



高铁酸钠的电化学合成及铁阳极钝化机理研究

杨 雪,曾亚南,李俊国,刘 宝

(华北理工大学冶金与能源学院,河北唐山 063210)

[摘要] 以铁片为阳极、金属钛板为阴极,采用电化学氧化法合成高铁酸钠,研究了 NaOH 电解液浓度、制备温度和电流密度对高铁酸钠生成的影响及机理,并探讨了高铁酸钠制备过程中铁阳极钝化的机理。结果表明,提高 NaOH 浓度和制备温度不仅有利于高铁酸钠的生成,同时也有利于提高电流效率;提高电流密度虽会增加高铁酸钠的生成量,但也会显著降低电流效率。综合考虑电流效率和制备成本,高铁酸钠的最佳制备条件为:NaOH 浓度为 14 mol/L、温度为 45 °C、电流密度为 5 mA/cm²。在最佳制备参数下电解后,利用 FESEM-EDS 和 XPS 分析了铁电极的表面性质,长时间电解后的铁阳极表面生成了铁氧化物,且钝化后的铁阳极表面存在 Fe²⁺和 Fe³⁺。电化学氧化合成高铁酸钠过程中,铁阳极钝化生成 Fe₃O₄是阳极失效的主要原因。

[关键词] 电化学合成;高铁酸钠;阳极;钝化

[中图分类号] TQ035;O614.81 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0125-07

Electrochemical synthesis of sodium ferrate(VI) and passivation mechanism of the ferrous anode

YANG Xue, ZENG Ya'nan, LI Junguo, LIU Bao

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Sodium ferrate(VI) was synthesized using electrochemical oxidation with ferrous plate as anode and metal titanium plate as cathode. The influence of NaOH concentration, preparation temperature and current density on the generation of sodium ferrate(VI) was explored. The passivation mechanism of the ferrous anode was also investigated. The obtained results indicated that increasing NaOH concentration and preparation temperature not only beneficial to the generation of sodium ferrate(VI), but also beneficial to improve the current efficiency. Although enhancing current density improved the generated concentration of sodium ferrate(VI), the current efficiency significantly reduced. Considering the current efficiency and production costs, NaOH concentration of 14 mol/L, preparation temperature of 45 °C, current density of 5 mA/cm² was regard as the best parameter for the synthesis of sodium ferrate(VI). Under the optimum preparation parameters, the surface properties of ferrous electrode were analyzed by FESEM-EDS and XPS. The results showed that iron oxides were formed on the surface of the ferrous anode after passivation, and Fe²⁺ and Fe³⁺ existed on the surface of the ferrous anode after passivation. The generation of Fe₃O₄ during the electrochemical oxidation process was the main reason for the passivation of ferrous anode.

Key words: electrochemical synthesis; sodium ferrate(VI); anode; passivation

随着社会的发展和科技的进步,水质安全问题正受到广泛关注。生活废水和工业废水若未经处理直接排放到自然水体中,将会对水生态环境造成严重威胁。高铁酸盐(VI, FeO₄²⁻)是一种多功能净水剂,可以起到氧化、混凝和消毒的作用^[1-3]。在酸性和碱性条件下,高铁酸盐的氧化还原电位分别可

达+2.2 V和+0.72 V,高于常用的Cl₂、ClO₂、O₃、KMnO₄等净水剂^[4]。与含氯净水剂相比,高铁酸盐净水剂不会产生氯代烷烃、氯酚等有害物质,安全性更高^[5]。此外,采用高铁酸盐处理废水时,高铁酸盐还原生成的氢氧化铁可用作混凝剂,进一步实现水体颗粒物和胶体污染物的去除^[6-7]。基于高铁酸盐在

水处理方面的优异特性,高铁酸盐的合成及其在废水处理中的应用引起了越来越多的关注。

高铁酸盐的制备方法主要有干式氧化法、湿式氧化法和电化学氧化法^[8]。干式氧化法制备高铁酸盐需要高温和强碱性条件,存在反应不易控制、安全性差和设备要求高等问题。湿式氧化法在强碱性条件下利用次氯酸盐或臭氧氧化 Fe(Ⅲ)制备高铁酸盐,与干式氧化法相比,反应条件要求相对较低,且制得的产物纯度有所提升;然而湿式氧化法制备高铁酸盐也存在反应产物纯度低、操作复杂、设备腐蚀严重和对环境污染大等问题^[9]。电化学氧化法制备高铁酸盐具有工艺简单、产品纯度高、成本低和环境友好等优点,受到科研工作者的广泛关注^[10]。孙旭辉等^[11]利用电化学氧化法实现了高铁酸钠的制备,该方法具有高效、低能和合成快速的特点。夏庆余等^[12]以灰铸铁为阳极,采用电化学氧化法制备高铁酸盐,经 150 min 电解后即可获得较高浓度的高铁酸盐。

