DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.02.004

Fe-Si-B 非晶合金薄带对水中 Cu(Ⅱ)的 去除性能及机理研究

杜进英¹,张香云¹,李世霞²,袁子洲¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃钢铁职业技术学院, 甘肃 嘉峪关 735100)

摘 要:采用单辊甩带法制备了 Fe-Si-B 非晶合金条带(Fe-Si-B^{AR})。分别将 0.08、0.30、0.60、1.00 g/L 的 Fe-Si-B^{AR} 加 入初始浓度为 100 mg/L 的含 Cu(II)溶液中进行 Cu(II)去除试验。结果表明,随着 Fe-Si-B^{AR}剂量从 0.08 增加到 1.00 g/L,Cu(II)的去除率从 85%升高到 99%,且去除过程符合伪一级动力学模型。Fe-Si-B^{AR}去除 Cu(II)主要基于氧化 还原反应,还原产物为 Cu 和 Cu₂O。反应过程中,Fe-Si-B^{AR}表面产物层形成松散结构,并且从条带表面脱落。

关键词:Fe-Si-B 非晶合金条带;Cu(II);去除

中图分类号:TG139.8 文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2020)02-0111-04

Removal Efficiency and Mechanism of Cu(II) From Aqueous Solution by Fe-Si-B Amorphous Alloy RS-Ribbons

DU Jinying¹, ZHANG Xiangyun¹, LI Shixia², YUAN Zizhou¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Gansu Iron and Steel Vocational Technical College, Jiayuguan 735100, China)

Abstract: The Fe-Si-B amorphous alloy RS-ribbons (Fe-Si-B^{AR}) were prepared by single-roller melt-spinning method. Experiment to remove Cu (II) in solution with initial conc entration of 100 mg/L under Fe-Si-B^{AR} dosages value of 0.08, 0.3, 0.6, 1.0 g/L, respectively. The results show that the removal efficiency of Cu (II) increase from 85% to 99% with increasing the Fe-Si-B^{AR} dosage from 0.08 to 1 g/L, and the removal process can be described by a pseudo-first-order kinetics model. Fe-Si-B^{AR} removal of Cu (II) is mainly based on the REDOX reaction, reduction product for Cu and Cu₂O. During the reaction, the product layer on the surface of Fe-Si-B^{AR} forms a loose structure and falls off the surface of the strip. **Key words**: Fe-Si-B amorphous alloy ribbons; Cu (II); removal

来自有色金属冶炼、电镀、农药、医药、油漆等工 业的 Cu(II)废水属于重金属污染物,其毒性长期且 生物不可降解,将其排放后会污染地下水,继而通 过食物链最终危及到人类身体健康。因此,关于含 Cu(II)废水的处理一直备受国内外环境工程领域研 究者的重视^[1-3]。零价铁作为一种还原剂,在偏酸性 环境中可将高价的金属离子还原成低价的金属离 子或金属单质,长期以来被用作 Cu(II)等重金属离

- **基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51661015);甘肃省高 等学校创新能力提升项目基金资助(2019A-242)
- 作者简介:杜进英(1994-),女,甘肃天水人,硕士研究生.研究 方向:非晶合金成形工艺.电话:18809496170, E-mail:1711812134@qq.com
- 通讯作者:袁子洲(1964-),江苏泰兴人,博士生导师,教授.研究 方向:块体非晶合金成形工艺.电话:0931-2976305, E-mail:yuanzz@lut.cn

子废水修复材料。但是传统的晶态零价铁粉表面容 易被氧气侵蚀,生成铁氧体薄膜包裹在铁颗粒表面, 阻碍了 Fe⁰与 Cu(II)之间的电子传递,导致反应活 性慢、去除效率低⁽⁴⁾。而纳米零价铁虽然还原速度 快,但是也相继产生易团聚、有生物毒性等缺点。因 此,如何在保证零价铁低成本且环境友好的前提下, 提高其反应活性成为一个重要命题^[57]。

Fe 基非晶合金是一种特殊的零价铁载体,由于 其在热力学上处于亚稳态,从而表现出比晶态零价 铁更高的化学活性^[89]。研究结果表明,Fe-Si-B^{AR} 对直 接蓝 6 和橙 II 的降解能力分别是 300 目普通铁粉 的 60 和 1 300 倍^[10]。因此,用 Fe 基非晶合金代替 300 目铁粉来处理含 Cu(II)废水,有可能成为重金 属离子废水修复领域一种颇具潜力的新方法。

