

人工胶结态针铁矿与盐酸反应的 化学动力学研究*

程昌炳 康哲良 徐昌伟

王桂珍

(中国科学院武汉岩土力学研究所, 430071) (同济医科大学, 武汉 430030)

摘要 本文阐述了人工胶结态针铁矿 αFeOOH 与盐酸 HCl 反应的化学动力学特性, 及对它们的反应级数、速率常数、实验活化能和指(数)前因子的测定情况。

关键词 胶结; 针铁矿; 盐酸; 化学动力学

0 前言

针铁矿 αFeOOH 是一种水合氧化铁, 它广泛存在于我国南方的天然土中。它在这些天然土中往往不是孤立的存在, 而常常是与其中的粘土矿物形成某种“胶结”而赋存^[1]。正因为有这种胶结现象存在, 使土的力学性质有明显的改善, 如强度增加、变形减少等。

在工程年代内, 土体的力学特性是不断发生改变的, 引起这种变化的原因很多, 就其化学作用而言, 土中胶结物的性质受环境的化学因素影响而起变化是不可忽视的原因。例如酸对土体的侵蚀, 引起力学性能的改变, 经研究是因为土体中的胶结物被酸溶解所致^[2]。因此, 可以通过胶结物在土体中的赋存量来预报土体的长期稳定性, 文献[3]对此已有阐述。不过这种预报方法, 首先要知道胶结物的化学动力学特性参数, 但这些参数未见文献报道, 为此我们开展了相应的研究和介绍, 文献[4]报道了纯针铁矿(即未胶结的)与盐酸反应的化学动力学特性参数, 本文主要介绍人工胶结态针铁矿与盐酸反应的化学动力学参数。天然胶结态针铁矿与盐酸反应的化学动力学特性将另文介绍。

1 人工胶结态针铁矿的制备及性状

该样品的合成方法见文献[1]。所得样品经检测, 确实具有“胶结”特性, 其检测内容和结果见文献[1]。用 x 射线衍射法分析了人工胶结样的矿物成分, 见图 1。图中显示了它的矿物成分为针铁矿和高岭石。图 2 是人工胶结样的透射电镜照片, 从中可见只有针(棒)状针铁矿和六方形高岭石。图 3 是人工胶结样的粒径分配曲线。将其特征数据列于表 1 中。

表 1 人工胶结样的粒径分配

粒径 (mm)	>0.05	0.05~0.005	0.005~0.002	<0.002
含量 (%)	1	33.5	18.5	47

本文所介绍的人工胶结态针铁矿样, 含针铁矿 20%, 余量为高岭石。该样比重为 2.80~

* 国家自然科学基金资助项目, 批准号 18972078

2, 3 次将表数代入式(1), 得

$$k(\text{FeOOH}) = \frac{d[\text{FeCl}_3]_1}{(\text{HCl})_1^2} =$$

表 1 铁下毒组分的浓度列表

[FeOOH] (mol · L ⁻¹)	[FeCl ₃] (mol · L ⁻¹)	t (h)	[HCl] (mol · L ⁻¹)
[FeOOH] ₁	[FeCl ₃] ₁	t ₁	[HCl] ₁
[FeOOH] ₂ = [FeOOH] ₁	[FeCl ₃] ₂	t ₂	[HCl] ₂
[FeOOH] ₃	[FeCl ₃] ₃	t ₃	[HCl] ₃

$$\begin{aligned} \gamma_2 &= \frac{d[\text{FeCl}_3]_2}{dt_2} = k[\text{FeOOH}]_2^2[\text{HCl}]_2^f \\ &= k[\text{FeOOH}]_1^2[\text{HCl}]_2^f \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \gamma_3 &= \frac{d[\text{FeCl}_3]_3}{dt_3} = k[\text{FeOOH}]_3^2[\text{HCl}]_3^f \\ &= k[\text{FeOOH}]_1^2[\text{HCl}]_3^f \end{aligned} \quad (4)$$

式(2)、(3)、(4)联立, 即解得

$$\alpha = \frac{\lg \gamma_1 - \lg \gamma_3}{\lg[\text{FeOOH}]_1 - \lg[\text{FeOOH}]_3} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{\lg \gamma_1 - \lg \gamma_2}{\lg[\text{HCl}]_1 - \lg[\text{HCl}]_2} \quad (6)$$

并由式(1)得

$$K = \frac{\gamma_1}{[\text{FeOOH}]_1^2[\text{HCl}]_1^f}$$

$$\left(\text{或} = \frac{\gamma_2}{[\text{FeOOH}]_2^2[\text{HCl}]_2^f}, \text{或} = \frac{\gamma_3}{[\text{FeOOH}]_3^2[\text{HCl}]_3^f} \right) \quad (7)$$

至此, 人工胶结态针铁矿与盐酸反应的级数 n ($= \alpha + \beta$) 和速率常数 K 均已求出。

3 实验方法和结果

按表 2 中的反应物浓度要求, 取一定体积 V (如 50mL) 的某浓度盐酸, 在 85-2 型恒温磁力搅拌器上预热并恒温到 $T^\circ\text{K}$, 再加入上述自行制备的胶结样 m 克 (该样为粉末状, 加入前要在恒温箱中预热至 $T^\circ\text{K}$), 反应开始并计时, 此时人工胶结态针铁矿的浓度为

$$[\text{FeOOH}] = \frac{m}{M} P \div V \times 1000 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (8)$$

