

研究简报

超声作用下 FeO_4^{2-} 在不同浓度 NaOH 溶液中的分解动力学

许文林, 孟兼兼, 王雅琼

(扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

关键词: 高铁酸盐; 超声; 分解反应; 动力学

中图分类号: TQ 031.3; TQ 021.9

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 06-1461-05

Decomposition kinetics of FeO_4^{2-} in various concentrations of NaOH solutions under ultrasonic action

XU Wenlin, MENG Jianjian, WANG Yaqiong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China)

Abstract: The decomposition kinetics of FeO_4^{2-} in the aqueous NaOH solutions of $7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $14.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ were determined by spectrophotometry with and without ultrasonic action at 500 W and 25 kHz. The results showed that the decomposition followed first-order kinetics and the rate was faster with ultrasonic action than without ultrasonic action. The decomposition activation energies were $52.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $70.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $91.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ without ultrasonic action, and $49.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $66.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $85.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ with ultrasonic action, in the aqueous NaOH solutions of $7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $14.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. The fact that the activation energies increased with increasing concentrations of NaOH indicated that FeO_4^{2-} was much stable in a higher concentration NaOH solution. The effect of ultrasound on the decomposition kinetics of FeO_4^{2-} decreased with operating temperature.

Key words: ferrate; ultrasound; decomposition reaction; kinetics

引 言

高铁酸盐是一类具有广泛应用前景和环境友好型多功能精细化学品^[1-3]。高铁酸盐作为碱性介质中的选择性强氧化剂可以用于有机合成^[4-5]; 高铁酸盐集氧化、吸附、絮凝、助凝、杀菌、除臭为一体, 是一种理想的新型高效水处理剂^[6]; 同时高铁

酸盐也可作为新型铁电池的电极材料^[6-8]。

目前, 高铁酸盐的制备方法主要有化学氧化法(包括次氯酸盐氧化法和高温过氧化物氧化法)以及电化学法。化学法工艺复杂, 环境污染大, 其推广应用受到限制。铁在强碱溶液中电化学氧化制备高铁酸盐具有反应条件温和、过程易控制、无污染等优点, 但在铁电解制备高铁酸盐过程中电极表面

2006-05-16 收到初稿, 2007-02-02 收到修改稿。

联系人及第一作者: 许文林 (1963—), 男, 博士, 教授。

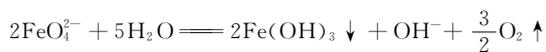
基金项目: 国家自然科学基金项目 (20476087, 20176047, 20576111)。

Received date: 2006-05-16.

Corresponding author: Prof. XU Wenlin. E-mail: wlxu@yzu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20476087, 20176047, 20576111).

易生成氧化膜而导致电极活性降低,致使产物的生成速率小、过程电流效率低^[9]。因此,采取有效的方法防止铁电极钝化,提高铁电化学氧化反应的活性,提高高铁酸盐的生成速率和过程的电流效率显得尤为重要。将超声引入铁电化学氧化制备高铁酸盐过程中,利用超声波产生的空化效应及空化泡破裂时所产生的微射流作用可对铁电极在碱性溶液中的阳极行为产生影响^[2-3],从而改善铁电化学氧化制备高铁酸盐过程的生成速率和电流效率。研究表明,在浓 NaOH 溶液中,将超声与电化学耦合电解制备 FeO_4^{2-} ,可以提高过程的电流效率^[3]。然而, FeO_4^{2-} 的性质不稳定,在酸性和中性溶液中 FeO_4^{2-} 极易分解并放出氧气,即使在碱性条件下,也发生如下反应^[10]



由于该反应的 $\Delta G < 0$,即 FeO_4^{2-} 具有热力学不稳定性,反应可自发进行。在超声-电化学耦合电解制备 FeO_4^{2-} 过程中,超声作用在强化铁电化学氧化制高铁酸盐过程的同时,对 FeO_4^{2-} 的分解反应产生的影响是值得关注的重大问题。为此,本文研究了 7.0、10.0、14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中,超声作用下 FeO_4^{2-} 的分解反应动力学,为超声-电解耦合制备高铁酸盐过程的优化提供重要的理论依据和技术参数。