本文研究了 Fe₇₈Si₉B₁₃ 非晶合金条带对 Cu (II) 的去除效率及机理,并且探讨了条带表面产物层对 Fe-Si-B^{AR}去除 Cu(II)效率的影响。

收稿日期: 2019-10-29

1 试验材料与方法

按照 Fe₇₈Si₉B₁₃的成分配置原料,随后将原料放 入真空电弧炉中熔炼,为了获得成分均匀的合金 锭,反复熔炼四次。将熔炼好的合金锭去氧化皮后 切成小块,采用真空甩带机使小块熔化并喷在高速 旋转的铜棍上,得到约 30 µm 厚、3 mm 宽的薄 带,最后将制好的条带裁剪成 3.00 mm×3.00 mm× 0.03 mm 的片状。采用 D/max-2400 型 X 射线衍射 仪 (XRD) 对非晶条带进行物相分析。利用 JSM-6700 型扫描电镜(SEM)观察条带的表面形貌。

将1g/L的Fe-Si-B^{AR}置于1L烧杯中,加入500mL 质量浓度为100mg/L的Cu(II)溶液,溶液pH不做 调整,并在J-3型恒温磁力搅拌器上以300r/min的 转速搅拌1h,温度控制在298K,每隔一定时间 取5mL上清液,样品过滤后用M31-AA2600型原 子吸收分光光度计检测溶液中剩余Cu(II)浓度。

2 试验结果及讨论

2.1 Fe-Si-B 非晶合金条带的表征

图 1 为 Fe-Si-B^{AR} 的 XRD 图谱,从图中可以看 出在 20=45°附近内只有一个漫散衍射峰,表明所制 备的条带为非晶相。图 2 为 Fe-Si-B^{AR} 自由面和与铜 辊接触面(图 2a 内插图)的 SEM 图,可以看出,条带 自由面近乎光滑,而与铜棍接触的面相对粗糙。图 2



Fig.1 XRD spectrum of the Fe-Si-B^{AR} amorphous alloy ribbons

(b)为 Fe-Si-B^{AR} 截面的 SEM 图,可以观察到条带厚度在 30 µm 左右。

2.2 Fe-Si-B 非晶合金条带对 Cu(II)的去除效率研究

图 3(a)为 Fe-Si-B^{AR} 去除溶液中 Cu(II)的浓度 随时间的变化曲线。可以看出,经过不同剂量 Fe-Si-B^{AR} 去除后,Cu(II)浓度均发生明显下降,这说 明 Fe-Si-B^{AR} 能对 Cu(II)进行有效地去除。通过拟合 发现,Cu(II)浓度随时间的变化符合化学反应动力 学中的伪一级动力学模型,其表达式如式(1)所示^[7,19]

$$C_{\rm t}/C_0 = \exp\left(-k_{\rm obs}/t\right) \tag{1}$$

式中,*C*_t为不同反应时间下 Cu(II)的浓度;*C*₀为 Cu (II)的初始浓度;*k*_{obs}为表观反应速率系数;t为反应 时间。根据拟合结果,随着 Fe-Si-B^{AR}剂量从 0.08 增 加到 1 g/L,反应速率常数从 0.041 增加到 0.449 min⁻¹, 同时,Cu(II)的去除率从 85%升高到 99%(图 3b).







图 3 Cu(II)浓度随时间变化与 Cu(II)去除效率及还原量随条带剂量的变化 Fig.3 The concentration of Cu(II) changes with time the removal efficiency of Cu(II) with ribbons dosages 这是由于 Fe-Si-B^{AR} 剂量的增加提高了条带的表面 积及反应位点数目。此外,由于 Fe-Si-B^{AR} 中添加了 类金属元素 Si 和 B,所以 0.08 g/L Fe-Si-B^{AR} 中参与 反应的零价铁含量远小于 0.08 g/L,但其对 100 mg/L Cu (II)的去除率已高达 85%,表明非晶态的零价铁 对 Cu (II)具有高的去除反应活性。虽然 Cu (II)的 去除率随条带剂量的增加而增加,但是 Cu (II)的还 原量(即,单位质量 Fe-Si-B^{AR} 还原 Cu (II)的数量) 随着条带剂量的增加而减少(图 3b)。Cu (II)的还原 量用 q 表示,如式(2)所示

