

改性海绵铁除氧影响因素与机理研究

Influencing Factors and Mechanism of
Deoxygenization with Modified Sponge Iron

徐 波, 贾铭椿

(海军工程大学 动力工程学院, 武汉 430033)

XU Bo, JIA Ming-chun

(College of Naval Architecture and Power, Naval
University of Engineering, Wuhan 430033, China)

摘要: 采用反应动力学分析、表面分析、扫描电镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)研究了诸外因对改性海绵铁除氧行为的影响及除氧相关机理。结果表明:改性海绵铁表面铜含量增加对除氧能力的促进作用大于比表面积减小使除氧能力降低的影响。改性海绵铁除氧过程为反应控制过程并符合一级反应动力学方程。另外,诸外因中溶液初始 pH 值和初始电导率对除氧速率常数的影响规律是先增后减。增加改性海绵铁投加量和溶液温度对除氧速率常数的提高具有促进作用,但继续增加改性海绵铁的投加量并不能无限提高除氧速率常数,速率常数存在极限值为 0.3663min^{-1} 。

关键词: 改性海绵铁;溶解氧;表征;反应动力学;速率常数

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.10.013

中图分类号: TB302.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)10-0076-04

Abstract: Kinetics, SEM, EDS and surface analyses were applied to evaluate the deoxygenization mechanism and the effects of factors on the deoxygenization behaviors. The results show that the copper content on the modified sponge iron has more effects than the specific area of modified sponge iron on deoxygenization performance. The deoxygenization by modified sponge iron is described as a first order reaction and is reaction controlled. In addition, the reaction rate constant decrease following an increase with initial pH value or initial conductivity increasing. The increase in modified sponge iron dosage or solution temperature can improve the reaction rate constant. However, the reaction rate constant is unable to be infinite for the increase in modified sponge iron dosage, and the limiting value of rate constant is 0.3663min^{-1} .

Key words: modified sponge iron; dissolved oxygen; characterization; reaction kinetics; rate constant

海绵铁又称直接还原铁,因其表面呈疏松、多孔的海绵状而得名。由于其具有比表面积大、活性铁含量高、抗压强度高以及物理性能好等优点,故作为一种多功能的水处理材料受到广泛关注。海绵铁用于锅炉水除氧是其在水处理方面最早的应用,其作为锅炉水除氧剂具有再生效果好、节能、无毒无害、不污染环境等优点,其处理后的出水溶解氧含量可低于 0.05mg/L ^[1]。但其作为除氧剂仍无法满足高压锅炉等设备对给水溶解氧含量的要求,因此需对海绵铁进行改性以提高其除氧能力。实验发现,化学置换镀铜改性海绵铁的方法可显著提高海绵铁的除氧能力,结果显示改性海绵铁填充床出水溶解氧含量已无法检出,理论上可满足高压锅炉等设备对

给水溶解氧含量的要求^[2]。

通常材料微观形貌的改变将导致其某些性能发生变化,因此海绵铁改性后除氧能力的显著提高可能是因其微观形貌发生了改变。化学反应动力学的研究对象是研究化学反应过程的速率,并研究化学反应过程中诸内因和外因(浓度、温度等)对反应速率的影响,探讨解释这种反应速率规律的可能机理,为最优控制提供理论依据^[3]。目前,利用零价铁降解有机污染物的相关动力学研究公开报道较多。Sangkil Nam 和 Paul G. Tratnyek^[4]利用零价铁处理含氮染料废水,结果表明含氮染料废水脱色反应符合一级反应动力学方程,且反应速率为传质控制。而零价铁降解三硝基甲苯(TNT)的反应为准一级反应过程^[5]。在不论是否考

考虑零价铁表面吸附位损失的情况下,零价铁去除废水中含氯有机污染物的反应同样可以采用准一级反应描述^[6]。海绵铁作为零价铁的一种,其除氧反应的动力学分析鲜有报道,因此本工作通过对比改性前后海绵铁微观形貌的变化以及分析改性海绵铁除氧动力学方程以研究改性海绵铁除氧机理。

