

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01G 49/00

C02F 1/52



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410021852.5

[43] 公开日 2005年1月5日

[11] 公开号 CN 1559917A

[22] 申请日 2004.2.15

[21] 申请号 200410021852.5

[71] 申请人 云南大学

地址 650091 云南省昆明市五华区翠湖北路2号

[72] 发明人 王家强 方华 李应 杨生平

[74] 专利代理机构 昆明正原专利代理有限责任公司

代理人 陈左

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称 一种高铁酸盐的合成方法以及其用作藻类脱水剂的应用

[57] 摘要

一种高铁酸盐的合成方法以及其用作藻类脱水剂的应用，是在混合器中将铁盐和过氧化物或超氧化物混合均匀，装入反应釜置于谐振腔内，用红外温度计测量温度，调节微波源阳极电流及腔体短路活塞控制谐振腔内场强，维持反应温度焙烧反应混合物，真空冷却得到高铁酸盐的粗产品，该合成方法开发容易、方便、安全，将高铁酸盐以最终产品或以碱性溶液形式或以粗产品或生产过程中产生的含有高铁酸盐的溶液形式加入藻类将其氧化絮凝，实现脱水以及渣与水的有效分离。

ISSN 1008-4274

1. 一种高铁酸盐的合成方法，合成步骤如下：
 - a. 在混合器中将铁盐与过氧化物或超氧化物按质量比= (0.5~2.0): (1.5~6.0) 混合均匀；
 - b. 混合物装入反应釜并置于谐振腔内，在微波输出功率不低于 50W 微波辐射下，维持反应温度焙烧反应混合物，用过氧化物或超氧化物将铁盐氧化为高铁酸盐，混合物反应温度为 $300 \pm 50 \sim 1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$ ，焙烧时间为 2min~15h；
 - c. 真空冷却得到高铁酸盐的粗产品；
 - d. 按粗产品 (g): 6M 氢氧化钾水溶液 (ml): 饱和的氢氧化钾水溶液 (ml) = (2.0~8.0): (20~60): (20~60)，用 6M 氢氧化钾水溶液洗涤粗产品；洗液过滤加入到冰浴中的饱和氢氧化钾溶液中；维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体物和滤液；用 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗固体物；洗液过滤加入到冰浴中的饱和氢氧化钾水溶液中；维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体高铁酸钾和滤液；
 - e. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾的提纯品，然后真空保存。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：铁盐与过氧化物或超氧化物以固态混合。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：过氧化物为过氧化钠或过氧化钾或过一硫酸氢钾；超氧化物为超氧化钾。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：铁盐为含有+2 和+3 价氧化态的铁原子的化合物；高铁酸盐是铁原子为+4 价以上氧化态存在的铁酸盐。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：微波源功率连续可调。
6. 一种将高铁酸盐用作藻类脱水剂的应用，其特征在于：高铁酸盐以最终产品形式或以合成过程中产生的含有高铁酸盐的溶液形式或以粗产品形式加入藻类将其氧化絮凝，高铁酸盐用量为 10~5000ppm，中等程度搅拌 2~15min，搅拌后静置 5~30min，过滤。

一种高铁酸盐的合成方法以及其用作藻类脱水剂的应用

所属技术领域：

本发明涉及一种合成高铁酸盐的新方法以及将其用作藻类脱水剂的应用。

背景技术：高铁酸根 (FeO_4^{2-}) 具有空间四面体结构，其在酸碱介质中的氧化还原电位分别为 2.20V 和 0.72V (R. H. Wood, J. Am. Chem. Soc., Vol. 80, p. 2038-2041 (1957))。在水中其四个氧原子等价，且慢慢地与水分子中的氧原子进行交换 (J. Gump, W. Wagner, and E. Hart, Anal. Chem., Vol. 24., p.1497-1498 (1952))。

由于高铁酸盐是一种比高锰酸钾、臭氧和氯气的氧化能力还强的强氧化剂，在整个 pH 范围内都具有氧化性，能与许多无机和有机还原剂反应，而且高铁酸根 (FeO_4^{2-}) 反应还原生成的 Fe^{3+} 能产生聚合絮凝作用，因此高铁酸盐在有机合成和水处理方面具有美好的应用前景。由于高铁酸根在所有氧化反应中，最终产物是无毒性的 Fe^{3+} ，因而具有环境友好氧化剂的特征。

高铁酸盐早在 1720 年被德国化学和物理学家 Geor Stahl 首次发现，其实验室合成始于 1897 年。自发现以来一直有人从实验室植被及其工业化生产研究，但至今仍未形成大家认可的成熟工艺，这主要是因为高铁酸盐的制备方法比较复杂，操作条件比较苛刻，产品回收率偏低、稳定性差，终未实现大规模的工业化生产，这也严重限制了它的应用。