$$q = (C_{\rm t} - C_0) V/W \tag{2}$$

 C_t 和 C_0 分别为 t=0和 60 min 时溶液中 Cu (II) 的浓度, V 为溶液体积, W 为每次加入 Fe-Si-B^{AR}的 剂量。Cu (II)还原量的减少可能是由于反应位点的 不饱和或部分填充, 因为反应活性位点的数量随着 Fe-Si-B^{AR}含量的增加而增加, 但是溶液中 Cu (II)的 初始浓度保持不变, 即 Fe-Si-B^{AR}还没有达到它的饱 和去除能力。考虑到 Fe 基非晶合金作为非晶变压 器铁芯的主要原材料, 工业化的大批量生产使其成 本低廉, 且使用过的条带方便回收, 因此实际应用 中可通过增加条带剂量来提高 Cu (II)的去除率^[11-13]。

2.3 Fe-Si-B 非晶合金条带对 Cu(II)的去除机理研究

为了研究表面产物层对 Fe-Si-B^{AR} 去除 Cu (II) 效率的影响,对反应过程中条带表面的形貌进行观 察。图 4 为 Fe-Si-B^{AR} 在含 Cu(II)溶液中反应不同时 间后自由面的 SEM 图。从图中看出,反应前(图 4a) 条带表面是光滑平整的,没有附着物。反应 5 min 后 (图 4b),条带表面出现附着物,而且这些附着物不 是成片的均匀分布,可见条带表面存在优先反应的 区域,发生初步还原。反应进行15min以后(图4c), 条带表面附着物增多,连成片状,并整片翻起,有部 分片状产物已经从条带表面脱落,使得条带内层的 新鲜 Fe 基体裸露在外,且出现大量类似点蚀蚀坑形 貌。Zhang 等^[14]在 Fe 基非晶合金对偶氮染料的脱色 性能研究中也发现相似现象,他们认为这主要是由 于随着反应的进行, 部分铁元素以 Fe²⁺ 的形式不断 流失,同时也导致 Si 和 B 的流失,从而形成了一种 以残留的单质元素和各种化合物为骨架的松散结 构,这种结构增加了反应的接触面积,因而提高了偶 氮染料的脱色效率。反应 60 min 以后(图 4d),附 着在条带表面的产物层已大面积脱落,裸露的新 鲜 Fe基体表面可继续参与氧化还原反应,增加了 Cu(II)的去除效率,并且提高了 Fe-Si-B^{AR} 的重复使 用性能。

通过分析条带表面产物层的成分可以进一步了 解 Fe-Si-B^{AR} 对 Cu(II)的去除机理。图 5 为反应结束 后产物层的 XRD 衍射图谱。结果显示 Fe-Si-B^{AR} 去 除 Cu(II)时生成的薄膜主要为 Cu₂O 和 Cu⁰,说明 Fe-Si-B^{AR} 主要是通过氧化还原反应去除 Cu(II),这 与用晶态零价铁粉处理 Cu(II)的机理一致。研究表 明,晶态零价铁对重金属离子的去除作用与重金属 的标准还原电势有关^[15]。Cu(II)的标准氧化还原电 势 E⁰ 为 +0.34V,远大于 Fe/Fe²⁺(-0.44V),其去除机 理主要是被零价铁还原。反应方程式如下^[16]:

$$Fe^{0}+Cu^{2+}\rightarrow Fe^{2+}+Cu^{0}$$
(3)

(4)

 $Fe^{0}+2Cu^{2+}+H_{2}O \rightarrow Fe^{2+}+Cu_{2}O+2H^{+}$



(c)15 min (d)60 min 图 4 Fe-Si-B^{AR}与 Cu(II)溶液反应不同时间的表面 SEM 图 Fig.4 SEM images of Fe-Si-B^{AR} reaction with different time