电化学反应较为复杂,阳极种类及表面性质、电流密度、电解液浓度、电解温度等均会对高铁酸盐的生成产生影响^[13]。此外,以铁电极为阳极,在采用电化学氧化法制备高铁酸盐的过程中,电解时间较长会导致铁阳极表面钝化,降低高铁酸盐的生成量及电流效率^[14]。铁阳极表面钝化限制了高铁酸盐的长时间连续制备,但现有报道对铁阳极钝化现象的研究较少,相关钝化机理尚未明晰。

本研究以铁电极为阳极、金属钛板为阴极,在阳离子交换膜电解槽中进行了高铁酸钠的制备。探讨了电解液浓度、制备温度、电流密度对高铁酸钠生成的影响机理,获得了阳离子交换膜电解槽制备高铁酸钠的最优参数。在此基础上,研究了高铁酸钠制备过程中铁阳极的钝化机理,为实现高铁酸钠的高效、连续制备奠定了理论与实验基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

NaOH(质量分数≥96%,不同)、硫酸铁铵(≥99%)、盐酸羟胺(≥99%)、醋酸钠(≥99%)、醋酸(36%,AR)、次氯酸钠(AR)、1,10-菲啰啉(≥99%),均购自阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇(≥99.5%)购自天津永大化学试剂有限公司;高纯铁片(≥99.99%)购自清河腾丰金属材料有限公司。

1.2 实验方法

采用电化学氧化法制备高铁酸钠,电解装置见图 1。

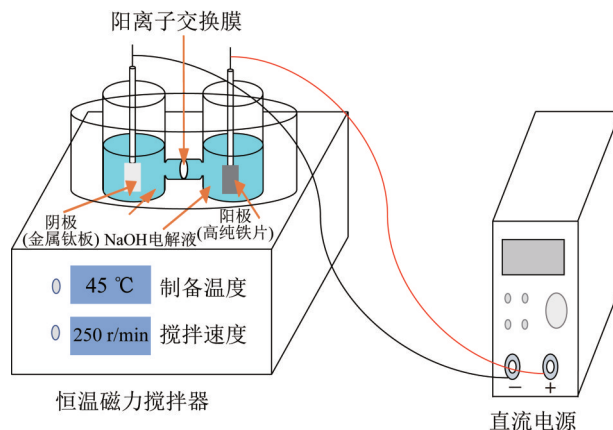


图 1 电化学合成高铁酸钠实验装置

Fig. 1 The experimental setup used for synthesizing sodium ferrate(Ⅵ)

如图 1 所示,实验装置主要包括隔膜式 H 型电解槽、阳极、阴极、阳离子交换膜、恒温磁力搅拌器和直流电源。阳极为高纯铁片,阴极为金属钛片,尺寸均为 10 mm×10 mm×1 mm。采用阳离子交换膜将 H 型电解槽的阴极室和阳极室隔开,并向电解槽中注入 NaOH 溶液作为电解液。使用铜导线将阴、阳极分别连接在直流电源的负极和正极。电解后即可在阳极室获得高铁酸钠溶液。

1.3 分析方法

采用直接分光光度法^[15]测定高铁酸钠溶液的浓度,并基于法拉第定律计算了制备高铁酸钠的电流效率,公式见式(1)。

$$\eta = \frac{ZFVC}{jSt} \quad (1)$$

式中: η ——电流效率,%;

Z ——转移的电子数;

F ——法拉第常数,96 500 C/mol;

V ——高铁酸钠溶液的体积,mL;

C ——高铁酸钠溶液的浓度,mol/L;

j ——电流密度,mA/cm²;

S ——电极的有效面积,cm²;

t ——电解时间,s。

采用三电极体系研究了高铁酸钠制备过程中阳极的电化学行为。工作电极为高纯铁片,尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm;对电极为铂片,尺寸为 10 mm×10 mm×

0.1 mm;参比电极为 Hg/HgO 电极。将工作电极、对电极和参比电极分别插入隔膜式三电极电化学分析池中,注入 NaOH 溶液,采用 CHI660E 型电化学工作站对工作电极进行循环伏安(CV)测试,扫描范围为-1.3~0.7 V,扫描速率为 10 mV/s。

