

文章编号:0253-9950(2011)05-280-05

纳米铁还原固定铼的动力学

杨帆, 钱天伟*, 丁庆伟, 刘宏芳

太原科技大学, 山西 太原 030024

摘要: 为了解纳米铁还原固定铼的动力学性质, 实验中采用了液相还原法制备纳米铁, 在不同浓度、温度和 pH 下对纳米铁降解 ReO_4^- 的反应动力学进行研究, 从而进一步为纳米铁处理铼提供依据。纳米铁还原铼的反应可能为: $2\text{ReO}_4^- + 2\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{ReO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 还原反应符合准一级反应, 满足阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 公式, 其表观活化能为 5.13 kJ/mol。在 pH 为中性或微酸、微碱性时, 纳米铁还原铼的处理效果较好。

关键词: 铼; 铈; 纳米铁; 反应动力学

中图分类号: X771 **文献标志码:** A

Kinetics of Reduction-Immobilization of Rhenium by Iron Nanoparticles

YANG Fan, QIAN Tian-wei*, DING Qing-wei, LIU Hong-fang

Taiyuan University of Science & Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract: The kinetic property of reduction-immobilization of rhenium by iron nanoparticles, which may be a functional reagent for the treatment of technetium-containing waste, was investigated under different Re concentration, different temperature, and different pH by using iron nanoparticles freshly prepared by liquid phase reduction method. The involved overall reaction might be written as $2\text{ReO}_4^- + 2\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{ReO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, conforming to pseudo first-order kinetics. The reaction process obeys Arrhenius formula with the apparent activation energy of 5.13 kJ/mol. The treatment of Re with iron nanoparticles will be most effective under neutral, slightly acidic, or slightly alkaline reaction medium.

Key words: rhenium; technetium; nanoparticle-iron; reaction kinetics

随着核技术应用的不断发展,核废物的处理和核污染的治理日益成为人们关注的焦点。铈是核废物的主要污染物之一,通常以 TcO_4^- 等形式存在于水溶液中^[1],极易在土壤中迁移而造成

一定的核环境污染危害,采用常规的吸附等治理方法很难将其固定。由于铈的同位素都具有放射性,而其与铼同属 VII B 族元素,核外电子排布均为 $nd^5(n+1)s^2$,化学性质极为相似,均易形成

收稿日期:2010-12-02;修订日期:2011-05-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 41072265);山西省国际科技合作计划资助项目(No. 2010081021);山西省留学回国人员科技项目(No. 200971);山西省高校科技研究开发项目(No. 20081028, 20091022);山西省青年科学基金资助项目(2009021007-3)

作者简介:杨帆(1987—),女,河北新乐人,硕士研究生,环境流体力学专业

* 通讯联系人:钱天伟(1968—),男,河北人,博士后,教授, E-mail: twqian@sohu.com

MO_4^- 的离子形态,都能被还原为难溶于水的 MO_2 金属氧化物,从而达到固定的污染物治理效果。本实验拟利用铈代替锆作为研究对象,在利用纳米铁还原固定铈的实验基础上对这些实验结果和反应机理进行分析和探讨,为进一步深入了解整个反应的本质提供理论和实验依据。

1 试剂与仪器

硼氢化钠(NaBH_4),分析纯,天津光复精细化工研究所;七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),分析纯,天津申泰化学试剂有限公司;可溶性淀粉,分析纯,天津天泰精细化工有限公司;硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$),分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司;乙基紫(Ethyl Violet)指示剂,上海化学试剂采购供应站试剂厂,柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、苯(C_6H_6),分析纯,天津北辰方正试剂厂;高铈酸钾(KReO_4),光谱纯,A Johnson Matthey Company;高纯氮,太原宜虹气体工业有限公司。

CPA225D型电子分析天平,感量为 1×10^{-6} g,德国 Sartorius 公司;HY-6 双层振荡器、ZD-85 双功能气浴恒温振荡器,金坛市杰瑞电器有限公司;HITACHI CF16RXII 高速离心机,日本日立公司;PHB-1 精密 pH 计,上海三信仪表厂;SP-756 紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司。