1 实验

1.1 FeO_4^{2-} 的制备

高铁酸盐的制备见文献 [3]。在一定温度下,以铸铁电极为阳极,不锈钢电极为阴极,在一定浓度的 NaOH 溶液中电化学氧化铁制备高铁酸盐。

1.2 FeO_4^{2-} 的分解反应

超声作用下的 FeO_4^{2-} 分解反应实验装置见文献 [11],超声槽为 CQX25-12 超声波发生器(上海必能信超声有限公司,超声功率为 500 W、频率为 25 kHz),在超声槽中设置控温装置,由加热元件和冷却盘管组成。

将电解制得的高铁酸盐溶液移入锥形瓶内,分别置于一定温度恒温槽和一定温度恒温超声槽中进行分解反应实验,每隔一定时间取样,采用分光光度法^[12]用 752N 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),以 505 nm 为定量吸收波长测定不同反应时间下 FeO_4^{2-} 溶液的吸光度。

1.3 数据处理

当高铁酸盐的分解反应满足一级反应动力学规律时,其分解反应速率 r 可表示为

$$r = kc = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)c \quad (1)$$

FeO_4^{2-} 分解反应的浓度 c 与时间 t 应满足式 (2)

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = kt \quad (2)$$

即 $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt \quad (3)$

式中 c_0 、 c 分别为 FeO_4^{2-} 的初始浓度及分解反应时间 t 时的浓度, mol · L⁻¹; A_0 、 A 分别为 FeO_4^{2-} 浓碱溶液的初始吸光度及分解反应时间 t 时的吸光度; k 为分解反应的速率常数, h⁻¹; k_0 为频率因子, h⁻¹。

将 $\ln(A_0/A)$ 对时间 t 作图,若满足线性关系,则表明 FeO_4^{2-} 的分解反应符合一级反应动力学规律。

由 Arrhenius 方程可知,测定不同温度下的反应动力学常数 k ,用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,则可由图中直线的斜率求得分解反应的活化能 E_a 。

2 实验结果与讨论

2.1 静止条件下 FeO_4^{2-} 在不同浓度 NaOH 溶液中均相分解动力学

实验测定了 30~60℃,静止条件下(无超声作用,但是可快速搅拌,快速搅拌指在实验条件下,改变流体的流动强度对 FeO_4^{2-} 分解的速率无影响),在 7.0、10.0、14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中 FeO_4^{2-} 浓度随放置时间的变化,不同 NaOH 浓度时 $\ln(A_0/A_t)$ 随反应时间 t 的变化如图 1 所示。结果表明,在实验条件下, $\ln(A_0/A_t)$ 与反应时间 t 呈线性关系,其相关系数在 0.99 以上,即 FeO_4^{2-} 的分解反应符合一级反应动力学规律。

由图 1 可得,30、40、50、60℃下, FeO_4^{2-} 在 14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中的分解反应速率常数 k 分别为 0.02751、0.0942、0.276、0.732 h⁻¹; 在 10.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中 k 分别为 0.0672、0.167、0.384、0.839 h⁻¹; 在 7.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中 k 分别为 0.149、0.266、0.510、0.967 h⁻¹。将不同浓度 NaOH 溶液中 FeO_4^{2-} 的分解反应速率常数的对数 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,其结果如图 2 所示。由图 2 可得,静止条件下,在 7.0、

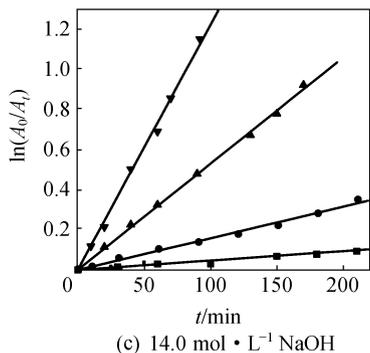
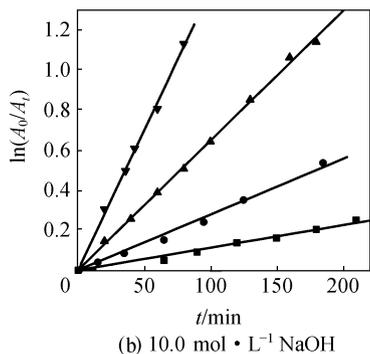
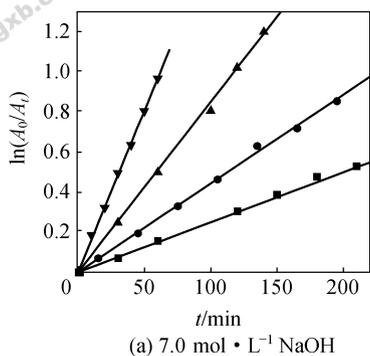