1 实验

1.1 实验材料

海绵铁(平均粒径 1~2mm,巩义市怡泉水处理材料有限公司)。海绵铁的改性方法见文献[2]。实验所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 实验仪器

D04100 在线溶解氧分析仪;AL204 型电子天平;HH-S 恒温水浴锅;85-1 磁力搅拌器;雷磁 DDS-307 电导率仪;PHS-3D pH 计。

1.3 实验方法

海绵铁微观结构、元素组成以及表面分析分别利用扫描电镜(SEM)、X 射线能谱仪(EDS)以及 Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面分析方法进行表征。SEM 扫描时,电压为 20kV。表面分析方法的测试参数如下:吸附质为氮气,脱气温度为 150℃,脱气时间为 120min,饱和蒸气压为 0.1Pa, P/P_0 为 0.02~

0.15。

改性海绵铁除氧动力学利用静态实验数据进行分析,静态实验方法如下:取 250mL pH 值、电导率一定的溶液于锥形瓶中,并保持一定温度。加入经真空干燥的改性海绵铁,迅速插入溶解氧电极后密封并不断以匀速搅拌,1min 后每隔一定时间读取溶液溶解氧含量。另外,改性海绵铁在进行实验前需在体积分数为 3% 的稀盐酸溶液中浸泡 1min 以确保表面无氧化物。

2 结果与讨论

2.1 改性海绵铁表征分析

图 1 为改性前后海绵铁的吸附-脱附等温线。改性前后,海绵铁的吸附平衡等温线上均出现了 H3 迟滞环,说明改性过程并没有改变海绵铁的孔道结构特征,即同为非均匀平行板壁的狭缝状孔道。但海绵铁改性前吸附-脱附等温线为 I 型,而改性后则成为 IV 型吸附-脱附等温线,这说明海绵铁在改性前为微孔材料,改性后平均孔径变大,成为介孔材料。经 BET 比表面积分析发现,改性后海绵铁的比表面积由 5.5523m²/g 下降至 1.0436m²/g。但由文献[2]可知,化学置换镀铜可显著提高海绵铁的除氧能力,这与海绵铁比表面积越大除氧能力越好的结论相悖。

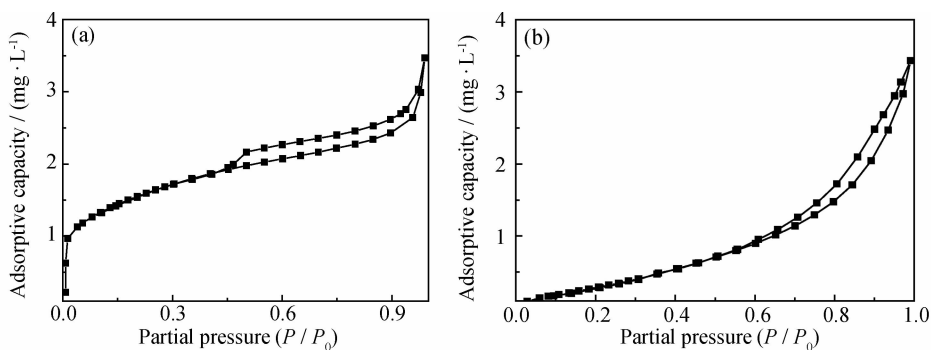


图 1 改性前后海绵铁吸附-脱附等温线 (a)改性前;(b)改性后

Fig. 1 The adsorption isotherm of unmodified sponge iron and modified sponge iron (a)unmodified;(b)modified

图 2 为海绵铁改性前后 SEM 图。改性前,海绵铁为由片状基体组成的多孔材料,而改性后的海绵铁表面覆盖了大量小球状多孔物质。通过 EDS 分析发现,海绵铁改性前后其表面铜的质量分数由 0% 增加至 26.46%,这说明改性海绵铁表面覆盖的小球状多孔物质为置换镀铜层。因此,改性海绵铁除氧能力显著提高是因为其表面铜含量增加,且铜含量增加对改性海绵铁除氧能力的促进作用大于改性海绵铁比表面