2 纳米铁的制备和铈的测量

采用液相还原法制备零价纳米铁^[2]。在室温下,量取质量分数为 0.7% 的淀粉溶液 230 mL 加到 250 mL 的抽滤瓶中,然后加入 10 mL 0.15 mol/L 的 FeSO_4 新鲜溶液,用氮气对溶液进行去氧处理;放置在振荡器上振荡。将 10 mL 0.3 mol/L 的 NaBH_4 利用滴定管在 2~3 min 匀速滴加到抽滤瓶中。滴加完毕后,继续振荡 5 min 左右,使反应完全。反应完毕后,取下抽滤瓶,在氮气保护下,迅速用封口膜密封,备用。

采用萃取光度法测定铈的含量。取 1.0 mL 待测溶液,依次加入质量分数 5% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液、10% 的酒石酸、0.1% 的乙基紫和 pH=2.4 的 NaH_2PO_4 -柠檬酸缓冲液各 1.0 mL,加入去离子水定容为 20.0 mL,振荡摇匀后再加入 10.0 mL 苯,振荡 10 min,静置分层,在紫外可见分光光度计上,波长 610 nm 处以试剂空白作参比测定吸光值(0 含量作为空白样参比)。

分别移取 1 mg/L 的铈溶液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0 mL,采用萃取光度法得到铈的标准曲线示于图 1。铈的质量浓度在 0~12 mg/L 服从比尔定律^[3]。由图 1 可知,拟合得到的标准曲线的回归方程为: $y=0.0563x-0.0021$,其相关系数 $r=0.999$ 。

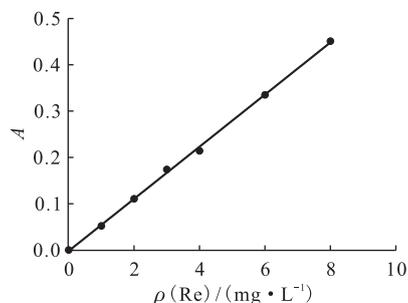


图1 铈标准曲线

Fig. 1 Standard curve of Re

3 纳米铁处理铈的动力学反应

3.1 纳米铁处理铈的动力学反应级数

纳米铁与高铈酸根的反应可以看做是在纳米铁表面进行的多相表面反应。大多数的表面反应可以用朗格缪尔-欣谢尔伍德(Langmuir-Hinshelwood)动力学模型来描述^[4-8]:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{Kbc}{1+bc} \quad (1)$$

式中, K ,固体表面的反应速率常数; b ,吸附常数。

在本实验中,高铈酸根的质量浓度为 5、10、15、20 mg/L,可以认为 $bc \ll 1$,式(1)可以简化为:

$$v = -\frac{dc}{dt} = Kbc = k_{\text{obs}}c \quad (2)$$

式中, $k_{\text{obs}} = Kb$,此时,反应简化为一级反应。对(2)式积分得:

$$\ln(c_0/c) = k_{\text{obs}}t \quad (3)$$

由此可以得出, $\ln(c_0/c)$ 与反应时间 t 成线性关系。

在本实验中,由于纳米铁的投加量是过量的,因此可用高铈酸根的浓度变化来研究反应动力学。在 250 mL 锥形瓶中,分别加入 200 mL 质量浓度为 5、10、15、20 mg/L 的铈溶液,再加入新制备的纳米铁 0.08 g,对高铈酸根进行还原,在不同时间对反应溶液取样,然后在 10 000 r/min 高速离心机上离心,利用第 2 节方法测定铈的吸光度,得到铈的浓度变化。采用尝试法^[9-10],对实验数

据进行处理,如果此反应为一级反应,则 $\ln(c_0/c)-t$ 应有线性关系;如果为二级反应,则 $1/(c_0-c)-t$ 应有线性关系;如果为三级反应,则 $1/(c_0-c)^2-t$ 应有线性关系。分别以 $\ln(c_0/c)$ 对 t , $1/$

(c_0-c) 对 t 和 $1/(c_0-c)^2$ 对 t 作图,其中, c_0 为高铈酸根的初始浓度; c 为反应中不同时刻的高铈酸根的浓度; t 为反应时间。得到图 2(a)、2(b)和 2(c)。