目前公知的三种合成高铁酸盐的方法是：次氯酸盐氧化法、电解法和熔融法。

次氯酸盐氧化法于 1950 年由 Hrostowski 和 Scott 提出，产品纯度可达 96.9%，但产率极低，不超过 10~15%。Thomposn 等人对上述方法从制备和纯化两个过程进行了改进，产率可提高到 44~76% (Thomposn G. W., Ockerman L.T., and Schreyer J.M., J. Am. Chem. Soc., Vol. 73., p.1379-1381 (1951))。目前，国内外关于高铁酸盐的制备的报道大多以 Thomposn 等提出的制备方法为基础，针对某些环节的具体问题提出了一些改进，但该法还是难以实现大规模工业化。

电解法制备高铁酸盐是通过电解以铁为阳极的碱性氢氧化物溶液来实现的。该法操作简单，原材料消耗少，但耗电高，副产品较多，纯化过程复杂，效率低。

熔融法采用过氧化物高温氧化铁的氧化物制备高铁酸盐。由于该法容易引起爆炸，操作条件苛刻，比较危险，难于实现工业化生产，故目前很少采用。

另外，本发明还涉及将高铁酸盐用作藻类脱水剂的应用。

藻类是分布最广，也是最能吃苦耐劳的生物之一，不论是地球的两极，接近沸腾的温泉，或是在比海水咸上十倍的盐水湖中，它都能够生长。即使在沙漠中，它也能够生存下去。在湖泊和河流里，藻类依赖污物孳生繁衍。随着社会、经济的飞速发展，人类对水源环境的污染和破坏也日益严重，水体中氮、磷含量的增多引起水源水体富营养化，从而导致藻类的大量繁殖。

国内大部分自来水厂多采用地面水源，分别取自江河、湖泊和水库。随着富营养化水域面积的扩大和程度的加重，藻类已日益成为以地表缓流水域，如湖泊为水源的自来水厂深为头疼的问题。自来水厂的气浮藻渣是在气浮除藻工艺过程中产生的残渣，它与水形成一种胶体状的粘稠物，漂浮在水上构成工业废渣。

长期的研究表明，藻渣较难处理，原因有两点：(1) 湿藻渣的含水率约为 97%，藻渣与水形成一个比较稳定的体系，难以分离。(2) 藻渣的量很大，难以找到合理的处理途径。

有些水厂将其随便弃置在厂外，臭味很大，影响环境卫生；有些水厂则干脆将其回流入湖泊，但这样做的后果是形成了一个藻类循环，增加了湖泊的含藻量，并且可能使藻类产生一定的耐药性，增加了今后藻类处理的难度。

在应用中发现，藻渣用板框滤机脱水效果较好。脱水前要投药处理，一般药剂用石灰加三氯化铁或石灰加聚铝，相对而言，后者脱水后的滤饼含水率较低，约为 78%。藻渣的最终出路一般是制沼气、制砖或制肥。但目前三种做法都有一定的问题。

直接处理方面：用板框滤机脱藻渣水效果虽然较好，但脱水前要投药处理，而且脱水率低，仅有 22%左右。另外，所用药剂一般为石灰加三氯化铁或石灰加聚铝，而含氯物的加入在水中容易产生卤代烃等致癌副产物，聚铝絮凝剂的加入将会因为铝离子的残留积累而危害人体健康，从而带来二次污染。

制肥方面：主要是利用水处理的藻渣和城市污水处理厂所产污泥为主要有机肥原料，配以无机化肥制成各种作物专用混配肥，如 CN 1 155 529A, CN 1 158 328A, CN 1 097 409A 等提出的方法，由于所用藻渣的含水率为 5~30%，通常采用干燥法，这样既造成水的浪费，又污染环境。

由于自来水厂的藻渣属于不可降解物，有毒有机物如三氯甲烷含量较高，目前的处理方法不能将这一严重危害身体健康的物质处理掉而不造成二次污染。

发明内容：本发明公开了一种合成高铁酸盐的新方法，是在混合器中将铁盐和过氧化

物或超氧化物混合均匀，装入反应釜置于谐振腔内，用红外温度计测量温度，调节微波源阳极电流及腔体短路活塞控制谐振腔内场强，维持反应温度焙烧反应混合物，真空冷却得到高铁酸盐的粗产品，该合成方法开发容易、方便、安全；还可以制备钠盐、钾盐和其它阳离子盐。