对钝化后铁阳极的物相组成进行分析。FESEM-EDS 分析采用 SU8020 型高分辨场发射扫描电镜,XPS 分析采用 Thermo Escalab 250Xi 光电子能谱仪。

2 结果与讨论

2.1 铁阳极循环伏安分析

图2为高铁酸钠制备时铁阳极的循环伏安曲线。

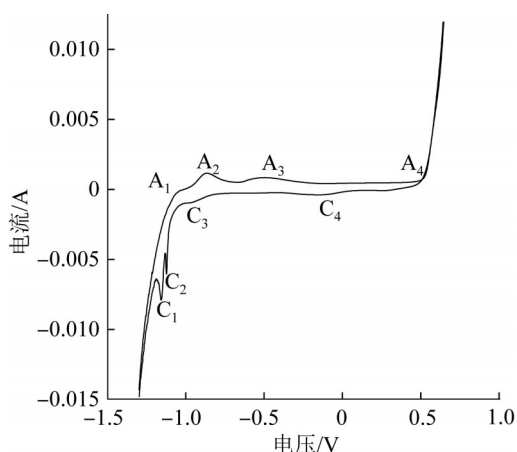


图2 铁阳极循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry curve of ferrous anode

由图2可以看出,正向扫描时,在 CV 曲线的-1.05 V(A₁)、-0.9 V(A₂)、-0.5 V(A₃)和0.55 V(A₄)处可观察到4个氧化峰,分别对应 Fe(0)→Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅱ)→Fe(Ⅲ,Ⅱ)/Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)→Fe(V)和 Fe(V)→Fe(VI)的氧化反应^[16-17];当电位高于0.55 V时,随着电位的进一步升高,阳极电流表现出急剧增加的趋势,说明高电位会加快 Fe(VI)的生成速率。负向扫描时,CV 曲线上可观察到 C₄、C₃、C₂、C₁共4个还原峰,分别对应 Fe(VI)→Fe(Ⅲ)、Fe(Ⅲ)→Fe(0)、Fe(Ⅲ,Ⅱ)→Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅱ)→Fe(0)的还原反应^[18-19]。

2.2 NaOH 浓度对高铁酸钠生成的影响

在制备温度为 25 ℃、电流密度为 5 mA/cm²的条件下,设定 NaOH 浓度分别为 6、10、12、14、16 mol/L,探析 NaOH 浓度对高铁酸钠生成量以及电流效率的影响,结果见图3。

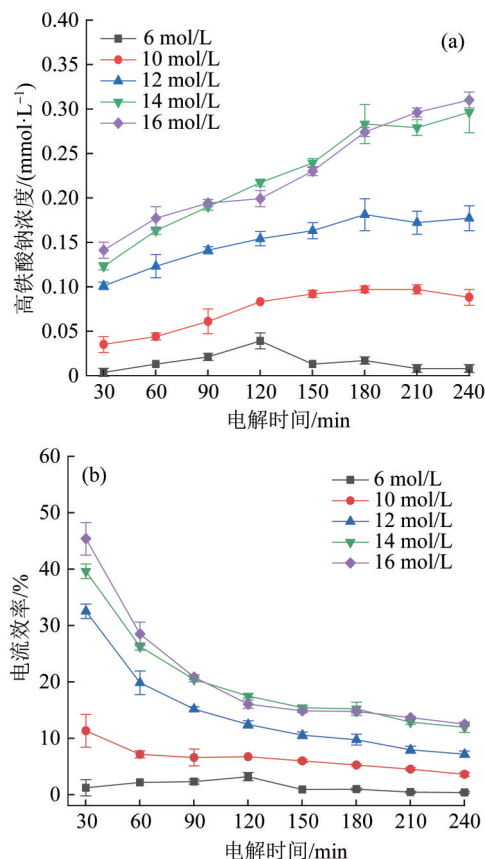


图3 NaOH 浓度对高铁酸钠生成量(a)及电流效率(b)的影响

Fig. 3 Influence of NaOH concentration on Na₂FeO₄ generation concentration(a) and current efficiency(b)

由图3可知,当 NaOH 浓度由 6 mol/L 提高至 14 mol/L、铁阳极电解 240 min 时,高铁酸钠的浓度从 0.008 mmol/L 提高到 0.296 mmol/L,电流效率从 0.32% 提升至 11.90%,高铁酸钠的生成量提高了 36 倍,电流效率增加了 11.58%。由此可知,NaOH 浓度对高铁酸钠的生成有重要影响。然而,当进一步将 NaOH 浓度由 14 mol/L 提高至 16 mol/L 时,高铁酸钠生成量以及电流效率并未发生显著变化。基于此,综合考虑电流效率和生产成本,14 mol/L 是电化学生成高铁酸盐的最佳 NaOH 浓度。

