

K⁺ 对 Fe(VI) 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(VI) 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(VI) 浓度为 0.05 mol/L; 加入 2 mol/L K⁺ 后, Fe(VI) 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(VI) 分解速率减缓, 稳定性增加, Fe(VI) 生成浓度增加.

关键词: Fe(VI); 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(VI)

ZHANG Yan-ping, XU Guo-ren, 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(VI) were studied during the reaction of forming ferrate. The experiment results showed that K⁺ is far better than Na⁺ for the preparation of Fe(VI) at temperatures higher than 50℃. The optimal temperature for the preparation of Fe(VI) 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(VI) 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(VI) concentration, decrease the decomposition rate of Fe(VI), enhance the stability and improve the yield of Fe(VI).

Key words: Fe(VI); 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(VI) 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^[13-19]. 同时, Fe(VI) 的还原产物为 Fe(III), Fe(III) 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(VI) 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(VI) 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). $\text{NaClO}[\omega(\text{Cl}) = 8.2\%]$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 KOH 、 NaOH 、 KNO_3 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, G_4 砂芯漏斗过滤,于 510 nm 处测吸光度值,由标准曲线计算出 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度.

实验对比了 4.4 mol/L KOH 、4.4 mol/L $\text{KOH} + 2$ mol/L KNO_3 在不同反应条件下对反应液中 $\text{Fe}(\text{VI})$ 生成浓度的影响,并研究了相同 OH^- 浓度时 K^+ 对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 生成的影响.在研究 K^+ 对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 产量促进作用的机理分析时,将反应后的 $\text{Fe}(\text{VI})$ 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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度.

2 结果与讨论

2.1 Na^+ 和 K^+ 对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 生成的促进作用略高于 K^+ .而当反应温度大于 50℃ 后, K^+ 对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 生成的促进作用远高于 Na^+ .反应温度为 65℃ 时, K^+ 反应液中 $\text{Fe}(\text{VI})$ 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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度为 0.07 mol/L,是 Na^+ 反应液中 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度的 1.75 倍,并且是 Na^+ 在最佳反应温度(45℃)时 $\text{Fe}(\text{VI})$ 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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度急剧降低.综上所述,反应温度为 65℃ 时, K^+ 比 Na^+ 更有利于 $\text{Fe}(\text{VI})$ 的生成反应.

2.2 K^+ 浓度对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度的影响

为了考察 K^+ 在 $\text{Fe}(\text{VI})$ 生成过程中的作用,向反应液中投加不同量的 KNO_3 ,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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 的生成浓度,并且随着硝酸铁

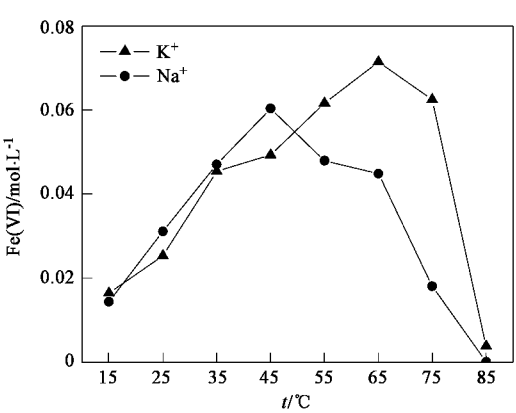


图 1 Na^+ 和 K^+ 在不同反应温度下对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度的影响
Fig.1 Effects of Na^+ and K^+ on the concentration of $\text{Fe}(\text{VI})$ at different temperature

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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度分别为 0.11 mol/L、0.10 mol/L;当 KNO_3 投加量为 1 mol/L 时,对应 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度分别增加到 0.12 mol/L、0.15 mol/L;当 KNO_3 投加量进一步增加时, $\text{Fe}(\text{VI})$ 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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度较低,甚至完全分解, $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度分别为 0.05 mol/L 和 0 mol/L,这是由于过量的 Fe^{3+} 对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 的催化分解作用造成的;当加入 K^+ 后, $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度显著增加, KNO_3 浓度为 2 mol/L 时, $\text{Fe}(\text{VI})$ 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 $\text{Fe}(\text{VI})$ 的生成具有促进作用.