本发明还公开了纯化高铁酸盐的方法。

一种高铁酸盐的合成方法，合成步骤如下：

- a. 在混合器中将铁盐与过氧化物或超氧化物按质量比= (0.5~2.0): (1.5~6.0) 混合均匀；
- b. 混合物装入反应釜并置于谐振腔内，在微波输出功率不低于 50W 微波辐射下，维持反应温度焙烧反应混合物，用过氧化物或超氧化物将铁盐氧化为高铁酸盐，混合物反应温度为 $300 \pm 50 \sim 1000 \pm 50^\circ\text{C}$ ，焙烧时间为 2min~15h；
- c. 真空冷却得到高铁酸盐的粗产品；
- d. 按粗产品 (g): 6M 氢氧化钾水溶液 (ml): 饱和的氢氧化钾水溶液 (ml) = (2.0~8.0): (20~60): (20~60)，用 6M 氢氧化钾水溶液洗涤粗产品；洗液过滤加入到冰浴中的饱和氢氧化钾溶液中；维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体物和滤液；用 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗固体物；洗液过滤加入到冰浴中的饱和氢氧化钾水溶液中；维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体高铁酸钾和滤液；
- e. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾的提纯品，然后真空保存。

上述的铁盐与过氧化物或超氧化物以固态混合。

上述的过氧化物为过氧化钠或过氧化钾或过一硫酸氢钾；超氧化物为超氧化钾。

上述的铁盐为含有+2 和+3 价氧化态的铁原子的化合物；高铁酸盐是铁原子为+4 价以上氧化态存在的铁酸盐。

上述的微波源功率连续可调。

本发明的另一个目的在于提供一种环境友好藻类脱水剂，能深度脱出藻渣中的水，并将藻渣中有机物质氧化，而且不会对环境造成二次污染。即将高铁酸盐以最终产品形式或以碱性溶液形式或以粗产品形式或生产过程中产生的含有高铁酸盐的溶液形式加入藻类将其氧化絮凝，实现脱水以及渣与水的有效分离。高铁酸盐用量为 10~5000ppm，中等程度搅拌 2~15min，搅拌后静置 5~30min，过滤。

具体实施方式：本发明通过以下实施例及应用实例进一步说明。

实施例一：

- a. 均匀混合 2.0g 硫酸铁和 10.0g 过一硫酸氢钾；
- b. 装入反应器中置于谐振腔内；
- c. 用红外温度计测量温度，调节微波输出功率为 700W 及腔体短路活塞控制谐振腔内场强，维持反应温度为 $700 \pm 50^\circ\text{C}$ ，焙烧反应混合物 10min；
- d. 真空冷却 c 得到高铁酸盐的粗产品；
- e. 用 25ml 6M 氢氧化钾水溶液洗涤 d 粗产物；
- f. 洗液过滤进入在冰浴中的 25ml 饱和的氢氧化钾溶液；
- g. 维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体物和滤液；
- h. 用 15ml 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗 g 固体物；
- i. 洗液过滤到在冰浴中的 25ml 饱和的氢氧化钾水溶液中；
- j. 重复 g 得到固体高铁酸钾和滤液；
- k. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾，然后真空保存。

实施例二：

- a. 将 3.0g 三氧化二铁和 6.0g 过氧化钠混合均匀；
- b. 装入反应器中置于谐振腔内；
- c. 用红外温度计测量温度，调节微波输出功率为 800W 及腔体短路活塞控制谐振腔内场强，维持反应温度为 $800 \pm 50^\circ\text{C}$ ，焙烧反应混合物 6min；
- d. 真空冷却 c 得到高铁酸盐的粗产品；
- e. 用 50ml 6M 氢氧化钾水溶液洗涤 d 粗产物；
- f. 洗液过滤进入在冰浴中的 50ml 饱和的氢氧化钾溶液；
- g. 维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体物和滤液；
- h. 用 30ml 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗 g 固体物；
- i. 洗液过滤到在冰浴中的 50ml 饱和的氢氧化钾水溶液中；
- j. 重复 g 得到固体高铁酸钾和滤液；
- k. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾，然后真空保存。

实施例三：

- a. 将 3.0g 三氧化二铁和 7.0g 过氧化钾混合均匀；
- b. 装入反应器中置于谐振腔内；
- c. 用红外温度计测量温度，调节微波输出功率为 500W 及腔体短路活塞控制谐振腔内场强，维持反应温度为 $400 \pm 50^\circ\text{C}$ ，焙烧反应混合物 10h；
- d. 真空冷却 c 得到高铁酸盐的粗产品；
- e. 用 50ml 6M 氢氧化钾水溶液洗涤 d 粗产物；
- f. 洗液过滤进入在冰浴中的 50ml 饱和的氢氧化钾溶液；
- g. 维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体物和滤液；
- h. 用 30ml 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗 g 固体物；
- i. 洗液过滤到在冰浴中的 50ml 饱和的氢氧化钾水溶液中；
- j. 重复 g 得到固体高铁酸钾和滤液；
- k. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾，然后真空保存。