为探析 NaOH 浓度对高铁酸钠生成的影响机理,在不同 NaOH 浓度条件下对铁阳极进行了循环伏安分析,结果见图4。

由图4可知,随着 NaOH 浓度的升高,CV 曲线上 Fe(VI)的生成峰向低电位区域移动。此外,同电位条件下,高浓度 NaOH 对应的阳极电流值也要高于低浓度 NaOH。因此,提高 NaOH 浓度既有利于高铁酸钠生成的热力学,也有利于其动力学。K. BOUZÉK 等^[20]的

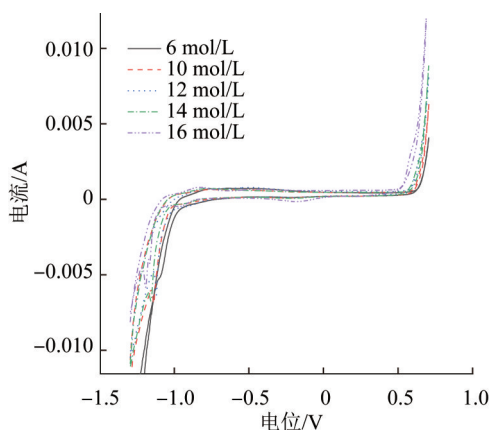


图4 不同NaOH浓度下铁阳极的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of ferrous anode under different NaOH concentration

研究也表明,NaOH浓度对高铁酸钠的合成速率有显著影响,高浓度NaOH更有利于高铁酸钠的合成。当NaOH浓度 $>14\text{ mol/L}$ 时,浓度的进一步提高对高铁酸钠生成的影响较小,这可能归因于2点:(1)碱度过高降低了高铁酸钠的溶解度,氧化生成的高铁酸根吸附在铁阳极表面,阻碍了反应进一步进行;(2)碱度过高导致电解液黏度过大,电解过程中生成的气体不易排出,电解液的电导率降低,不利于电流效率的提高。

2.3 制备温度对高铁酸钠生成的影响

在NaOH浓度为 14 mol/L 、电流密度为 5 mA/cm^2 的条件下,设定制备温度分别为 25°C 、 35°C 、 45°C 、 55°C ,研究制备温度对高铁酸钠生成量以及电流效率的影响,结果见图5。

由图5可知,当制备温度由 25°C 提高至 55°C 、铁阳极电解 240 min 时,高铁酸钠的生成浓度从 0.296 mmol/L 提高到 0.341 mmol/L ,电流效率从 11.90% 提升至 13.71% ,高铁酸钠的生成浓度增加了 0.045 mmol/L ,电流效率增加了 1.81% 。由此可知,随着温度的升高,高铁酸钠的生成量和电流效率均略有升高,但提升并不显著。当制备温度由 45°C 升高到 55°C 时,高铁酸钠合成的电流效率几乎没有发生变化。基于此, 45°C 是电化学合成高铁酸钠的最佳制备温度。