Fig.5 XRD pattern of product layer after the reaction

从 XRD 图中看出 Cu⁰ 的衍射峰强度远高于 Cu₂O,说明反应结束后,沉淀物中 Cu⁰ 的含量大于 Cu₂O,这是由于 Fe 基非晶合金作为一种超疏水性 功能材料,在吸附溶液中 Cu(II)的同时可减少对水 的吸附,因此更容易发生反应(3),产生大量的单质 铜,这意味着不需要再进行酸洗提取铜^[17]。而晶态零 价铁与 Cu(II)反应后的产物中 Cu₂O 的含量远高于 Cu⁰,需要再加入酸溶液来提高铜单质的提取率^[18]。

上述实验结果表明 Fe-Si-B^{AR} 去除 Cu(II)的反 应途径如图 6。Cu(II)被吸附到条带表面,与零价铁 发生氧化还原反应生成 Cu₂O 和 Cu⁰。反应过程中条 带表面形成的硅酸盐和硼酸盐不断溶解,导致 Si 和 B 元素的流失,产物层失去支撑而脱落,同时,内 层 Fe-Si-B^{AR} 的高活性表面暴露出来,使得反应继续 进行。





3 结论

(1)随着 Fe-Si-B^{AR} 的剂量从 0.08 增加到 1 g/L, Cu (II)去除率从 85%升高到 99%,去除过程符合伪 一级动力学模型。

(2)Fe-Si-B^{AR}主要是通过氧化还原反应去除 Cu (II),反应中,由于类金属元素 Si 和 B 的流失,导致 条带表面产物层容易脱落,使得内层的非晶态 Fe 继续参与反应。

参考文献:

- None. Biology of freshwater pollution: By C. F. Mason. Longman, Harlow. 1982. [J]. Environmental Pollution, 1982, 29(2):165.
- [2] Olomukoro J O, Ezemonye L I N. Assessment of the macro-invertebrate fauna of rivers in southern Nigeria [J]. Zoologica Africana, 2007, 42(1):1-11.
- [3] Tchounwou P B, Yedjou C G, Patlolla A K, et al. Heavy Metals Toxicity and the Environment[J]. EXS, 2012, 101(101):133.
- [4] LO, Irene M C, LAM, et al. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr (VI) removal [J]. Water Research, 2006, 40(3):595-605.
- [5] Yue C, Jiao C, Fan W. Synthesis and characterization of coated zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Pbions [J]. Desalination & Water Treatment, 2014, 54 (2):1-9.
- [6] Fu F, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 267(3):194-205.
- [7] 唐尧. 铁基非晶合金制备及偶氮染料降解性能研究[D]. 北京:清 华大学, 2015.
- [8] 王一禾,杨鹰善.非晶态合金[M].北京:冶金工业出版社,1989.
- [9] Hasegawa, Ryusuke. Glassy metals : magnetic, chemical, and structural properties[M]. CRC Pr. Inc, 1983.
- [10] Tang Y, Shao Y, Chen N, et al. Insight into the high reactivity of commercial Fe-Si-B amorphous zero-valent iron in degrading azo dye solutions[J]. RSC Advances, 2015(5):34032.
- [11] 崔鹤松. 非晶合金变压器与硅钢变压器的技术性能研究 [J]. 电器工业,2017,12(6):76-81.
- [12] 徐雪娇,朱正吼,尹镭.大高度的非晶变压器磁芯制备及其性能 研究[J].功能材料,2012,43(4):480-483.
- [13] Wang W H. Bulk Metallic Glasses with Functional Physical Properties[J]. Advanced Materials, 2010, 21(45):4524-4544.
- [14] Zhang C Q, Zhu Z W, Zhang H F, et al. On the decolorization property of Fe-Mo-Si-B alloys with different structures [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(1):61-64.
- [15] Li X Q, Zhang W X. Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles-A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(19):6939-6946.
- [16] Karabelli D, Çağr1 Üzüm, Shahwan T, et al. Batch Removal of Aqueous Cu²⁺ Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14):4758-4764.
- [17] Zhang C, Wu Y, Liu L. Robust hydrophobic Fe-based amorphous coating by thermal spraying[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101 (12):44.
- [18] Karabelli D , Cagğrl Üzüm, Shahwan T , et al. Batch Removal of Aqueous Cu²⁺ Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron: A Study of the Capacity and Mechanism of Uptake [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14):4758-4764.
- [19] 李金祺. Fe-Si-B 非晶合金去除水中 Cu(II)和 Ni(II)的性能研究[M]. 2019.