图 1 静止条件下 FeO_4^{2-} 分解过程的 $\ln(A_0/A_t)$ 与时间 t 的关系

Fig. 1 Relation between $\ln(A_0/A_t)$ with t of

FeO_4^{2-} under silent condition
 ■ 30°C; ● 40°C; ▲ 50°C; ▼ 60°C

10.0、14.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中， FeO_4^{2-} 分解反应的活化能分别为 52.4、70.5、91.5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.2 超声作用下 FeO_4^{2-} 在不同浓度 NaOH 溶液中均相分解动力学

实验测定了 30~60°C，超声作用下，在 7.0、10.0、14.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中 FeO_4^{2-} 浓度随电解时间的变化， $\ln(A_0/A_t)$ 随反应时间 t 的变化如图 3 所示。结果表明，在超声作用下， $\ln(A_0/A_t)$ 与反应时间 t 均呈线性关系， FeO_4^{2-} 的分解反应仍符合一级反应动力学规律。

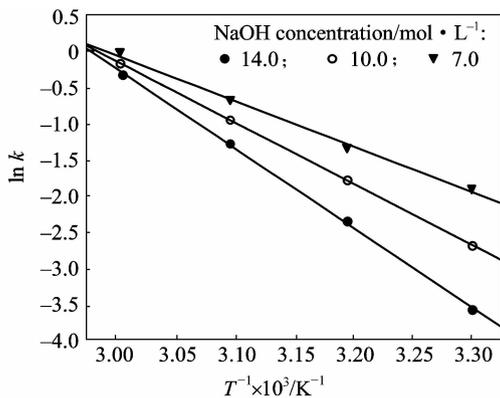


图 2 静止条件下 FeO_4^{2-} 分解速率常数的对数 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 2 Relation between $\ln k$ with T^{-1} of FeO_4^{2-} under silent condition

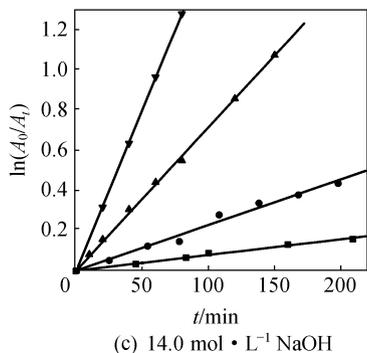
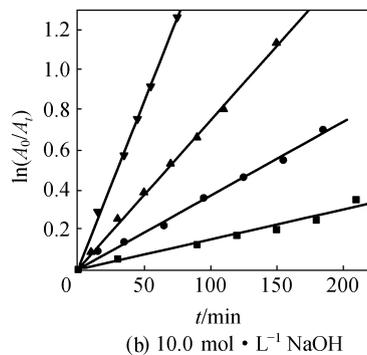
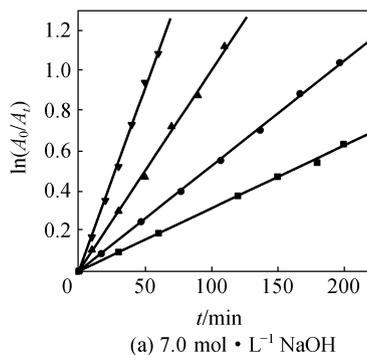


图 3 超声作用下 FeO_4^{2-} 分解过程的 $\ln(A_0/A_t)$ 与时间 t 的关系

Fig. 3 Relation between $\ln(A_0/A_t)$ with t of FeO_4^{2-} under ultrasonic condition

■ 30°C; ● 40°C; ▲ 50°C; ▼ 60°C

在 30、40、50、60℃ 下, FeO_4^{2-} 在 14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中的分解反应速率常数 k 分别为 0.0468、0.132、0.429、0.961 h⁻¹; 在 10.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中 k 分别为 0.0900、0.221、0.445、1.00 h⁻¹; 在 7.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中 k 分别为 0.188、0.314、0.599、1.09 h⁻¹。