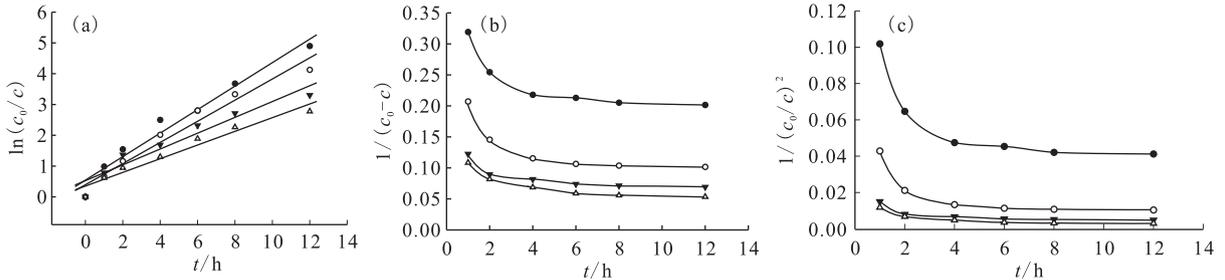


图 2 $\ln(c_0/c)$ (a)、 $1/(c_0-c)$ (b)、 $1/(c_0-c)^2$ (c) 与 t 的关系

Fig. 2 Relationships of $\ln(c_0/c)$ (a), $1/(c_0-c)$ (b), $1/(c_0-c)^2$ (c) and t
 $\rho(\text{Re}), \text{mg/L}$: ●—5, ○—10, ▼—15, △—20

由图 2(a)、(b)和(c)可以看出,只有 $\ln(c_0/c)$ 与时间 t 呈现一定的线性关系,纳米铁处理不同浓度下铈的还原反应遵循了准一级反应动力学规律。通过原始数据计算,反应 6 h 后,铈的去除率分别达到 93.9%、93.9%、90.2%、84.9%,最终反应 12 h 后,铈的去除率都达到 98% 以上,说明纳米铁能够很好地还原溶液中的铈。在质量浓度为 5、10、15、20 mg/L 下,相关系数 r 分别为 0.964、0.960、0.926、0.952,反应速率常数 k_{obs} 分别为 0.382、0.343、0.257、0.222 h^{-1} 。

不同浓度下的实验结果与朗格缪尔-欣谢尔伍德动力学模型所得结论一致。所以纳米铁处理铈的反应可以看做准一级反应,来进行数据的处理和研究。

3.2 纳米铁处理铈的活化能研究

在初始质量浓度为 10 mg/L 高铈酸根溶液中投加 0.08 g 纳米铁,分别在反应温度为 15、25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ 进行反应,在不同的反应时间下对溶液取样并离心,测量铈的吸光度。考察反应温度对高铈酸根处理效果的影响,结果示于图 3。由图 3 可知,随着反应温度的升高,纳米铁还原固定高铈酸根的反应速率常数 k 有一定的上升趋势,从 15 $^{\circ}\text{C}$ 时的 0.351 h^{-1} 逐渐升高到 45 $^{\circ}\text{C}$ 时的 0.428 h^{-1} 。当反应温度分别为 15、25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应 6 h 后,铈的去除率分别为 90.0%、91.6%、94.1% 和 95.2%,反应 12 h 最终去除率都达到 99% 以上。由此可知,反应温度的升高,可以增强对高铈酸根的还原效果。这是因为升高

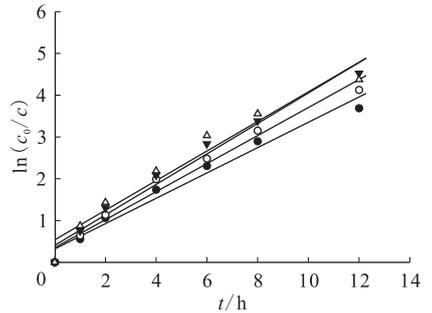
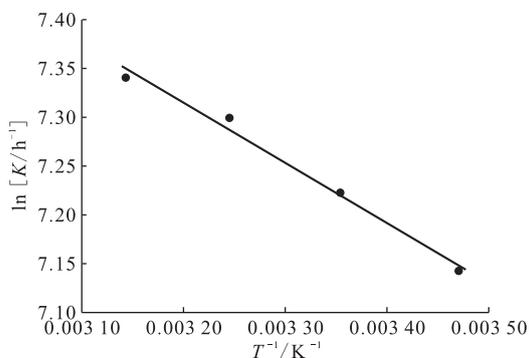