为探析制备温度对高铁酸钠生成的影响机理,在不同温度条件下对铁阳极进行了循环伏安分析,结果见图6。

由图6可知,随着温度的升高,CV曲线上 Fe(VI) 的生成峰向低电位方向移动;同电位条件下,较高温度

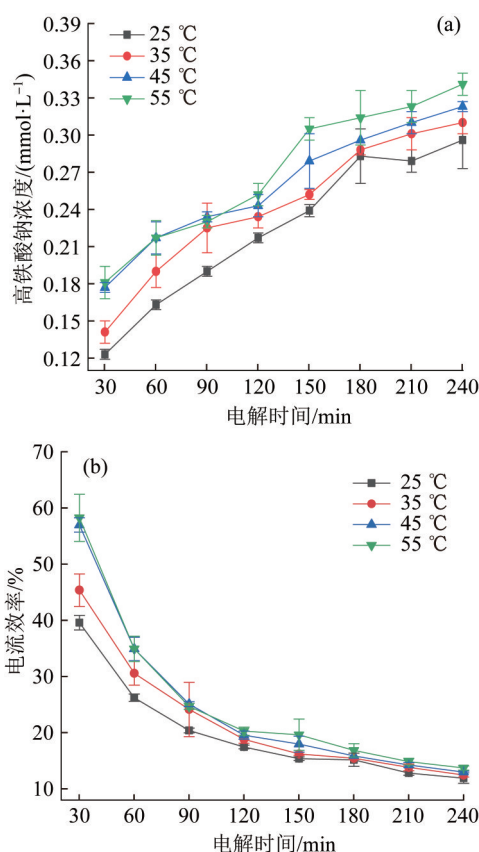


图5 制备温度对高铁酸钠生成量(a)及电流效率(b)的影响

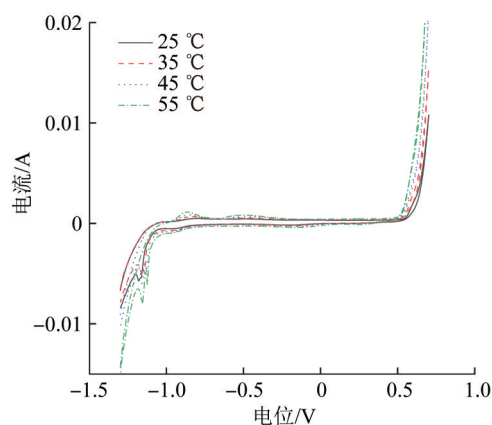
Fig. 5 Influence of preparation temperature on Na_2FeO_4 generation concentration (a) and current efficiency (b)

图6 不同制备温度下铁阳极的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of ferrous anode under different preparation temperature

对应的阳极电流也要高于低温时的电流。由此可知,温度升高有利于电化学合成高铁酸钠。S. BARISCI等^[21]采用铁阳极合成高铁酸盐,制备温度为 65°C 时高铁酸盐的产率最高,而 20°C 时产率最低。温度对高铁酸盐生成的影响主要可归因于温度升高使电解液中 OH^- 活

性增大,降低了阳极表面的钝化速率,提高了高铁酸盐的生成量和电流效率^[22]。

2.4 电流密度对高铁酸钠生成的影响

在NaOH浓度为14 mol/L、制备温度为45℃条件下,设定电流密度分别为3、5、10、15、30 mA/cm²,研究电流密度对高铁酸钠生成量以及电流效率的影响,结果见图7。

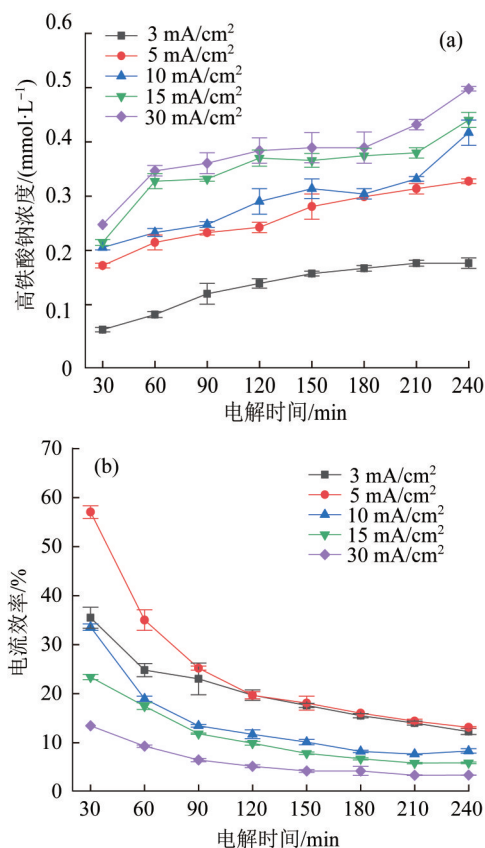


图7 电流密度对高铁酸钠生成量(a)及电流效率(b)的影响

Fig. 7 Influence of current density on Na₂FeO₄ generation concentration (a) and current efficiency (b)

由图7可知,当电流密度由3 mA/cm²提高至30 mA/cm²、铁阳极电解240 min时,高铁酸钠的生成浓度从0.181 mmol/L提高到0.483 mmol/L,而电流效率则表现出先增大后降低的趋势;当电流密度为5 mA/cm²时,高铁酸钠的生成浓度高于电流密度为3 mA/cm²时的浓度,电流效率也略有提高。这可以归因于电流密度较小时,阳极氧化速率较低,不利于高铁酸钠的生成,电流效率相对较低;而随着电流密度的不断升高,析氧副反应加剧,加速了阳极表面的钝化,导致电流效率降低^[23]。基于此,电化学合成高铁酸钠的最佳电流密度为5 mA/cm²。