将在超声作用下, 不同浓度 NaOH 溶液中 FeO_4^{2-} 的分解反应速率常数的对数 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 其结果如图 4 所示。由图 4 可得, 在超声作用下, 在 7.0、10.0、14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中, FeO_4^{2-} 分解反应的活化能分别为 49.6、66.6、85.9 kJ · mol⁻¹, 小于静止条件下 FeO_4^{2-} 的分解活化能, 即在超声作用下 FeO_4^{2-} 的分解反应速率高于静止条件下的分解反应速率。

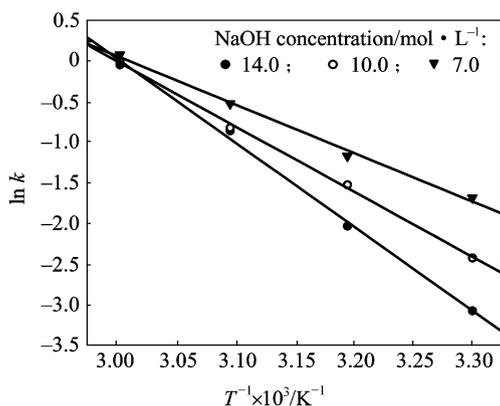


图 4 超声作用下 FeO_4^{2-} 分解速率常数的对数 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 4 Relation between $\ln k$ with T^{-1} of FeO_4^{2-} under ultrasonic condition

2.3 超声作用对 FeO_4^{2-} 在不同浓度 NaOH 溶液中均相分解动力学的影响

由于 FeO_4^{2-} 的分解满足一级反应动力学规律, 由速率常数可计算得到 FeO_4^{2-} 分解反应的半衰期

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (4)$$

表 1 为 30~60℃、静止条件和超声作用下 FeO_4^{2-} 在不同浓度 NaOH 溶液中分解的半衰期 $t_{1/2}$ 。由表 1 可见, 在相同 NaOH 浓度和反应温度下, FeO_4^{2-} 在有超声作用下的分解半衰期小于静止条件, 即在超声作用下, FeO_4^{2-} 的分解速率加快。

比较 FeO_4^{2-} 在 7.0、10.0、14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中的分解反应半衰期还可以看出, 在静止和有超声作用下, FeO_4^{2-} 分解反应的半衰期

均随着 NaOH 溶液的浓度增加而增长, 即在较高浓度的 NaOH 溶液中 FeO_4^{2-} 分解反应减慢, 即稳定性提高。

表 1 静止条件和超声作用下不同温度时 FeO_4^{2-} 的分解半衰期 $t_{1/2}$

Table 1 Half-life of FeO_4^{2-} at different temperatures under silent and ultrasonic condition

T / °C	$t_{1/2} / \text{h}$					
	7.0 mol · L ⁻¹ NaOH		10.0 mol · L ⁻¹ NaOH		14.0 mol · L ⁻¹ NaOH	
	Silent	Ultrasonic	Silent	Ultrasonic	Silent	Ultrasonic
30	4.64	3.68	10.3	7.70	25.2	14.8
40	2.61	2.21	4.15	3.14	7.36	5.25
50	1.36	1.16	1.80	1.56	2.51	1.62
60	0.72	0.63	0.83	0.69	0.95	0.72

在相同浓度的 NaOH 溶液中, 随着温度的升高, FeO_4^{2-} 的分解速率明显加快。但随着温度的升高, 超声对分解反应的影响减小。在 NaOH 溶液浓度为 14.0 mol · L⁻¹、30℃ 下, 有超声作用 FeO_4^{2-} 的分解半衰期比静止条件下减小了 10.4 h, 而当温度升至 60℃ 后, 半衰期只相差 0.23 h。

本课题组在研究超声作用对铁电化学氧化生成 FeO_4^{2-} 过程的影响时曾发现, 在相同的反应条件下, 电解前期, 超声对 FeO_4^{2-} 的表观生成速率的影响大, 即在超声作用下 FeO_4^{2-} 的表观生成速率明显大于静止条件下速率; 但随着电解时间的增长, 超声作用对 FeO_4^{2-} 表观生成速率的影响减小。

