

文章编号:1674-2869(2011)11-0038-05

# 硫铁矿烧渣制备高铁酸钾及高铁酸钾溶液稳定性

高 荣<sup>1</sup>,金士威<sup>1\*</sup>,张 旭<sup>1</sup>,刚典臣<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;  
2. 美国路易斯安那大学拉法叶分校工程学院,路易斯安那州 拉斐特 70504)

**摘 要:**以硫铁矿烧渣为原料,采用酸解-水浸法制备硫酸铁,并用次氯酸钠氧化法制备高铁酸钾. 实验结果表明,硫铁矿烧渣制备硫酸铁溶液的最佳工艺条件为:水跟硫铁矿烧渣的质量比为 0.65,质量分数为 98% 的浓硫酸酸解,在 280 ℃ 下酸解反应 1 h,铁的回收率可达 78.6%;合成高铁酸钾最佳工艺条件为:在 25 ℃ 时,次氯酸钠质量分数 20%,硫酸铁跟氢氧化钠的质量比为 0.65,反应时间 1.5 h,高铁酸钾的产率可达到 73.4%;高铁酸钾溶液最佳的储存方法为:聚乙烯塑料瓶避光保存,并添加稳定剂 NaIO<sub>4</sub>,NaIO<sub>4</sub> 在高铁酸钾溶液中的适宜质量分数为 0.10%.

**关键词:**硫铁矿烧渣;高铁酸钾;次氯酸钠氧化法;稳定剂

**中图分类号:**TQ111.14      **文献标识码:**A      **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.11.010

## 0 引 言

硫铁矿烧渣是用硫铁矿来生产硫酸的固体废弃物,硫铁矿烧渣中含有较多的铁,其含铁质量分数大约在 30%~50%<sup>[1]</sup>.我国每年的硫铁矿砂渣排放量大,而综合利用的领域却有待更多的深入研究,除一些硫铁矿烧渣用做水泥配料和炼厂添加剂,以及开发用于制备氧化铁红等<sup>[2]</sup>,相当部分硫铁矿烧渣露天堆放,占用大面积土地,污染土壤、大气和水源<sup>[3]</sup>.利用硫铁矿烧渣制备高铁酸钾是本课题组的研究开发方向.

高铁酸钾是六价铁的化合物,其化学式是 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.高铁酸钾是一种安全性较高的水处理剂<sup>[4]</sup>.有研究表明,高铁酸钾不仅能处理很多致癌的化学污染物,而且还能处理废水和饮用水源<sup>[5-6]</sup>,经过处理后的产物中不含有任何诱导致癌的有害物质,所以高铁酸钾的安全性较高;同时高铁酸钾也是一种比高锰酸钾、臭氧和氯气的氧化能力还强的氧化剂,适用 pH 值范围广,可以去除有机和无机污染物,尤其对难降解的有机物具有特殊的功效<sup>[7]</sup>.因此,高铁酸钾是一种集除臭、助凝、吸附、絮凝、杀菌、氧化为一体的新型水处理剂,这种水处理剂具有绿色高效多功能的特点,具有广阔的应用前景<sup>[8]</sup>.制备高铁酸钾的主要方法有:熔融法,电解法,次氯酸盐氧化法.其中次氯酸

盐氧化法制备高铁酸钾,原材料物廉价低,产率纯充较高,工艺更成熟,已基本实现工业化生产.

开展硫铁矿烧渣的综合回收利用,已成为当务之急.本研究尝试以固体废弃物硫铁矿烧渣为原料制备高效多功能绿色水处理剂高铁酸钾,并对高铁酸钾溶液的稳定性进行了探究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

仪器:GSDM-003A 型精细研磨机,电子精密天平,瓷坩锅,马弗炉,循环水真空泵,CENTRIFUGE 80-2 离心机,砂芯漏斗,GS12-B 电子恒速搅拌器,ZNHW-1 型电子节能控温仪,DZTW 型调温电热套,分光光度计(SPECTRONIC 20 GENESYSTEM),常用玻璃仪器.