2.5 铁阳极的钝化机理

在获得电化学合成高铁酸钠最优参数的基础上,探析了电解合成过程中铁阳极的钝化机理,结果见图8。

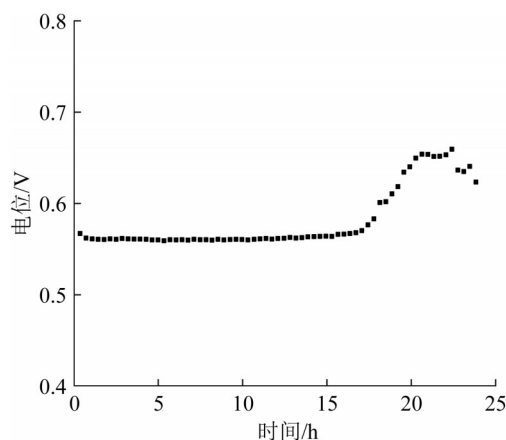


图8 电化学合成高铁酸钠恒流实验

Fig. 8 Constant current experiment of electrochemical synthesis of Na₂FeO₄

由图8可知,在0~17 h的电解时间内,阳极电位较为平稳。当电解时间>17 h时,阳极电位开始急剧上升,此时铁阳极表面开始出现钝化现象,阳极电导率降低,阻止了高铁酸根的生成。

为探析铁阳极的钝化机理,对电解前和钝化后(24 h)的铁阳极分别进行了FESEM-EDS分析,结果见图9。

由图9(a)可知,电解前铁阳极表面较为平整,存在少量裂痕;EDS分析结果表明,电解前铁阳极的成分主要为Fe,氧含量较低,仅为1.54%(摩尔分数)。而由图9(b)可知,在电解制备高铁酸钠的过程中,铁阳极的溶解在阳极表面产生较多裂痕,析氧副反应生成的氧气不仅会与表面的铁发生氧化反应,还会通过裂痕与阳极内部的铁发生氧化反应,导致阳极钝化;EDS分析结果表明,电解后铁阳极表面氧元素含量较高,证实了铁阳极发生了钝化,并生成了铁氧化物,且钝化后铁阳极表面的 $n(\text{Fe}):n(\text{O})$ 接近3:4,说明生成的铁氧化物可能为Fe₃O₄。