式中: M 为 αFeOOH 的分子量; P 为人工胶结态针铁矿和重量百分含量。

式(8)中忽略了胶结样(干粉)的体积, 因对于我们所取的反应体系, 它仅占总体积的 0.6%, 是可以忽略的。

在强烈搅拌下, 恒温反应至 t_1 时后, 注入 $4V$ 体积的乙醇, 大量降低反应物的浓度, 以减缓和停止反应, 然后迅速在布氏漏斗上过滤, 洗涤沉淀, 收集滤液 (此时滤液中常常含有少量沉淀), 再用混合纤维素酯微孔滤膜 (孔径 0.65 μm) 过滤, 并洗涤沉淀, 再收集滤液 (此时滤液清澈透明) 并定容。用邻啡罗啉使 Fe^{+3} 显色, 在 721 型分光光度计上测定定容液中 Fe^{+3} 的浓度, 并求得 Fe^{+3} 的总量, 然后换算成反应体系所对应的 FeCl_3 的浓度 $[\text{FeCl}_3]_1$, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 该反应的速率为

$$\gamma_1 = \frac{d[\text{FeCl}_3]_1}{dt_1} = \frac{\Delta[\text{FeCl}_3]}{\Delta t_1} = \frac{[\text{FeCl}_3]_1 - 0}{t_1 - 0} = \frac{[\text{FeCl}_3]_1}{dt_1} \quad (9)$$

以上是一组实验中第 1 次实验的操作过程, 该组中的第 2、3 次实验其操作与上同, 只要使反应物的浓度符合表 2 的制约条件。

各组实验数据列于表 3 中。该表中的数据是表 2 的具体体现。将表 3 中的数据代入式 (5)、(6)、(7), 即可计算出 α 、 β 、 K , 这些计算的结果列入表 4 中。

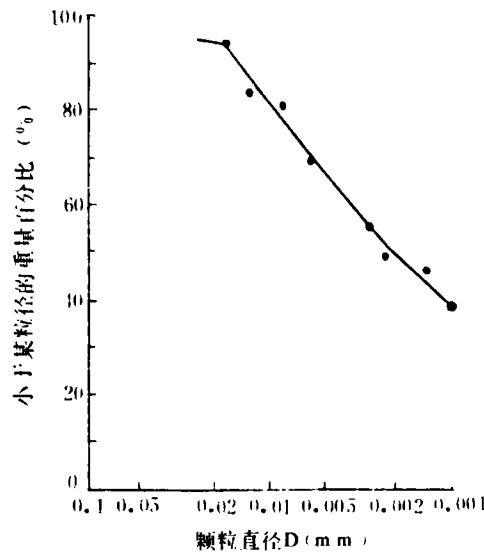


图 3 人工胶结样的粒径分配曲线

表 3 实验数据

实验组别	实验次别	胶结样用量 <i>m</i> (g)	胶结态 αFeOOH 含量 <i>p</i> (%)	盐酸浓度 [HCl] (mol·L ⁻¹)	HCl 用量 <i>V</i> (mL)	αFeOOH 浓度 [FeOOH] (mol·L ⁻¹)	反应温度 <i>T</i> (°C)	反应时间 <i>t</i> (h)	生成物 Fe ³⁺ 量 (mg)	FeCl ₃ 浓度 [FeCl ₃] (mol·L ⁻¹)	备注
1	1	0.250 4	20.26	5.708 5	50.00	0.011 38	40.0	0.666 7	134.9	0.048 26	5 次均值
	2	0.250 4	20.26	2.911 0	50.00	0.011 38	40.0	12.0	100.9	0.036 10	
	3	0.125 0	20.26	5.708 5	50.00	0.005 691	40.0	0.50	62.19	0.022 25	
2	1	0.500 0	20.26	5.000 0	50.00	0.022 76	50.0	1.0	55.70	0.019 93	7 次均值
	2	0.500 0	20.26	2.500 0	50.00	0.022 76	50.0	5.0	15.46	0.005 533	
	3	0.250 0	20.26	5.000 0	50.00	0.011 38	50.0	0.75	24.08	0.008 615	
3	1	1.000 0	20.26	5.759	50.00	0.045 52	60.0	0.166 7	176.2	0.063 03	2 次均值
	2	1.000 0	20.26	2.744	50.00	0.045 52	60.0	2.0	147.0	0.052 58	
	3	0.500 0	20.26	5.759	50.00	0.022 76	60.0	0.083 33	62.6	0.022 40	

表 4 人工胶结态 αFeOOH 与 HCl 反应的级数和速率常数

<i>T</i> (°C)	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>K</i> *
40.0	0.70	4.72	1.46×10 ⁻⁴
50.0	0.79	4.17	4.90×10 ⁻⁴
60.0	0.49	3.60	2.85×10 ⁻³