积减小使除氧能力降低的影响。

2.2 动力学模型的选择

将 9g 改性海绵铁置于 250mL 电导率、pH 值分别为 2.20μS/cm,8.51 的 25℃ 溶液中进行改性海绵铁除氧静态实验,并将溶解氧含量取对数 $\ln(C/C_0)$ 与反应时间 t 作图,见图 3。实验结果表明, $\ln(C/C_0)$ 与时间 t 呈良好的线性关系,其相关系数 r^2 为 0.9960,因此改性海绵铁除氧过程遵循一级反应动力学规律,动力

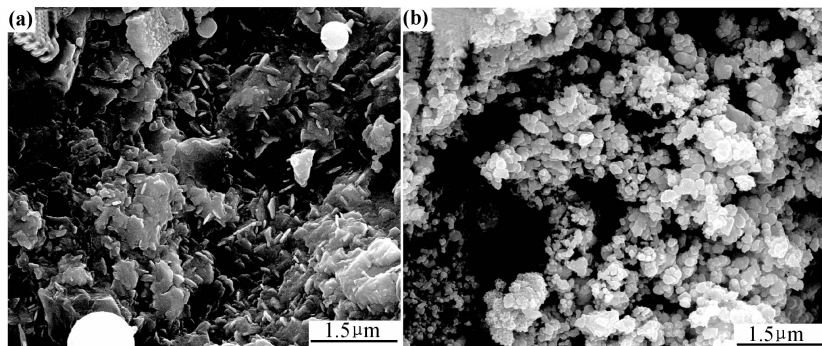


图 2 改性前后海绵铁 SEM 图 (a)改性前;(b)改性后

Fig. 2 The SEM of unmodified sponge iron and modified sponge iron (a)unmodified;(b)modified

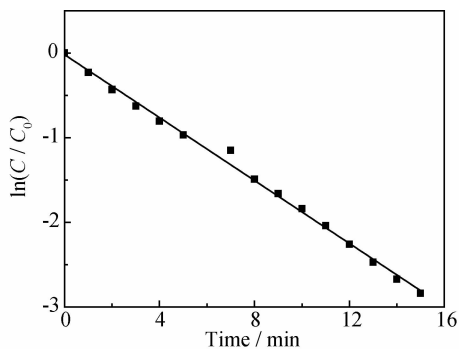


图 3 一级反应动力学方程

Fig. 3 Kinetics equation of first order reaction

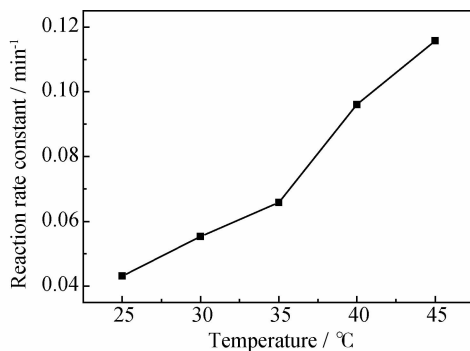


图 4 溶液温度对除氧反应速率常数的影响

Fig. 4 The effect of temperature on reaction rate constant

学表达式可由经验公式 $\ln(C/C_0) = -0.1860t - 0.0187$ 表示,这与一些零价铁去除有机污染物所反应的动力学规律相同^[7,8]。

2.3 溶液温度对除氧速率常数的影响

不同溶液温度对改性海绵铁除氧效率具有一定的影响。在使用温度范围之内,改变溶液温度,固定改性海绵铁投加量为 1g、溶液初始 pH 值为 8.51,初始电导率为 $2.20\mu\text{S}/\text{cm}$ 进行实验,结果如图 4 所示。提高溶液温度可显著提高改性海绵铁除氧速率常数,当溶液温度为 25°C 时,除氧速率常数为 0.043min^{-1} 。而当溶液温度升高至 45°C 时,除氧速率常数急剧上升,此时可高达 0.116min^{-1} 。除氧速率常数随溶液温度升高的原因一方面是由于温度升高加快了溶解氧和溶解了的铁的扩散运动,使反应速率加快;另一方面溶液初始溶解氧含量也因温度的升高而降低。