采用XPS分析钝化后铁阳极表面Fe的价态组成,进一步确定铁阳极钝化生成的氧化物种类,结果见图10。

从XPS全谱[图10(a)]可以观察到钝化后铁阳极表面存在Na、Fe、O和C元素,其中C元素为碳污染峰,Na元素可归因于电解过程中黏附在铁阳极表面的

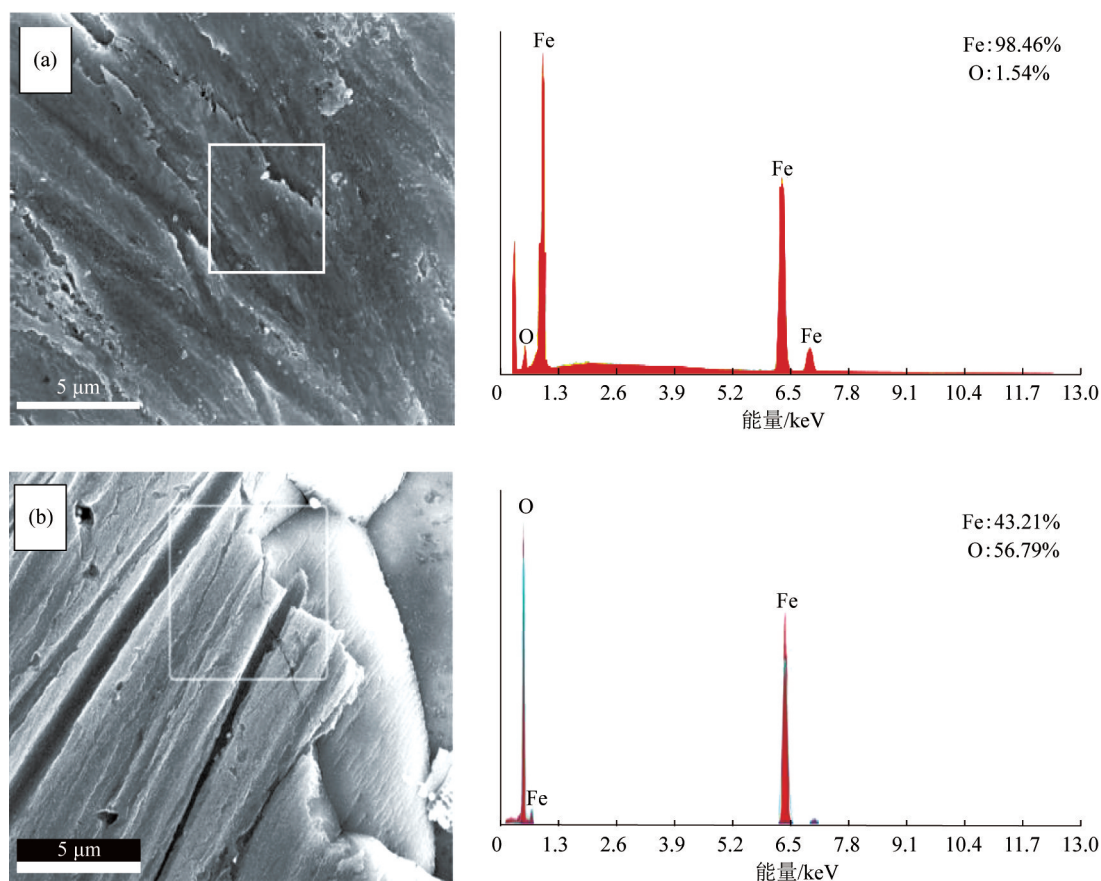


图9 电解前(a)和钝化后(b)铁阳极形貌及微区元素组成

Fig. 9 FESEM-EDS analysis of fresh ferrous anode (a) and the passivated ferrous anode (b)

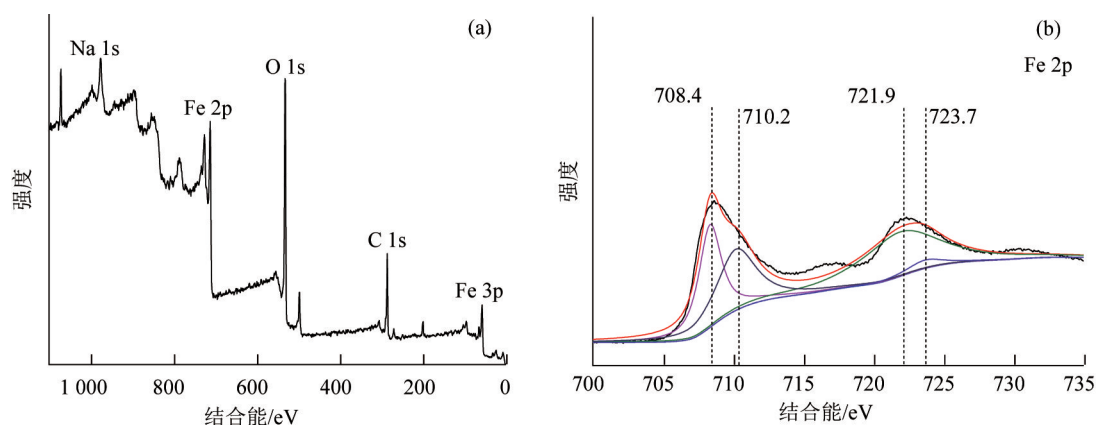


图10 钝化后铁阳极XPS分析

Fig. 10 XPS spectra of the passivated ferrous anode

NaOH。为确定铁阳极表面Fe元素的价态组成,对Fe 2p的能谱区域进行了分析[图10(b)],708.4 eV和721.9 eV处的Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}特征峰证明了铁阳极表面存在Fe²⁺,而710.2 eV和723.7 eV处的Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}特征峰证明了铁阳极表面存在Fe³⁺。参考M. C. BIESINGER等^[24]的研究可知,XPS分析检测到的Fe²⁺

和Fe³⁺均存在于Fe₃O₄中。因此,XPS分析结果有效证明了电化学合成高铁酸钠过程中,铁阳极被氧化生成Fe₃O₄是阳极钝化的主要原因。

综上,以铁电极为阳极、NaOH为电解液,采用电化学氧化法制备高铁酸钠过程中,铁阳极钝化生成Fe₃O₄是导致高铁酸钠生产连续性差的主要原因。

基于此,为提升高铁酸钠生产的连续性,可从两方面进行改进:(1)对铁阳极进行改性处理,如控制铁阳极中的碳含量或掺入其他元素,提升铁阳极的抗氧化性;(2)对电解液进行改性处理,如向电解液中掺入NaCl等改性剂,抑制高铁酸钠制备过程中析氧副反应的发生^[14]。

