盐与 NaOH 质量比对 K_2FeO_4 产率的影响
Fig.1 The Influence of the ratio between Iron weight and NaOH weight on K_2FeO_4 Production purity

1.3.1 铁源的制备 将硫酸亚铁晶体溶解在 30 mL 蒸馏水中并不断搅拌,完全溶解后,向溶液中滴加几滴浓硫酸调节 pH,再加入适量 H_2O_2 .

1.3.2 高铁酸钠的合成 称取 10.0 g NaOH 缓慢加到 50 mL 温度在 40 °C 左右 NaClO 溶液中,将此溶液置于电热恒温水浴锅中,控制温度在 25 °C,用电力搅拌器搅拌,往溶液中逐次少量加入上步生成的 $Fe_2(SO_4)_3$,边滴加边观察反应现象,刚开始进行得很快,溶液颜色由棕色变为深紫色,最后成为紫黑色,再向溶液中加入固体 NaOH 至饱和状态,增加溶液的碱度.

1.3.3 高铁酸钾产品的合成 将上述得到的 Na_2FeO_4 溶液放在离心机中分离,然后倒入砂芯漏斗中用真空泵抽滤除杂质,在得到的较纯净的 Na_2FeO_4 溶液中加入饱和 KOH 溶液,反应完全后进行抽滤,取滤渣进行重结晶,并先后用正己烷、乙醇和乙醚进行脱碱脱水,最后真空干燥得到紫黑色粉末状 K_2FeO_4 晶体.

1.4 分析方法

纯度:以亚铬酸盐滴定法分析^[6].

2 结果与讨论

次氯酸盐氧化合成过程中反应温度,碱度,反应时间,铁盐用量、重结晶析出时间、真空干燥过程等都是影响产品产率和纯度的因素.

2.1 铁盐与 NaOH 质量比对高铁酸钾产率、纯度的影响

在反应温度 25 °C, pH=4.5, 反应时间 1.5 h, 干燥时间 6 h 的条件下,改变铁盐用量比,实验结果如图 2、图 3 所示:

由上图可知:在其它条件不变的情况下,随着

质量比的不断增大, K_2FeO_4 产率和纯度先增大后减小. 因为随着铁盐与 NaOH 质量比不断增加,越来越多的 Fe^{3+} 与 NaOH 生成了 $Fe(OH)_3$ 或 Fe^{3+} , 从而催化还原 FeO_4^{2-} , 降低高铁酸钾的产率和纯度,故较佳的铁盐/NaOH 质量比为 0.8.

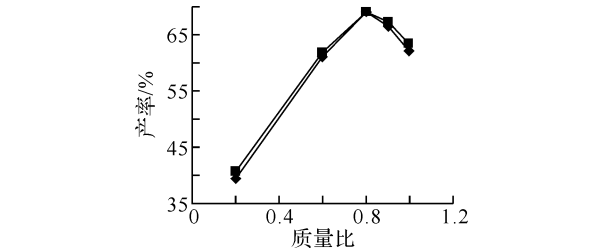


图 2 高纯度高铁酸钾制备工艺流程
Fig.2 Flow process chart for preparation of high-purity potassium ferrate

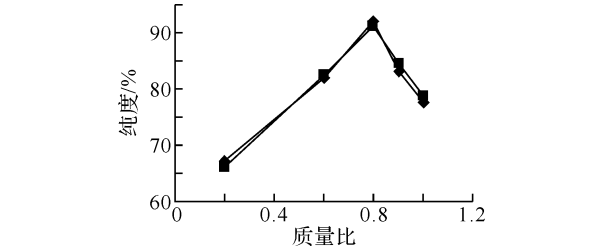


图 3 铁盐与 NaOH 质量比对 K_2FeO_4 纯度的影响
Fig.3 The Influence of the ratio between Iron weight and NaOH weight on K_2FeO_4 Production Rate

2.2 反应时间对高铁酸钾纯度的影响

在反应温度 25 °C, pH=4.5, 干燥时间 6 h, 铁盐与 NaOH 质量比为 0.8 条件下,改变反应时间,实验结果如图 4 所示.