### 1.2 原料及试剂

原料:硫铁矿烧渣来自湖北某厂,主要含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>,以及还有少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 和 MgO,其主要成分见表 1,

表 1 硫铁矿烧渣主要成分的质量分数

Table 1 The major constituents of the pyrite cinders

成分	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
质量分数/%	65.21	25.58	2.24	1.13	4.02	1.17

试剂:浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, NaClO, KOH, K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>, HgCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, 二苯胺磺酸钠均为

收稿日期:2011-10-08  
作者简介:高 荣(1986-),男,湖北黄冈人,硕士研究生.研究方向:资源综合利用.  
指导老师:金士威,男,副教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:资源综合利用.\*通信联系人

分析纯试剂.

1.3 实验方法

1.3.1 硫酸铁溶液的制备 本研究采用酸解-水浸法<sup>[9]</sup>法提取烧渣中的铁并制备成硫酸铁溶液.酸解-水浸法主要步骤包括酸解和水浸两步.实验方案如下:将原料硫铁矿烧渣加到精细研磨机中,加水研磨 5 h,再把该混浊液放在烘箱中烘干,得到研磨后小粒径的烧渣,接着按一定的水渣比将水和研磨后的硫铁矿烧渣投加到瓷坩锅中,搅拌均匀后再加入适量质量分数 98% 的浓硫酸,将此瓷坩锅放在马弗炉里,控制在 280 ℃ 下,让其酸解 1 h,最后把瓷坩锅里酸解后的烧渣倒入 80 mL 温度在 85 ℃ 的水中,浸泡 1.5 h.此后加入少量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液,搅拌一定时间后过滤该溶液,滤液即为硫酸铁溶液并作为下步制备高铁酸钾的铁源.主要反应为:

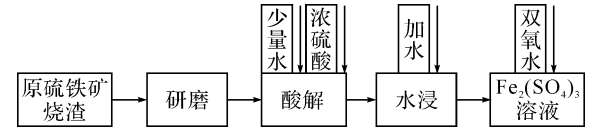
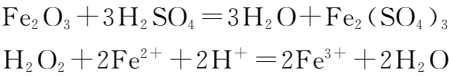


图 1 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 溶液制备工艺流程图

Fig. 1 The preparation process flow chart of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solution

1.3.2 高铁酸钾溶液的制备 本研究采用次氯酸钠氧化法制备高铁酸钾.向 250 mL 的三口烧瓶中加入 80 mL 一定质量分数梯度 (5.8%、10.2%、16.7%、20.0%) NaClO 溶液,缓慢加入 15 g 固体 NaOH,再把三口烧瓶放在加热套中,并用电子节能控温仪控制加热套,使三口烧瓶溶液的温度保持在 25 ℃ 左右,用电子恒速搅拌器搅拌,按一定的硫酸铁跟氢氧化钠质量比将新制备 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 溶液缓慢滴加到该烧瓶中,当溶液的颜色变成紫黑色的时候,此时再向烧瓶中加入固体 NaOH 使其达到饱和状态,即可得到 Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 溶液,再将此溶液进行离心抽滤就可以得到较纯净的 Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 溶液,最后再加入饱和 KOH 溶液进行反应,待反应完全后将该溶液进行抽滤,把抽滤后的滤渣进行重结晶,重结晶得到的 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub><sup>[10]</sup> 依次用正己烷、乙醇、蒸馏水洗涤,烘干后用 5 mol/L 的 KOH 溶液溶解,得到碱性高铁酸钾溶液.主要反应有:

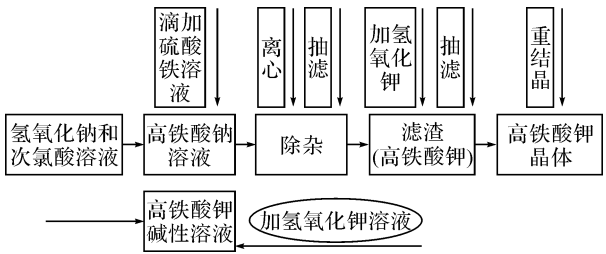
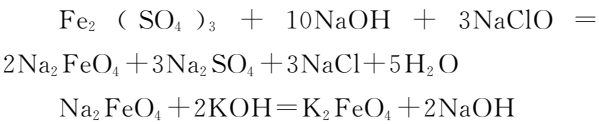