3 结论

本研究采用电化学氧化法合成了高铁酸钠,研究了NaOH电解液浓度、制备温度和电流密度对高铁酸钠生成的影响,探析了高铁酸钠制备过程中铁阳极的钝化机理。

(1)提高NaOH浓度和制备温度均有利于高铁酸钠的生成,同时也有利于提高电流效率;提高电流密度虽会增加高铁酸钠的生成量,但也会显著降低电流效率。

(2)从电流效率和生产成本两方面考虑,NaOH浓度为14 mol/L、制备温度为45℃、电流密度为5 mA/cm²是电化学合成高铁酸钠的最佳条件。

(3)电化学氧化合成高铁酸钠过程中,铁阳极钝化生成Fe₃O₄是其失效的主要原因。

参考文献

- [1] LI Cong, LUO Feng, DONG Feilong, et al. Chlorine decay and trihalomethane formation following ferrate(VI) preoxidation and chlorination of drinking water[J]. Chemosphere, 2017, 187: 413-420.
- [2] DENG Yang, LIANG Yongmei, et al. Ferrate(VI) decomposition in water in the absence and presence of natural organic matter(NOM)[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2335-2342.
- [3] GHOSH M, MANOLI K, RENAUD J B, et al. Rapid removal of ace-sulfame potassium by acid-activated ferrate(VI) under mild alkaline conditions[J]. Chemosphere, 2019, 230: 416-423.
- [4] 韩洪晶, 杨元林. 绿色高效新型水处理剂高铁酸盐的性质及应用进展[J]. 化学工程师, 2016, 30(5): 46-49.
HAN Hongjing, YANG Yuanlin. Properties and development of a new environment and high efficient water treatment chemical-ferrate[J]. Chemical Engineer, 2016, 30(5): 46-49.
- [5] 孙旭辉, 李迎, 常星岚, 等. 低强度交变磁场对盐水中紫铜的缓蚀作用[J]. 东北电力大学学报, 2015, 35(5): 27-32.
SUN Xuhui, LI Ying, CHANG Xinglan, et al. The Effects of low-intensity alternating magnetic field on corrosion inhibition of copper in NaCl solution[J]. Journal of Northeast Dianli University, 2015, 35(5): 27-32.
- [6] PRUCEK R, TUCEK J, KOLARIK J, et al. Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: Mechanistic delineation of en-

- hanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4): 2319-2327.
- [7] JIANG Jiaqian, 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.
 - [8] SHARMA V K, ZBORIL R, VARMA R S. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies[J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(2): 182-191.
 - [9] 韩琦, 董文艺. 新型高效水处理剂高铁酸钾的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(S2): 200-205.
HAN Qi, DONG Wenyi. Progress in development of potassium ferrate as new, highly efficient water treatment agent[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(S2): 200-205.
 - [10] JIANG Jiaqian, DURAI H B P, WINZENBACHER R, et al. Drinking water treatment by in situ generated ferrate(VI)[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(3): 731-739.
 - [11] 孙旭辉, 李强, 李秀萍. 电化学法制备高铁酸盐条件优化的研究[J]. 东北电力大学学报, 2017, 37(2): 52-58.
SUN Xuhui, LI Qiang, LI Xiuping. Optimization on the process of electrochemical ferrate(VI) synthesis[J]. Journal of Northeast Dianli University, 2017, 37(2): 52-58.
 - [12] 夏庆余, 王丽琼, 陈力勤, 等. 电解制备高铁酸盐及其处理苯胺废水的研究[J]. 化工环保, 2005(2): 88-92.
XIA Qingyu, WANG Liqiong, CHEN Liqin, et al. Study on preparation of ferrate by electrolysis and its application in aniline wastewater treatment[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2005(2): 88-92.
 - [13] MÁCOVÁ Z, BOUZEK K, HÍVEŠ J, et al. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI)[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(10): 2673-2683.
 - [14] 何伟春, 赵红雨, 左宏森, 等. 铁阳极钝化对高铁酸盐电化合成工艺的影响[J]. 无机盐工业, 2008(3): 26-29.
HE Weichun, ZHAO Hongyu, ZUO Hongsen, et al. Effect of iron anode passivation on the electrosynthesis technique of ferrate(VI)[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008(3): 26-29.
 - [15] 张煜, 李明玉, 李善得, 等. 直接分光光度法测定高铁酸盐的含量[J]. 无机盐工业, 2011, 43(2): 59-62.
ZHANG Yu, LI Mingyu, LI Shande, et al. Determination of ferrate content by direct spectrophotometry [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(2): 59-62.
 - [16] BOUZEK K, ROUSAR I. Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution. Part III: Current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(6): 679-684.
 - [17] WIECKOWSKI A, GHALI E. On the interpretation of cyclic voltammograms of iron electrode in alkaline solution at elevated temperatures[J]. Electrochimica Acta, 1985, 30(11): 1423-1431.

(下转第138页)