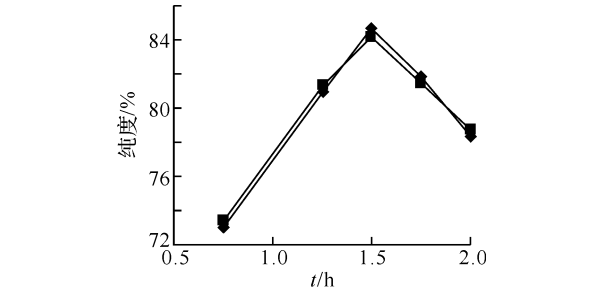


图 4 反应时间对 K_2FeO_4 纯度的影响
Fig.4 The Influence of Reaction time on K_2FeO_4 purity

由图 4 可知:在其它条件不变的情况下,时间低于 1.5 h 时,随着时间的增长合成高铁酸钾的纯度增加,当时间超过 1.5 h 后,产品的纯度有所下降. 其原因是若反应时间过短,反应不完全也会影响高铁酸钾的分解,实验表明反应时间为 1.5 h 较适宜.

2.3 干燥时间对高铁酸钾纯度的影响

本课题组曾对干燥温度进行单因素实验,表明干燥过程宜在低温条件下进行,温度过高会使晶体表面的游离水加速蒸发. 因此选择在 30 °C

下,控制干燥时间 3~8 h,结果如图 5 所示:

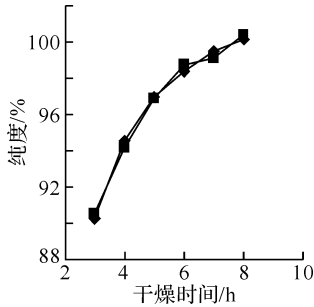


图 5 干燥时间对 K₂FeO₄ 纯度的影响

Fig. 5 The Influence of drying time on K₂FeO₄ purity

由图 5 可知,随着干燥时间的延长,纯度逐渐增大,当干燥时间为 6 h 时,纯度达到 98% 以上.干燥时间低于 6 h 时,随时间的增长合成高铁酸钾的纯度增加的速率较快,但当时间超过 6 h 后,产品纯度增加的速率较缓慢.因此,选择 6 h 为适宜的干燥时间.

3 结 语

a. 次氯酸盐氧化法制备高铁酸钾,操作简单,

工艺成熟,原材料来源广且价格低廉,在工业化生产中广泛使用.

b. 最佳工艺条件为:反应时间为 1.5 h,铁盐质量:NaOH 质量=0.8,干燥时间为 6 h.

参考文献:

[1] 杜建,梁恒国,张选峰,等. 多功能水处处剂高铁酸钾的应用研究进展[J]. 环保科技,2010,16(1):26-28.

[2] 姜洪泉,金世洲,王鹏. 多功能水处理剂高铁酸钾的制备与应用[J]. 工业水处理,2001,21(2):5-6.

[3] Licht S, Wang B, Ghosh S. Energetic iron chemistry: the SU-per-iron battery [J]. Science, 1999,285(13):1039-1042.

[4] Thompson G W, Ockerman L T, Schreyer J M. Preparation and purification of potassium ferrate (VI)[J]. Am Chem Soc,1951,73:1379-1381.

[5] 陈朝华. 钛白粉生产技术问答[M]. 北京:化学工业出版社,2000.

[6] 姜洪泉,刘红. 亚铬酸盐滴定法测定高铁酸钾[J]. 佳木斯大学学报:自然科学版,2001,19(1):106-108.

Research on synthesis of potassium ferrate using ferrous sulfate

ZHANG Li¹, LIU Yiu-juan², DING Yao², LI Jun¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074,China)

Abstract: With ferrous sulfate as raw material made potassium ferrate with purity over 98% by oxidation reaction, centrifugal separation , purifying, filtration and drying,the effects of the dose, the reaction time, the Iron weight and drying time on production rate and purity of potassium ferrate were studied. The results showed that the best reaction conditions are as follows ;the reaction time is 1.5 h, the weight of Iron/the weight of NaOH equals 0.8 g; the drying time is 6 h in low temperature.

Key words: potassium ferrate; hypochlorite oxidation method; titanium; by-product

本文编辑:张瑞