实施例四：

- a. 将 1.5g 三氧化二铁和 4.0g 超氧化钾混合均匀；
- b. 装入反应器中置于谐振腔内；
- c. 用红外温度计测量温度，调节微波输出功率为 550W 及腔体短路活塞控制谐振腔内场强，维持反应温度为 $500 \pm 50^\circ\text{C}$ 焙烧反应混合物 6h；
- d. 真空冷却 c 得到高铁酸盐的粗产品；
- e. 用 30ml 6M 氢氧化钾水溶液洗涤 d 粗产物；
- f. 洗液过滤进入在冰浴中的 30ml 饱和的氢氧化钾溶液；
- g. 维持温度 20°C 下，加入固体氢氧化钾至饱和，继续冷冻至沉淀完毕，过滤得到固体物和滤液；
- h. 用 20ml 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗 g 固体物；
- i. 洗液过滤到在冰浴中的 30ml 饱和的氢氧化钾水溶液中；
- j. 重复 g 得到固体高铁酸钾和滤液；
- k. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾，然后真空保存。

实施例五：

- a. 将 2.0g 氧化亚铁和 4.0g 过氧化钾混合均匀;
- b. 装入反应器中置于谐振腔内;
- c. 用红外温度计测量温度, 调节微波输出功率为 700W 及腔体短路活塞控制谐振腔内场强, 维持反应温度为 $800 \pm 50^\circ\text{C}$ 焙烧反应混合物 8min;
- d. 真空冷却 c 得到高铁酸盐的粗产品;
- e. 用 40ml 6M 氢氧化钾水溶液洗涤 d 粗产物;
- f. 洗液过滤进入在冰浴中的 40ml 饱和的氢氧化钾溶液;
- g. 维持温度 20°C 下, 加入固体氢氧化钾至饱和, 继续冷冻至沉淀完毕, 过滤得到固体物和滤液;
- h. 用 20ml 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗 g 固体物;
- I. 洗液过滤到在冰浴中的 40ml 饱和的氢氧化钾水溶液中;
- j. 重复 g 得到固体高铁酸钾和滤液;
- k. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾, 然后真空保存。

实施例六:

- a. 将 3.0g 硫酸亚铁和 4.0g 过氧化钠混合均匀;
- b. 装入反应器中置于谐振腔内;
- c. 用红外温度计测量温度, 调节微波输出功率为 600W 及腔体短路活塞控制谐振腔内场强, 维持反应温度为 $500 \pm 50^\circ\text{C}$ 焙烧反应混合物 6h;
- d. 真空冷却 c 得到高铁酸盐的粗产品;
- e. 用 30ml 6M 氢氧化钾水溶液洗涤 d 粗产物;
- f. 洗液过滤进入在冰浴中的 30ml 饱和的氢氧化钾溶液;
- g. 维持温度 20°C 下, 加入固体氢氧化钾至饱和, 继续冷冻至沉淀完毕, 过滤得到固体物和滤液;
- h. 用 20ml 6M 的氢氧化钾水溶液漂洗 g 固体物;
- I. 洗液过滤到在冰浴中的 30ml 饱和的氢氧化钾水溶液中;
- j. 重复 g 得到固体高铁酸钾和滤液;
- k. 用乙醚真空下干燥固体高铁酸钾, 然后真空保存。

应用实例一:

取某自来水管的含水率约 97% 的气浮藻渣 100g, 加入 50ml 实施例一的第 g 步滤液,

搅拌 2min, 静止 5min, 过滤得到约 120ml 液体。脱水率约 72.2%。

应用实例二:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 10mg 实施例一的固态产品, 搅拌 5min, 静止 10min, 过滤得到约 77ml 液体。脱水率约 79.4%。

应用实例三:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 100mg 实施例二的第 d 步粗产品, 搅拌 2min, 静止 5min, 过滤得到约 74ml 液体。脱水率约 76.3%。

应用实例四:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 10mg 实施例二的固态产品, 搅拌 5min, 静止 10min, 过滤得到约 80ml 液体。脱水率约 82.5%。

应用实例五:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 50ml 实施例三的第 g 步滤液, 搅拌 2min, 静止 5min, 过滤得到约 126ml 液体。脱水率约 78.4%。

应用实例六:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 50ml 实施例三的第 j 步滤液, 搅拌 2min, 静止 5min, 过滤得到约 128ml 液体。脱水率约 80.4%。

应用实例七:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 10mg 实施例四的固态产品, 搅拌 5min, 静止 10min, 过滤得到约 82ml 液体。脱水率约 84.5%。

应用实例八:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 10mg 实施例五的固态产品, 搅拌 5min, 静止 10min, 过滤得到约 80ml 液体。脱水率约 82.5%。

应用实例九:

取某自来水管厂的含水率约 97%的气浮藻渣 100g, 加入 10mg 实施例六的固态产品, 搅拌 5min, 静止 10min, 过滤得到约 79ml 液体。脱水率约 81.4%。