图 2 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 溶液制备工艺流程图

Fig. 2 The preparation process flow chart of K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> solution

1.3.3 分析方法 Fe<sup>3+</sup> 采用重铬酸钾容量法分析方法<sup>[11]</sup>,FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 采用直接分光光度法分析方法<sup>[12]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 硫铁矿烧渣中铁的回收的工艺条件

在温度是 280 ℃,用质量分数 98% 的浓硫酸酸解反应时间 1 h 的条件下,改变水跟硫铁矿烧渣的质量比(水渣比),实验结果如以下表 2 所示.

表 2 水渣比 对铁回收率的影响

Table 2 The influence of the weight ratio between water and slag on the recovery rate of ferrum

水渣比	0.47	0.53	0.65	0.78
铁回收率/%	56.9%	67.4%	78.6%	71.7%

由上表可知,在其它条件不变的情况下,随着水渣比的增大,铁的回收率增大,当水渣比超过 0.65 时,再增大水渣比铁的回收率反而会减少;最后得出在实验条件下适宜的工艺条件是:水跟硫铁矿烧渣的质量比 0.65,在 280 ℃ 下用质量分数 98% 的浓硫酸酸解反应 1 h,铁的回收率可达到 78.6%.

2.2 不同质量分数次氯酸钠对高铁酸钾产率的影响

配制不同质量分数的次氯酸钠溶液 (5.8%、10.2%、16.7%、20.0%),在反应温度 25 ℃,反应时间 2.0 h,硫酸铁跟氢氧化钠的质量比 0.8 的条件下,改变次氯酸钠的质量分数,实验结果如图 3 所示.

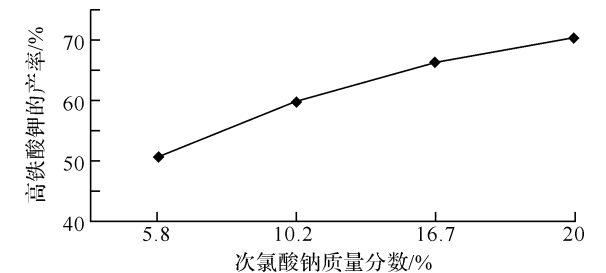


图 3 不同次氯酸钠质量分数对高铁酸钾产率的影响

Fig. 3 The influence of concentration of sodium hypochlorite on K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> yield

由图 3 可知,在其它条件不变的情况下,在一定的浓度范围内,随着次氯酸钠溶液浓度的增大,高铁酸钾的产率不断增大,故在实验允许的情况

下,用氯气直接通过氢氧化钠溶液制得的次氯酸钠溶液就比较理想.

### 2.3 硫酸铁跟氢氧化钠的质量比对高铁酸钾产率的影响

在反应温度 25 ℃,反应时间 2.0 h,次氯酸钠的质量分数 20.0% 的条件下,改变硫酸铁跟氢氧化钠的质量比,实验结果如图 4 所示.

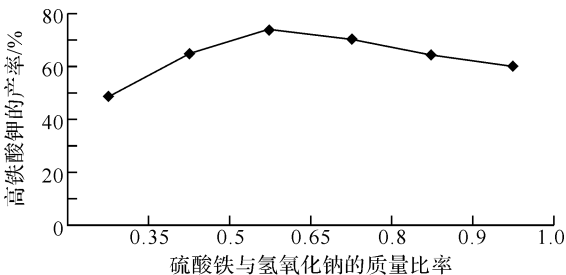


图 4 硫酸铁与氢氧化钠的质量比率对高铁酸钾产率的影响

Fig. 4 The impact of the weight ratio between ferric sulfate and NaOH on  $K_2FeO_4$  yield

由图 4 可知,在其它条件不变的情况下,随着硫酸铁跟氢氧化钠的质量比增大,高铁酸钾的产率先增大后减小.这是因为当硫酸铁跟氢氧化钠的质量比增大到一定的程度时,过多的  $Fe^{3+}$  与 NaOH 反应生成了  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  可以加速  $K_2FeO_4$  的分解,因而高铁酸钾的产率会下降,故最佳的质量比是 0.65.