将图 4 中 $1/T \sim \ln K_1$ 代入 Arrhenius 公式进行拟合^[9]:

$$\ln K_1 = \ln A - E_a \left(\frac{1}{RT} \right) \quad (1)$$

式中: K_1 为速率常数($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$); A 为指前因子($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); E_a 为活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); $R=0.008314$ 为气体常数($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为绝对温度(K)。经过

拟合,可知 $A=3.12 \times 10^5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $E_a=49.43 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $r^2=0.91703$,这说明改性海绵铁除氧反应速率常数随溶液温度变化规律符合 Arrhenius 公式,且反应受温度影响较大,溶液温度每上升 5°C 反应速率增加约 50%。当一个反应的活化能低于 $15 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,反应过程主要为传质控制过程,而当活化能增大至 $25 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,则表示反应为由传质控制向反应控制的过渡阶段^[10]。由文献可知^[11],利用零价铁还原氯乙烯反应的活化能 E_a 为 $(41.6 \pm 2.0) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,并且此反应为反应控制过程。因此,活化能高达 $49.43 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的改性海绵铁除氧反应也为反应控制过程。由于置换镀铜层与海绵铁基体在改性海绵铁表面形成铜-铁腐蚀电偶对,且铜层比表面积越大海绵铁基体吸氧腐蚀速率越大,而改性海绵铁的比表面积则可反映改性海绵铁对溶解氧的物理吸附速率。综上所述,改性海绵铁除氧反应为反应控制过程的结论从理论上证明了改性海绵铁表面铜含量较其比表面积对除氧反应速率的影响更大。

2.4 改性海绵铁投加量对除氧速率常数的影响

图 5 表示改性海绵铁除氧反应速率常数随改性海绵铁投加量增加的变化规律(水的各项指标与 2.3 相同)。随着改性海绵铁投加量的增加,改性海绵铁除氧

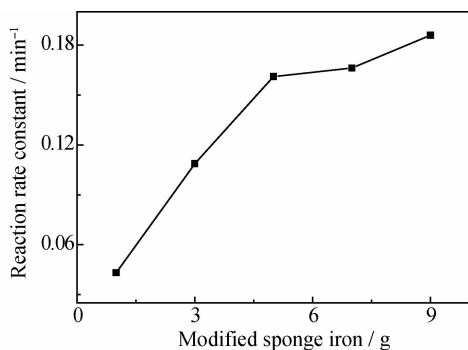


图5 改性海绵铁投加量对反应速率常数的影响

Fig. 5 The effect of dosage of modified sponge iron on reaction rate constant

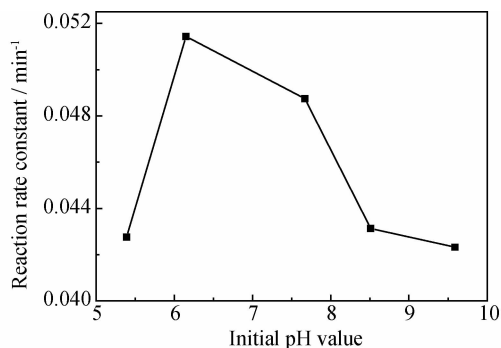


图6 溶液初始 pH 值对除氧反应速率常数的影响

Fig. 6 The effect of initial pH value on reaction rate constant

反应速率常数逐渐增加。这是因为随着改性海绵铁投加量的增加,改性海绵铁提供的吸附位相应地增加,海绵铁表面溶解氧浓度增加,除氧速率常数升高。在零价铁降解硝酸盐污染物反应中,零价铁投加量与硝酸盐降解速率常数之间的关系可由酶反应形式的经验公式表示^[12]:

$$K_1 = \frac{aq}{b+q} \quad (2)$$

式中: q 为零价铁的投加量; a, b 均为经验常数。

通过将图4中的相关数据代入酶反应形式的经验公式(2)中进行拟合可知, $a=0.3663, b=29.7871, r^2=0.9955$,拟合结果良好。这说明改性海绵铁投加量与其除氧反应速率常数之间的关系同样可由酶反应形式的经验公式表示。对式(2)取极限可知,继续增加改性海绵铁的投加量并不能无限增加其除氧速率常数,速率常数存在极限值,即为 $a=0.3663\text{min}^{-1}$ 。