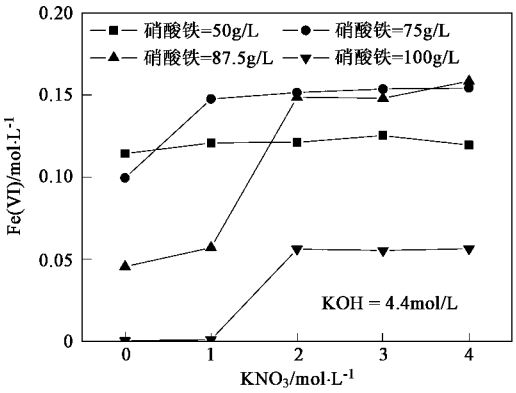


图 2 KNO_3 投加量对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度的影响
Fig.2 Effect of KNO_3 dosage on the concentration of $\text{Fe}(\text{VI})$

2.3 对比 K^+ 和 OH^- 对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 浓度的影响

在高铁酸盐生成过程中,增加 OH^- 浓度能促进 $\text{Fe}(\text{VI})$ 的稳定性,提高 $\text{Fe}(\text{VI})$ 的生成浓度,因而

OH⁻ 浓度是影响Fe(VI)产量的一个重要因素,实验对比了 K⁺ 和 OH⁻ 对 Fe(VI)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 KNO₃,研究相同 K⁺ 浓度时,单独 KOH 和 KOH(1) + KNO₃ 对反应液中 Fe(VI)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(VI)生成浓度为 0.046 mol/L,此后随着 KOH 和 KNO₃ 浓度的增加,Fe(VI)浓度均增加.单独采用 KOH 时,最佳 KOH 浓度为 5.4 mol/L,对应Fe(VI)浓度为 0.161 mol/L.当采用 KOH(1) + KNO₃ 时,最佳 K⁺ 浓度为 6.4 mol/L,对应Fe(VI)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(VI)的生成浓度.由于向反应液中增加 K⁺ 后,K⁺ 可能与 FeO₄²⁻ 相互作用生成晶体沉淀析出,降低溶液中Fe(VI)浓度,减缓Fe(VI)的分解速率,从而有利于Fe(VI)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.

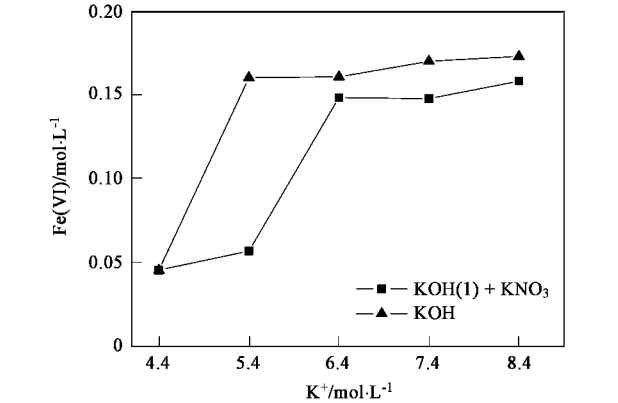


图3 KOH 和 KOH(1) + KNO₃ 对Fe(VI)浓度的影响
Fig.3 Effects of KOH and KOH(1) + KNO₃ on the concentration of Fe(VI)

2.4 K⁺ 在不同反应温度下对Fe(VI)浓度的影响
实验研究了不同反应温度下 KOH 和 KOH + KNO₃ 对Fe(VI)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(VI)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(VI)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(VI)的浓度影响不明显.这可能是由于在较高反应温度时,Fe(VI)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%.

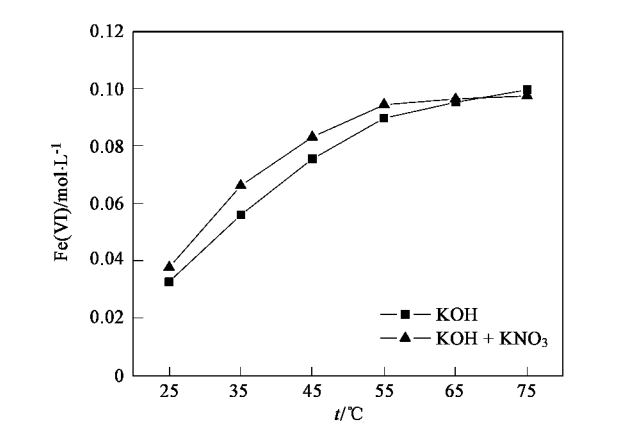


图4 K⁺ 在不同温度下对Fe(VI)浓度的影响
Fig.4 Effect of K⁺ on the concentration of Fe(VI) at different reaction temperature

2.5 K⁺ 在不同反应时间下对Fe(VI)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(VI)浓度达到最大值,为 0.123 mol/L.随着反应时间进一步延长,Fe(VI)以分解反应为主,60 min 后所生成的 Fe(VI)完全分解.向 KOH 反应液中加入 KNO₃ 后,相同反应时间内 Fe(VI)浓度均高于 KOH 反应液,20 min 时 Fe(VI)浓度为 0.15 mol/L,当反应时间大于最佳值时 Fe(VI)的分解速率明显减缓,60 min 时 Fe(VI)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(VI)的生成速率,同时也能减缓Fe(VI)的分解速率,从而提高了 Fe(VI)产量.