### 2.4 反应时间对高铁酸钾产率的影响

在反应温度 25 ℃,硫酸铁跟氢氧化钠的质量比 0.65,次氯酸钠的质量分数 20% 的条件下,改变氧化反应时间,得到如图 5 所示的实验结果.

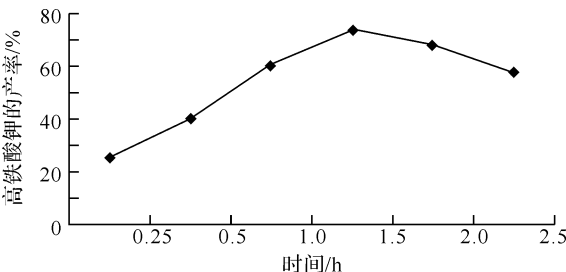


图 5 氧化反应时间对高铁酸钾产率的影响

Fig. 5 The impact of oxidation reaction time on  $K_2FeO_4$  yield

从图 5 中可知,在如上条件不变时,当氧化反应时间小于 1.5 h 时,随着氧化反应时间增加,高铁酸钾的产率增加,当氧化反应时间超过 1.5 h 时,再增加氧化反应时间高铁酸钾的产率反而会有一定程度的下降.原因可能是当高铁酸钾的浓度达到最大值时,如果还在反应,高铁酸钾会有所分解,以致于产率会降低.实验表明反应时间为

1.5 h 较适宜.

### 2.5 储存介质对高铁酸钾溶液稳定性的影响

将新制备的碱性高铁酸钾溶液分别装在玻璃瓶(不避光)、避光的玻璃瓶、聚乙烯塑料瓶(不避光)、避光的聚乙烯塑料瓶中,  $FeO_4^{2-}$  的分解曲线如图 6 所示.

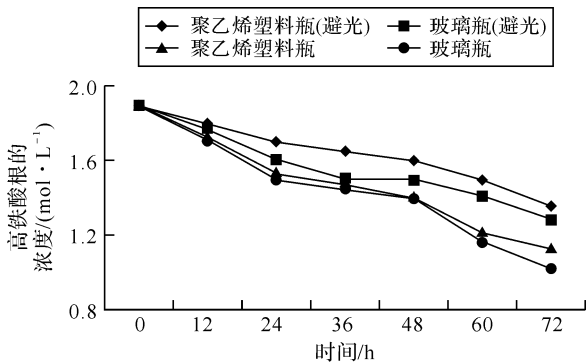


图 6 储存介质对高铁酸钾溶液稳定性的影响

Fig. 6 The influence of storage medium on  $K_2FeO_4$  stability

由图 6 可知,聚乙烯塑料瓶避光存放的高铁酸钾溶液的稳定性是最好的,玻璃瓶避光存放的仅次于聚乙烯塑料瓶避光存放的,并且避光存放高铁酸钾溶液的分解率总比不避光的高铁酸盐的分解率低.有光的照射下,  $FeO_4^{2-}$  更容易分解,并且玻璃瓶能加速高铁酸钾的分解,可能是因为玻璃中含有某些极少量的如硫、硒等阴离子以及极少量的金属离子,这些阴离子和金属离子都可催化  $FeO_4^{2-}$  分解成  $Fe^{3+}$ , 且一旦  $Fe^{3+}$  生成后又会促进  $FeO_4^{2-}$  的分解,这一结果为高铁酸钾溶液的存放提供了材质选定依据.

### 2.6 添加剂 $NaIO_4$ 和 $Na_2SiO_3$ 对高铁酸钾溶液稳定性的影响

将不同剂量的  $NaIO_4$ 、 $Na_2SiO_3$  分别添加到装有新制备的高铁酸盐碱性溶液的聚乙烯塑料瓶中,避光密封保存,定时测吸光度,计算高铁酸盐的分解率,实验结果如图 7、8 所示.