* *K* 的单位: (mol⁻¹·L)^{α+β-1}h⁻¹

由表 4 可见, 在 40~60°C 范围内, *α* 和 *β* 的值均有小的差异, 这是实验误差所致。根据化学动力学的取值习惯, 我们可取 *α*=0.7、*β*=4.3 的近似处理。

4 实验活化能和指(数)前因子 *A* 的求算

根据 Arrhenius 公式

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(式中 *R* 为普适气体常数), 以 lg*K* 对 1/*T* 作图, 得图 4, 由图中直线的斜率可以算出 *E_a*, 由截矩可以算出 *A*^[6]。

即有

$$E_a = -(\text{斜率}) \times 2.303R = \frac{-(14.7 - 0)}{(0 - 2.55) \times 10^{-3}} \times 2.303 \times 8.314 = 110.4 \text{ kJmol}^{-1}$$

和 lg*A*=截矩=14.7, 所以 *A*=5.01×10¹⁴mol⁻⁴L⁴h⁻¹

因此, 人工胶结态针铁矿与盐酸反应的 Arrhenius 公式具有如下形式

$$K = 5.01 \times 10^{14} (\text{mol}^{-4}\text{L}^4\text{h}^{-1}) \exp\left[-\frac{110.4 \times 10^3 (\text{Jmol}^{-1})}{RT}\right] \quad (10)$$

5 讨论

(1) 本文所采用的研究方法 with 文献[4]完全相同, 而后者所得研究结果, 即反应级数、速率常数等均与用热动力学研究方法所得之结果吻合^[4,7]。因此本文的研究方法和结果是可信

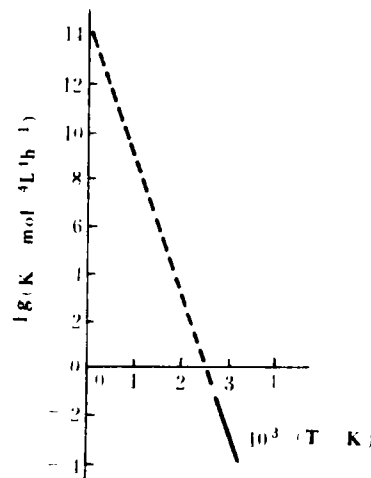


图 4 人工胶结态 αFeOOH 与 HCl 反应的 Arrhenius 图

的。

(2) 本文中所得到的 α 、 β 、 K 、 E_a 、 A 等数据, 是由 40~60℃ 的实验结果导出的, 其它温度下可能不尽相同, 但对于岩土工程来说, 这个温度范围一般是够用的, 而且适当有限地外延温度有效范围也是允许的。

(3) 本文的动力学数据, 可用于模拟酸雨、酸液泄漏等酸性介质对土体中针铁矿被侵蚀的研究, 虽然这些酸性介质对土体的侵蚀其浓度各异。因为它们仅是反应温度的函数。

(4) 作者所研究的反应, 为固-液复相反应, 因此其化学动力学特性与针铁矿的性状关系较大。所以本文中求得的化学动力学参数有一定的针对性。换言之, 当针铁矿的性状, 特别是表面性状不同时, 其化学动力学特性也有不同程度的差异。但这些数据用于岩土工程中, 还是很有参考价值, 甚至作为依据的, 因为工程应用与理论研究对数据的精确度、准确度的要求是不尽相同的。

致 谢

感谢长江科学院王幼麟教授级高工对本工作的支持和帮助。

参 考 文 献

- 1 程昌炳, 康哲良, 徐昌伟. 针铁矿与高岭土“胶结”本质的微观研究初探. 岩土力学, 1992; 13(2,3): 122~127
- 2 程昌炳, 徐昌伟. 花岗岩残积土的胶结特性及其对力学性能的影响. 岩土力学, 1986; 7(2): 60~65
- 3 程昌炳. 应用化学动力学研究土体长期稳定性的理论基础. 岩土力学, 1989; 10(4): 83~88
- 4 程昌炳等. 针铁矿与盐酸反应的化学动力学研究. 岩土力学, 1993; 14(3): 41~46
- 5 越山季一. 物理化学习题和题解(中). 孙文粹译. 北京: 化学工业出版社, 1984: 19~20
- 6 韩德刚, 高盘良. 化学动力学基础. 北京: 北京大学出版社, 1987: 95~96
- 7 吴鼎泉等. 针铁矿与盐酸反应的热动力学研究. 岩土力学, 1992; 13(4): 57~62

Study on Chemical Kinetics of Reaction between Cementing Goethite and Chlorhydric Acid

Cheng Changbing, Kang Zheliang, Xu Changwei

(Institute of Rock and Mechanics, The Chinese
Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Wang Guizhen

(Tongji Medical University, Wuhan 430030)

Abstract In this paper, the properties of chemical kinetics of reaction between artificial cementing goethite and chlorhydric acid are studied. Their reaction order, rate constant, experiment activation energy and pre-exponential factor are determined.

Keywords cementing; goethite; chlorhydric acid; chemical kinetics