2.5 溶液初始 pH 值对除氧速率常数的影响

作为改性海绵铁除氧的影响因素之一,将1g改性海绵铁分别投加到初始pH值为5.39,6.15,7.67,8.51以及9.59的25℃溶液中以研究溶液初始值pH对改性海绵铁除氧速率常数的影响,结果如图6所示。在选择的pH值范围内,改性海绵铁除氧速率常数随着溶液初始pH值升高的总体变化规律是先升高后降低。当溶液初始pH为6.15时,其反应速率常数可达到最大值 0.051min^{-1} 。这说明溶液初始pH值在弱酸性条件下有利于改性海绵铁除氧反应的发生。溶液初始pH值过低导致铁的腐蚀加剧^[13],改性海绵铁表面的吸附位因此而减少,除氧速率常数降低。但溶液初始pH值过高将使大量的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在改性海绵铁表面形成,阻碍了改性海绵铁与溶解氧反应的发生,因此,改性海绵铁去除弱酸性水中溶解氧的效果较好。

2.6 溶液初始电导率对除氧速率常数的影响

由于水中的离子可能对铁的腐蚀速率产生影响^[14],因此固定改性海绵铁投加量为1g,溶液pH值为8.51,温度为25℃,改变溶液初始电导率,研究溶液初始电导率对改性海绵铁除氧速率常数的影响,结果如图7所示。改性海绵铁除氧速率常数随着溶液初始电导率的升高而先升高后降低。当溶液初始电导率为 $35.4\mu\text{S}/\text{cm}$ 时,改性海绵铁除氧速率常数可取极大值 0.083min^{-1} 。反应速率常数的升高是由于电导率的增加使得阴阳极之间的电荷传递加快,改性海绵铁表面的电偶腐蚀加剧^[14]。但溶液初始电导率过高可能导致改性海绵铁的吸附位减少,溶解氧的吸附速率降低,反应速率常数减小。因此,溶液在高初始电导率溶液中除氧速率常数较小也从一方面解释了溶液初始pH过高或过低均将导致除氧速率常数降低。

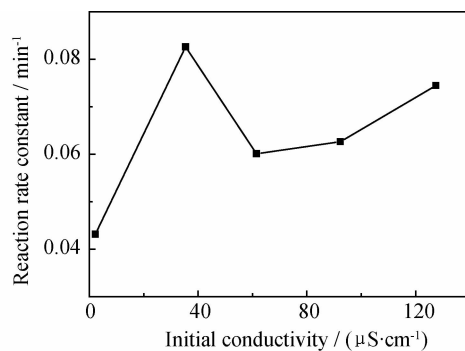


图7 溶液电导率对除氧反应速率常数的影响

Fig. 7 The effect of conductivity on reaction rate constant

3 结论

(1)海绵铁改性过程虽未改变海绵铁的孔道结构,却使其比表面积减小、表面铜含量增加。铜含量的增加对改性海绵铁除氧能力提高的作用大于比表面积减小使改性海绵铁除氧能力减小的影响。

(下转第102页)

结构和氧化性能的影响[J]. 航空材料学报, 2012, 32(2): 75—81.

ZHU Jia, HUANG Jian-feng, CAO Li-yun, et al. Influences of temperature on microstructure and oxidation resistance of carbon/carbon composites modified by solvothermal process[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(2): 75—81.

[10] 张保法, 吴凤秋, 周志伟, 等. 一种炭/炭复合材料防氧化涂层[P]. 中国专利: ZL 2006 1 0145667. 6, 2008-08-13.

[11] 吴凤秋, 张保法, 姜海, 等. 硼和碳化硼对炭/炭复合材料抗氧化涂层性能的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 6—9.

WU Feng-qiu, ZHANG Bao-fa, JIANG Hai, et al. Influence of B and B₄C on antioxidation behavior of antioxidation coating of carbon/carbon composite[J]. Materials Protection, 2010, 43(9): 6—9.