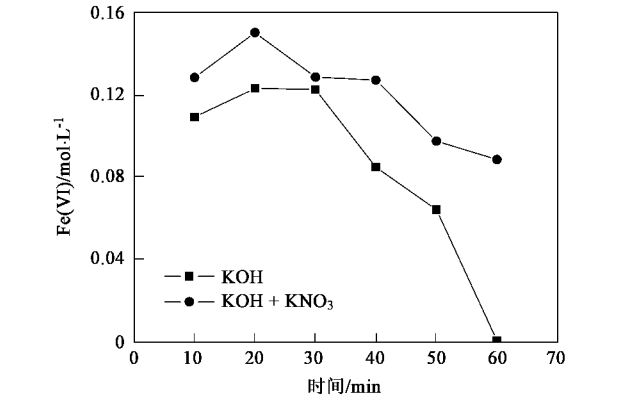


图5 K⁺ 在不同反应时间下对Fe(VI)浓度的影响
Fig.5 Effect of K⁺ on the concentration of Fe(VI) at different reaction time

2.6 K⁺ 在不同 ClO⁻ 浓度下对Fe(VI)浓度的影响
ClO⁻ 是化学氧化法制备 Fe(VI)的氧化剂,其浓

度是影响 Fe(VI) 产率的重要因素.实验对比了不同 ClO^- 浓度下, KOH 和 $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ 对 Fe(VI) 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, Fe(VI) 浓度均逐渐增加.当 ClO^- 浓度较低时, K^+ 对 Fe(VI) 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 Fe(VI) 的稳定促进作用影响显著,使得 K^+ 对 Fe(VI) 浓度的影响不明显.

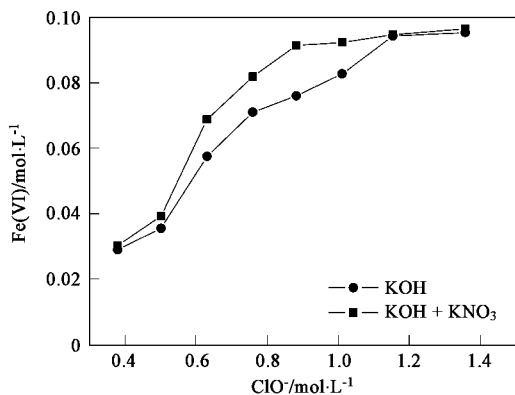


图6 K^+ 在不同 ClO^- 浓度下对 Fe(VI) 浓度的影响

Fig.6 Effect of K^+ on the concentration of Fe(VI) at different ClO^- concentration

2.7 K^+ 在不同硝酸铁投加量下对 Fe(VI) 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 Fe(VI) 浓度影响不明显.因此,研究了不同硝酸铁投加量对 KOH 和 $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ 生成 Fe(VI) 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 Fe(VI) 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 Fe(VI) 的生成和稳定性, Fe(VI) 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 Fe(VI) 有催化分解作用, Fe(VI) 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 Fe(VI) 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 Fe(VI) 的生成速率,减缓 Fe(VI) 分解速率,提高 Fe(VI) 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 Fe(VI)

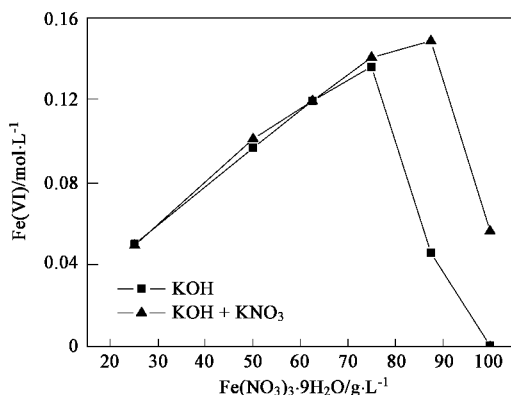
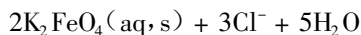
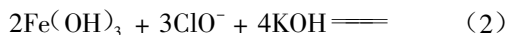
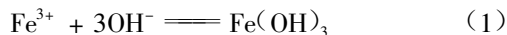


