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 Cu_2O。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 Jinying[1], ZHANG Xiangyun[1], LI Shixia[2], YUAN Zizhou[1]

(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 Cu_2O. 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 Fe^0 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[5-7]。

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[8,9]。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 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 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

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

1 试验材料与方法

按照 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 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 1 g/L 的 Fe-Si-B^{AR} 置于 1L 烧杯中，加入 500 mL 质量浓度为 100 mg/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 300 r/min 的转速搅拌 1 h，温度控制在 298 K，每隔一定时间取 5 mL 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 2θ=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(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。

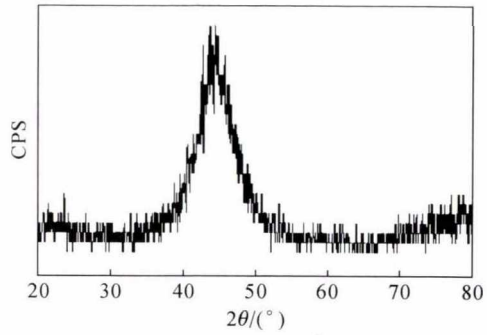


图 1 Fe-Si-B^{AR} 非晶薄带的 XRD 图谱

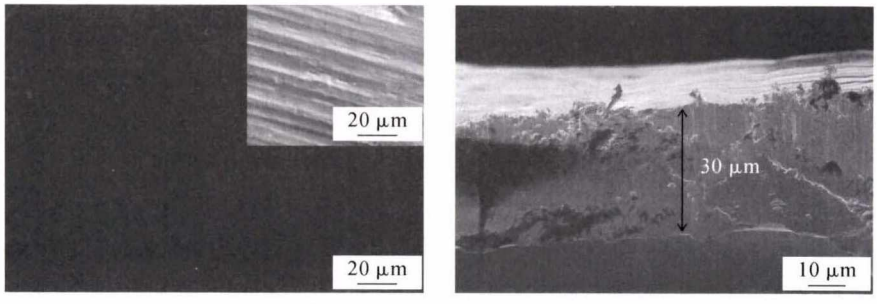
Fig.1 XRD spectrum of the Fe-Si-B^{AR} amorphous alloy ribbons

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]

$$C_t/C_0 = \exp(-k_{obs}/t) \quad (1)$$

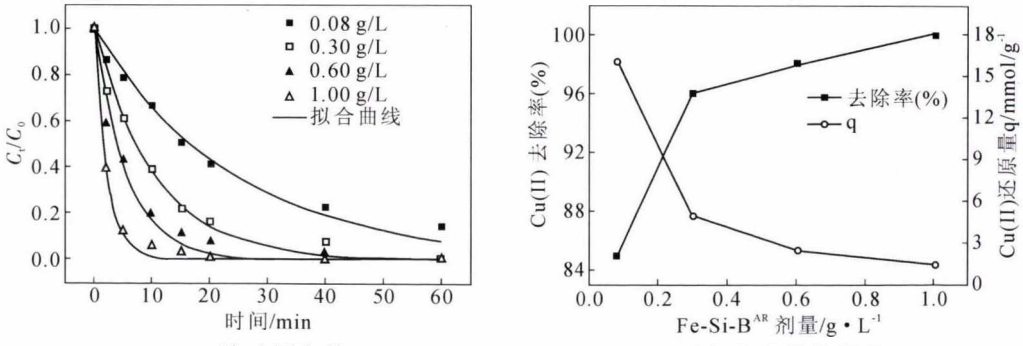
式中，C_t 为不同反应时间下 Cu(Ⅱ)的浓度；C_0 为 Cu(Ⅱ)的初始浓度；k_{obs} 为表观反应速率系数；t 为反应时间。根据拟合结果，随着 Fe-Si-B^{AR} 剂量从 0.08 增加到 1 g/L，反应速率常数从 0.041 增加到 0.449 min^{-1}，同时，Cu(Ⅱ)的去除率从 85%升高到 99%(图 3b)，



(a)自由面和铜辊接触面　　(b)截面

图 2 Fe-Si-B^{AR} 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the Fe-Si-B^{AR} amorphous alloy ribbons