[12] THOMAS C R. Essentials of Carbon-carbon Composites[M].

(上接第 79 页)

(2) 改性海绵铁除氧反应为反应控制过程并符合一级动力学方程。

(3) 提高溶液温度对改性海绵铁除氧有较明显的促进作用, 溶液温度与除氧速率常数之间符合 Arrhenius 方程, 活化能可高达 49.43 kJ · mol⁻¹。增加改性海绵铁的投加量虽也可显著提高其除氧速率常数, 但不能使除氧速率常数无限增大, 速率常数存在极限值为 0.3663 min⁻¹。

(4) 溶液初始 pH 值和初始电导率对除氧速率常数的影响规律是先增后减。溶液初始电导率过高或过低均不利于改性海绵铁除氧, 当溶液初始电导率为 35.4 μS/cm 时除氧速率常数可取极大值, 这也从一方面解释了溶液在弱酸性(初始 pH 值为 6.15)条件下更有利于改性海绵铁除氧。

(5) 改性海绵铁作为一种新型除氧滤料具有高效、快速、经济、操作简便等优点, 值得进一步研究和推广。

参考文献

[1] 丁磊, 黄继萍, 朱桐. 海绵铁在水处理中应用理论与实践[J]. 现代矿业, 2009, (7): 41—45.

DING Lei, HUANG Ji-ping, ZHU Tong. Applied theory and practice of sponge iron in water treatment[J]. Modern Mining, 2009, (7): 41—45.

[2] 徐波, 贾铭椿, 门金凤. 一种改性海绵铁制备方法与除氧能力研究[A]. 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛论文集[C]. Irvine: Scientific Research Publishing, 2011. 265—270.

[3] 唐敖庆. 化学动力学导论[M]. 长春: 吉林人民出版社, 1982.

[4] NAM S, TRATNYEK G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron[J]. Water Research, 2000, 34(6): 1837—1845.

[5] ZHANG X, LIN Y M, CHEN Z L. 2, 4, 6-trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1—3): 923—927.

[6] VENKATAPATHY R, BESSINGPAS D G, CANONICA S, et al.

Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993.

[13] DOUARCHE N, ROUBY D, PEIX G, et al. Relations between X-ray tomography, density and mechanical properties in carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2001, 39(10): 1455—1465.

[14] STRIFE J R, SHEEHAN J E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1988, 67(2): 369—374.

收稿日期: 2012-04-12; 修订日期: 2013-04-08

作者简介: 吴凤秋(1975—), 女, 高工, 硕士, 现主要从事炭/炭复合材料防氧化的研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 26 分箱(100095), E-mail: wfqlady@163.com

Kinetics models for trichloroethylene transformation by zero-valent iron[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37(2): 139—159.

[7] HE F, ZHANG M, QIAN T W, et al. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 334(1): 96—102.

[8] GHAUCH A, TUQAN A, ASSI H A. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1626—1635.

[9] EPOLITO W J, YANG H, BOTTOMLEY L A, et al. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye reactive blue 4 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2—3): 594—600.

[10] TARR M A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants-environmental and Industrial Applications [M]. New York: Marcel Dekker, 2003.

[11] DENG B, BURRIS D R, CAMPBEELL T J. Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water systems[J]. Environmental Science Technology, 1999, 33(15): 2651—2656.

[12] CHOE S, CHANG Y Y, HWANG K Y, et al. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1307—1311.

[13] LAVINE B K, AUSLANDER G, RITTER J. Polarographic studies of zero valent iron as a reductant for remediation of nitroaromatics in the environment [J]. Microchemical Journal, 2001, 70(2): 69—83.

[14] TRISZCZ J M, PORTA A, EINSCHLAG F S G. Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems for arsenic removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2—3): 431—439.

收稿日期: 2012-05-18; 修订日期: 2012-09-25

作者简介: 徐波(1984—), 男, 博士, 研究方向为材料的腐蚀与防护, 联系地址: 湖北省武汉市解放大道 717 号动力工程学院 303(430033), E-mail: nee303@sina.com