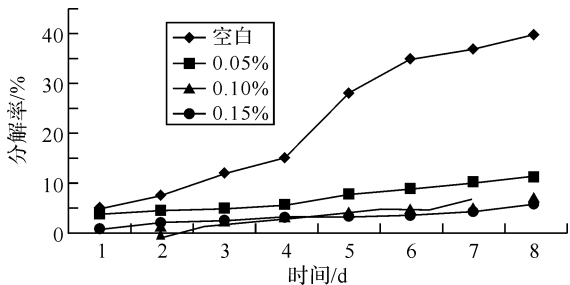


图 7 不同浓度的  $NaIO_4$  对高铁酸钾溶液稳定性的影响

Fig. 7 The impact of concentration of  $NaIO_4$  on  $K_2FeO_4$  solution stability

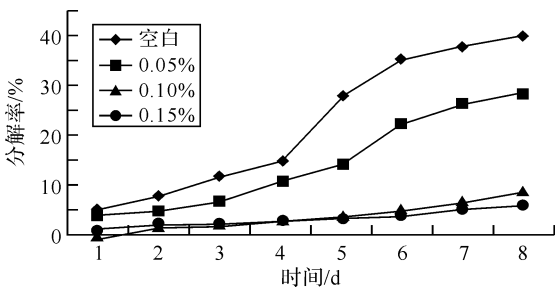


图 8 不同浓度的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  对高铁酸钾溶液稳定性的影响  
Fig. 8 The impact of concentration of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  on  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  solution stability

由以上两图所知,  $\text{NaIO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  都可有效抑制高铁酸钾的分解, 同比之下,  $\text{NaIO}_4$  的抑制作用更为明显; 两种稳定剂随着投加量的增加, 抑制作用加强, 但当质量分数超过 0.10% 时, 再增大浓度抑制作用就基本上不变. 实验结果表明适宜的稳定剂是  $\text{NaIO}_4$ , 其在高铁酸钾溶液中的适宜质量分数为 0.10%.

3 结 论

本研究以硫铁矿烧渣为原料, 采用次氯酸钠氧化法合成高铁酸钾的工艺条件如下:

- a. 对硫铁矿烧渣中铁的回收采用酸解-水浸法, 在实验条件下适宜的工艺条件是: 水跟硫铁矿烧渣的质量比为 0.65, 质量分数为 98% 的浓硫酸酸解, 在 280 °C 下酸解反应 1 h, 铁的回收率可达 78.6%
- b. 制备高铁酸钾最佳工艺条件为: 在常温 25 °C 下, 次氯酸钠质量分数为 20%, 硫酸铁跟氢氧化钠的质量比为 0.65, 反应时间 1.5 h, 高铁酸钾的产率可达到 73.4%.

c. 高铁酸钾溶液最佳储存方法: 聚乙烯的塑料瓶避光储存, 同时添加一定量的稳定剂  $\text{NaIO}_4$ , 使  $\text{NaIO}_4$  在高铁酸钾溶液中的质量分数达到 0.10% 即可, 如此可有效地降低高铁酸钾的分解.

参考文献:

[1] 刘青花, 陈金芳, 张良均. 硫铁矿烧渣提取氧化铁红的研究[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(2): 1-3.  
[2] 张嵩松, 冯启明. 硫铁矿烧渣湿法制备铁红的简易工艺研究[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(12): 43-45.  
[3] 王守庆, 刘春华, 魏怀生, 等. 硫铁矿烧渣的综合利用[J]. 天津化工, 2003(7): 29-31.  
[4] Li C, Li X Z L. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [J]. Chemosphere, 2005, 61: 537-543.  
[5] Ciabatti I, F Tognotti L. Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate[J]. Lombardi Desalination, 2010, 250(1): 222-228.  
[6] 苑宝玲, 李坤林, 邓临莉, 等. 多功能高铁酸盐去除饮用水中砷的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 27(2): 281-284.  
[7] 贺素姣. 高铁酸钾的制备与测定研究进展[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(11): 39-42.  
[8] 杜建, 梁恒国, 张选峰, 等. 多功能水处理剂的应用研究进展[J]. 环保科技, 2010, 16(1): 26-28.  
[9] 徐颖惠, 林维晨, 刘俊劭, 等. 酸解法回收硫铁矿烧渣中铁的研究[J]. 化学工程与装备, 2008(9): 32.  
[10] 张莉, 刘玉娟, 丁瑶, 等. 硫酸亚铁制备高铁酸钾的工艺[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(1): 32-34.  
[11] 王海舟. 铁矿石分析[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 166-189.  
[12] 贾汉东, 杨新玲, 杨勇. 高铁酸盐的直接分光光度法测定[J]. 分析化学, 1999, 27(4): 617.