(a)随时间变化　　(b)条带剂量的变化

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

$$q=(C_t - C_0)V/W \tag{2}$$

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]。

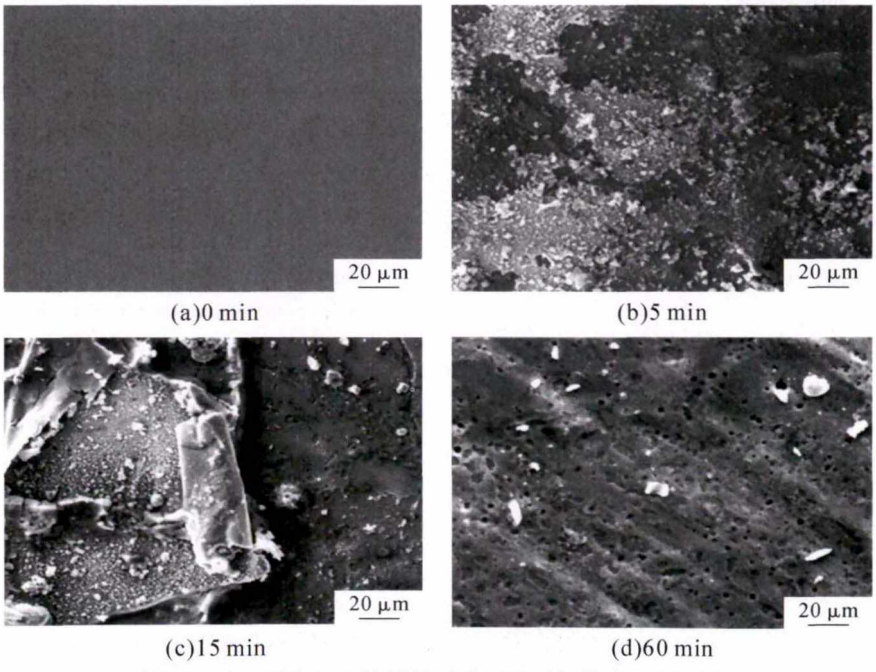
2.3 Fe-Si-B 非晶合金条带对 Cu(Ⅱ)的去除机理研究

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 15 min 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 Fe^{2+} 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 Cu_2O 和 Cu^0，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 E^0 为 +0.34V，远大于 Fe/Fe^{2+}(-0.44V)，其去除机理主要是被零价铁还原。反应方程式如下[16]：

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

$$Fe^0+2Cu^{2+}+H_2O\rightarrow Fe^{2+}+Cu_2O+2H^+ \tag{4}$$



(a)0 min　(b)5 min　(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

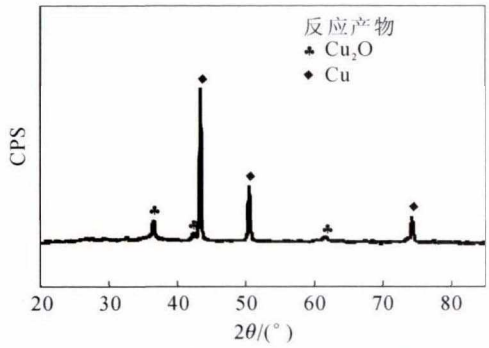


图 5 反应结束后产物层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of product layer after the reaction

从 XRD 图中看出 Cu^0 的衍射峰强度远高于 Cu_2O，说明反应结束后，沉淀物中 Cu^0 的含量大于 Cu_2O，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 Cu_2O 的含量远高于 Cu^0，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 Cu_2O 和 Cu^0。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。

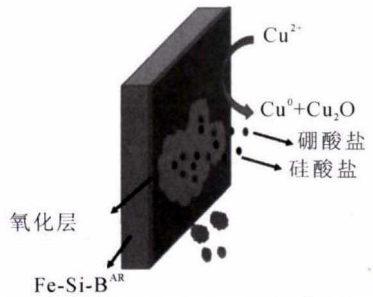


图 6 Fe-Si-B^{AR} 非晶合金条带去除 Cu(Ⅱ)的反应示意图
Fig.6 Schematic diagram of the removal of Cu(Ⅱ) on the surface of Fe-Si-B^{AR} amorphous alloy ribbons

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：

[1] 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, Çağrl Üzüm, Shahwan T, et al. Batch Removal of Aqueous Cu^{2+} Ions Using Nanopar ticles 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 Cu^{2+} 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.