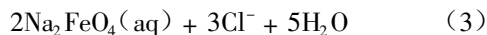
图7 K^+ 在不同硝酸铁投加量下对 Fe(VI) 浓度的影响

Fig.7 Effect of K^+ on the concentration of Fe(VI) at different ferric nitrate dosage

浓度;而 Fe(VI) 的分解速率随着 Fe(VI) 浓度的降低而减缓,从而有利于 Fe(VI) 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 Fe(VI) 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 Fe(VI) 浓度减少,离心固体中 Fe(VI) 浓度增加,反应液中总的 Fe(VI) 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 Fe(VI) 浓度降低,从而 Fe(VI) 的分解速率减缓,有利于反应向着生成 Fe(VI) 的方向进行,见反应式(1)和(2):



对于 Na^+ 反应液,由于 Na_2FeO_4 的溶解度远大于 K_2FeO_4 ,生成的 Fe(VI) 以溶解状态存在于反应液中,如反应(3).反应液中 Fe(VI) 浓度随着反应时间的增加而增大,而 Fe(VI) 的分解速率也随着 Fe(VI) 浓度的增加而增加,最终导致 Fe(VI) 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 Fe(III) 的砖红色,从而说明有大量的 Fe(VI) 分解为 Fe(III) .



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(VI)产量.

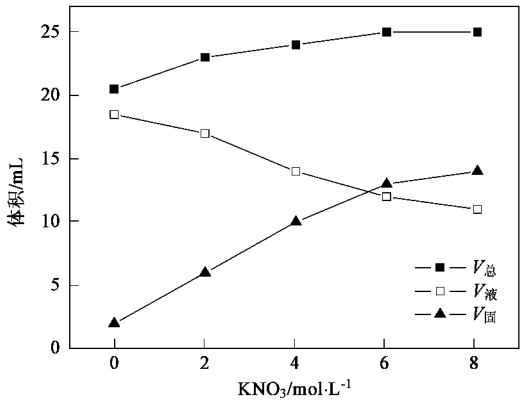


图 8 不同 KNO₃ 投加量下离心液和离心固体的体积
Fig.8 Volume of centrifugal liquid and solid at different KNO₃ dosage

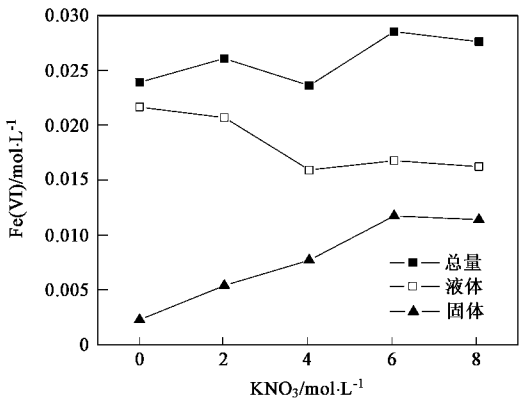


图 9 不同 KNO₃ 投加量下离心液
和离心固体中Fe(VI)的浓度

Fig.9 Fe(VI) concentration of centrifugal liquid and solid at different KNO₃ dosage

3 结论

- (1)反应温度大于 50℃时, K^+ 比 Na^+ 更有利于 Fe(VI) 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(VI)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(VI)分解速率减缓,稳定性增加,Fe(VI)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(VI): an environmentally friendly oxidant[J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6(2): 143-156.

[3] Sharma V K. Use of iron(VI) and iron(V) 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(VI) and iron(V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants[J]. Journal of Water and Health, 2005, 3(1):45-58.

[5] Jiang J Q, Wang S, Panagouloupoulos A. The exploration of potassium ferrate(VI) 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 enrich-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(VI)-assisted photocatalytic degradating 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(VI) 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(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24):5750-5756.

[12] Costarramone 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(VI) 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(VI) 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 (Fe(VI)) [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, Panagouloupoulos A, Bauer M, *et al.* The application of potassium ferrate for sewage treatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2006, **79**(2): 215-220.
- [20] Lapique 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 Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, **4**(11): 933-937.
- [22] Koninck M D, Brousse T, Bélanger D. The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes: effect of various operating parameters[J]. *Electrochim 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 Fe(VI) 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.