Preparation of potassium ferrate with pyrite cinders and potassium ferrate solution's stability

GAO Rong<sup>1</sup>, JIN Shi-wei<sup>1</sup>, ZHANG Xu<sup>1</sup>, GANG Daniel Dianchen<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;  
2. College of Engineering, the University of Louisiana at Lafayette, Lafayette LA 70504, USA)

**Abstract:** Ferric sulfate was prepared using pyrite cinders as raw material by acid splitting-water extraction method. Then potassium ferrate was produced with ferric sulfate by sodium hypochlorite oxidation method. The results of the preparation of ferric sulfate solution from pyrite cinders showed that the best operation conditions as follows: Under the condition of the weight ratio of water and pyrite cinder was 0.65 and 98% sulfuric acid for acid splitting, the recovery rate of ferrum was 78.6% after reacting 1 hour at 280 °C. Moreover, the best operation conditions of producing potassium ferrate

demonstrated as follows;with 20% of the sodium hypochlorite and 0.65 of the mass ratio between ferric sulfate and sodium hydroxide by weight,the yield of potassium ferrate can reach 73.4% by reacting 1.5 hours at 25 ℃. The best storage way was that avoided light and mixed with 0.10% of NaIO<sub>4</sub> as stabilizer in polyethylene plastic bottles.

**Key words:** pyrite cinders;potassium ferrate;sodium hypochlorite oxidation;stabilizer

本文编辑:张 瑞



(上接第 34 页)

## Microwave-assisted extraction of flavonoids in Radix Puerariae with ionic liquids solution

*LI Qian ,ZHANG Yue-fei ,ZHONG Ling ,CHI Ru-an ,ZHAO Hui-ping*

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,

Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology,School of Chemical Engineering and Pharmacy,  
Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China)

**Abstract:** A Microwave-assisted extraction (MAE) method of flavonoids from radix puerariae by [bmim]Br solution were investigated. The extraction condition of solid-liquid ratio,concentration of solvent,time,temperature and microwave power were researched,respectively. The MAE conditions were that the solvent was 1.0 mol/L[bmim]Br solution,the solid/liquid (g:mL) ratio was 1:20,the microwave power was 500 W,the extraction temperature was 70 ℃,and time was 8 min. Under these MAE conditions,the yield of flavonoids in Radix Puerariae is 8.05%. Compared with traditional ethanol extraction method,the yield of the extraction by[bmim]Br solution increased by 13.5%. The advantage of the method is Low-solvent consumption,low microwave power,fast,efficient and high-yield.

**Key words:** ionic liquid;flavonoids;radix puerariae;microwave-assisted extraction

本文编辑:张 瑞



(上接第 37 页)

## Determination of four pyrethroid in water by gas chromatography

*ZHANG Xi-hua ,YAN Liu-shui ,TANG Mai-lian ,LUO Fang-zhou ,MA Wen-qiang*

(College of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University,Nanchang 330063,China)

**Abstract:** A gas chromatography method for determinating drinking water and source water pyrethroid pesticide residues was established. Petroleum ether as extraction solvent and capillary column of four pesticide permethrin residues was determined. The linear range of 0.08—0.40 μg. mL<sup>-1</sup>. The relative standard deviation was 3.7%—9.5%,the recove chromatography,gas chromatography with ECD fenpropathrin,deltamethrin,cypermethrin,bifenthrinry rate was 80.2%—108.5%. The method was accurate,sensitive,reliable,and adaptable. Experiment showed that the approach was practical.

**Key words:** gas chromatography;pesticide permethrin;drinking water;residues

本文编辑:张 瑞