通过对超声条件下 FeO_4^{2-} 分解反应速率的研究可知, 在不同的电解阶段超声作用对 FeO_4^{2-} 表观生成速率的影响不同, 主要是由于 FeO_4^{2-} 的分解速率不同所致。在铁电化学氧化制备 FeO_4^{2-} 过程中, 同时存在铁电化学氧化生成 FeO_4^{2-} 的反应及已生成的 FeO_4^{2-} 的分解反应, FeO_4^{2-} 的表观生成速率取决于这两个反应。在电解初期, 体系中所生成的 FeO_4^{2-} 浓度较低, FeO_4^{2-} 的分解对 FeO_4^{2-} 的表观生成速率影响小, 由于超声对电解生成 FeO_4^{2-} 过程有明显的强化作用, 致使电解初期 FeO_4^{2-} 的表观生成速率明显增大。随着电解时间的增长, 体系中 FeO_4^{2-} 浓度增大, 超声在提高电解生成 FeO_4^{2-} 过程速率的同时, 体系中 FeO_4^{2-} 的分解速率也在增大, 因此表现为电解后期超声对表观生成速率的影响减小。

3 结 论

(1) FeO_4^{2-} 在 7.0、10.0、14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中的分解反应均符合一级反应动力学规律。在相同 NaOH 浓度和反应温度下, 在超声作用下 FeO_4^{2-} 的分解反应速率高于静止条件下的分解反应速率。

(2) 静止条件下, 在 7.0、10.0、14.0 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中, FeO_4^{2-} 分解反应的活化能分别为 52.4、70.5、91.5 kJ · mol⁻¹; 在超声作用下, 活化能则分别为 49.6、66.6、85.9 kJ · mol⁻¹。NaOH 浓度增加, FeO_4^{2-} 分解反应的活化能增大, 即在较高浓度的 NaOH 溶液中 FeO_4^{2-} 分解速率减慢, 即 FeO_4^{2-} 稳定性提高。

(3) 随着体系温度的升高, 超声作用对分解反应速率的影响减小。

References

- [1] Sharma V K. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*, 2002, **6**: 143-156
- [2] Bouzek K, Rousar I. Influence of anode material on current yields during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution (I): Current efficient during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, **26**: 919
- [3] Xu Wenlin (许文林), Xu Xiaochuan (徐小川), et al. The effect of ultrasound on the preparation rate of sodium ferrate by electrolysis methods. *Journal of Yangzhou University: Natural Science Edition* (扬州大学学报: 自然科学版), 2004, **7** (2): 16-21
- [4] Rush J D, Zhao Zhongwei, Bielski Benon H. Reaction of ferrate(VI)/ferrate(V) with hydrogen peroxide and superoxide anion—a stopped-flow and premix pulse radiolysis study. *Free Radical Res.*, 1996, **24** (3): 187-198
- [5] John F, Anna E H. The kinetics and mechanism of the oxidation of selno-DL-mathionine by potassium ferrate. *Transition Met. Chem.*, 1998, **23**: 755-762
- [6] Ma Jun, Liu Wei. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation. *Water Research*, 2002, **36**: 871-878
- [7] Yang Changchun (杨长春), Shi Qiuzhi (石秋芝), Hou Hongying (侯宏英). Preliminary study on the super-iron battery. *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术), 2002, **26** (4): 293-297
- [8] Bouzek K, Rousar I. Influence of anode material on current yields during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution (II): Current efficiency during anodic dissolution of white cast iron in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, **26**: 925-931
- [9] Mathieu de Koninck, Daniel Belanger. The electrochemical generation of ferrate at pressed iron power electrode: comparison with a foil electrode. *Electro. Acta*, 2003, **48**: 1435-1442
- [10] Jia Handong (贾汉东), Ma Ning (马宁), Sun Hongbin (孙红宾). Study on the stability of aqueous ferrate(VI) solution. *Journal of Zhengzhou University* (郑州大学学报), 1999, **31** (1): 66-69
- [11] Xu Wenlin (许文林), Fu Xianglin (傅相林), et al. The effect of ultrasound on the reaction rate for the electrochemical reduction of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. *Journal of Yangzhou University: Natural Science Edition* (扬州大学学报: 自然科学版), 2003, **6** (2): 21-24
- [12] Liu Yongchun (刘永春), Hu Hongkun (胡弘鲲), et al. Determination of sodium ferrate by spectrophotometry. *Journal of Jiamusi University: Natural Science Edition* (佳木斯大学学报: 自然科学版), 2001, **19** (1): 107-108