图 3 不同温度下高铈酸根浓度变化
 Fig. 3 Concentration variation of ReO_4^-
 under different temperatures
 ●—15 $^{\circ}\text{C}$, ○—25 $^{\circ}\text{C}$, ▼—35 $^{\circ}\text{C}$, △—45 $^{\circ}\text{C}$

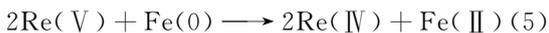
反应温度可以加速纳米铁与高铈酸根的化学反应,提高反应活化能和纳米铁表面的化学位点活性,进而可以提高纳米铁还原铈的能力。实验发现,纳米铁还原高铈酸根的反应的 $\ln k$ 与绝对温度的倒数呈负相关,以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,得到图 4。从图 4 可以看出, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈良好的线性关系,其相关系数 $r = 0.988$ 。由阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 公式 $k = Ae^{-E_a/RT}$ (其中 A 为指前因子) 可知 $\ln k$ 与 $1/T$ 直线的斜率为 $-E_a/R$, 由图 4 斜率 -616.56 可以计算得到活化能 $E_a = 5.13 \text{ kJ/mol}$, 而截距为指前因子 A , 其值为 9.29 s^{-1} [11]。

3.3 纳米铁处理铈的机理研究

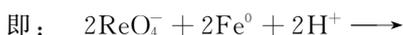
由以上实验可知,不同初始浓度下,反应的最初 2 h 内纳米铁还原铈的速度较快,此后的还原

图 4 $1/T$ 与 $\ln k$ 的关系Fig. 4 Relationship of $1/T$ and $\ln k$

速度趋于平缓。高铈酸根在纳米铁颗粒作用下的还原主要涉及到 5 个步骤:(1) 溶液中的 ReO_4^- 向纳米铁颗粒表面聚集;(2) ReO_4^- 吸附在纳米铁的表面;(3) 被吸附的 ReO_4^- 与纳米铁作用发生还原反应;(4) 生成还原产物并从纳米铁表面脱落;(5) 还原产物在主体溶液中扩散。目前对于零价纳米铁作为还原剂的反应动力学、机理及产物的研究没有统一的认识。实验中纳米铁为球状体,平均粒径在 80 nm 左右,分散性很好^[2]。假定纳米铁均匀分布,随着纳米铁粒径的减小,纳米铁粒子的表面原子数与总原子数之比急剧增大,其表面原子数增多,表面原子配位数不足和高表面能,使这些表面原子具有很高的活性,极不稳定,因此这些原子易与其它原子相结合而发生相互作用,具有很高的化学活性^[12]。所以可以认为纳米铁与铈溶液的反应是在纳米铁表面进行的多相表面反应。Higginson 和 Marshall 提出半经验规则^[13]:过渡金属离子与非过渡金属离子进行一系列反应时,氧化数变化可以是 1 也可以是 2。所以根据第 VII B 族过渡金属元素化学相似的性质推断纳米铁处理高铈酸根还原反应机理为:



将(4)–(7)式相加可得到总反应:



式(8)中采取反应机理中最简单的二步式(4)和式(7),其中包括了中间体 Re(V) 的各种产物

的总反应式。通过计算: $F_1 = (5-4)/(7-5) = 1/2$; $C_1 I_{(6)} = (3-2)/(2-0) = 1/2$ 。两者数值相符合,可将式(9)代表该反应式的总反应式。纳米铁还原铈的诱导反应为偶合反应。

4 pH 对纳米铁处理铈的影响

在初始质量浓度为 10 mg/L、保持温度在 20 °C 的高铈酸根溶液中投加 0.08 g 纳米铁,分别在 pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0、10.0 体系中进行反应,在不同的反应时间下对反应溶液取样并离心,测定铈的吸光度。考察不同 pH 下纳米铁对高铈酸根处理效果的影响,结果示于图 5。

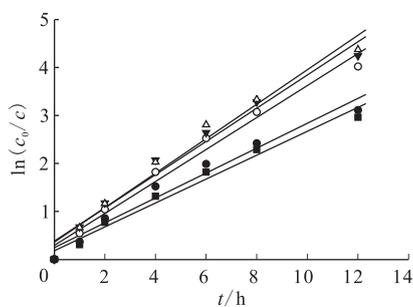


图 5 不同 pH 下高铈酸根的浓度变化

Fig. 5 Concentration variation of ReO_4^- under different pH

pH: ●—5.0, ○—6.0, ▼—7.0, △—8.0, ■—10.0

由图 5 可知, pH 值为 5.0、6.0、7.0、8.0、10.0 反应 6 h 后,铈的去除率分别达到 86.3%、92.0%、92.9%、93.9%、83.8%。由此可知, pH 值为中性或微酸、微碱性时,纳米铁还原铈的去除率较高,而在 pH 值为酸性或碱性时纳米铁还原铈的去除率明显降低。

这是因为在酸性条件下, Fe^0 与 H^+ 发生反应,致使 Fe^0 浓度降低,从而影响反应的去除率。而碱性环境下, Fe^0 容易生成氢氧化亚铁或氢氧化铁,此外还有可能生成一些 Fe(OH)_2 的络合离子,会降低零价纳米铁的浓度^[7]。因此溶液的 pH 值对反应有较大的影响,在纳米铁处理铈时,将溶液 pH 值调至中性或微酸、微碱条件下比较适于反应的进行,铈的去除率也较高。

5 结论

(1) 纳米铁还原不同浓度下的铈,其去除率均很高,具有潜在的实用效率。

(2) 纳米铁对铈的还原过程符合准一级反应动力学。

(3) 纳米铁还原铈的反应在给定的温度范围内, 温度越高还原反应越快越彻底。其反应符合阿伦尼乌斯公式, 其活化能为 5.13 kJ/mol。

(4) 在中性或微酸、微碱性条件下, 纳米铁还原铈的处理效果较好。

参考文献:

- [1] 刘德军, 范显华, 姚 军. 碱性条件下 Sn(II) 还原 TcO_4^- 的动力学研究[J]. 核化学和放射化学, 2005, 27(2): 70-74.
- [2] 王 雪, 丁庆伟, 刘宏芳, 等. 不同分散剂作用下制备纳米铁及表征[J]. 太原科技大学学报, 2010, 31(5): 432-435.
- [3] 王玉静, 窦艳梅, 张 娜, 等. 稀有元素铈的广度分析[J]. 沈阳师范大学学报: 自然科学版, 2004, 22(1): 42-45.
- [4] 雷乐成, 汪大翠. 水处理高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 251-256.
- [5] 廖娣劫, 杨 琦, 尚海涛. 纳米铁去除水中硝酸盐的动力学研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(6): 985-989.
- [6] He Feng, Zhao Dongye, Liu Juncheng. Stabilization of Fe Pd Nanoparticles With Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater[J]. Ind Eng Chem Res, 2007: 46.
- [7] Liu Y, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles With Different Properties[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 1 338.
- [8] Song H, Carraway E R. Reduction of Chlorinated Ethanes by Nanosized Zero-Valent Iron: Kinetics, Pathways, and Effects of Reaction Conditions[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 6 237.
- [9] 高月英, 戴月蓉, 程虎民, 等. 物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社: 154-156.
- [10] 王光新, 孟阿兰, 任志华. 物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社: 270-271.
- [11] 严 烈, 徐 斌, 夏圣骥, 等. 硫酸铝强化纳米铁还原硝酸盐氮的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(3): 69-75.
- [12] 何 叶. 纳米铁粉制备方法研究及应用[D]. 广东: 广东工业大学, 2009.
- [13] 顾学成. 无机化学反应机理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 467-473.