doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.10.013

Fe-Si-B 非晶合金去除水中 Pb(Ⅱ)的性能及机理研究

杜进英[1],张香云[1,2],袁子洲[1]

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050;
2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院,浙江 温州 325105)

摘要:采用单辊甩带法成功制备了 Fe-Si-B 非晶合金条带(Fe-Si-B^{AR}),研究其对水中 Pb(Ⅱ)的去除性能及机理,并与 48 μm 铁粉(Fe^{CP})进行对比。结果表明,相同试验条件下,Fe-Si-B^{AR} 去除水中 Pb(Ⅱ)的表面积约化反应速率常数是 Fe^{CP} 的 87 倍。分析表明,Fe-Si-B^{AR} 优异的去除性能得益于非晶合金独特的原子结构及 Si 和 B 的添加。处于亚稳态的零价铁具有更大的反应活性,且无序的原子排列方式增加了非晶条带表面的反应活性位点。Si 和 B 的添加使产物层容易失去支撑而从条带表面脱落,使得内层零价铁以效率更高的还原去除方式固定 Pb(Ⅱ)。

关键词:Fe-Si-B 非晶合金;Pb(Ⅱ);零价铁;去除效率

中图分类号:TG139.8;X703 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2020)10-0064-06

Study on Performance and Mechanism of Removal of Pb(Ⅱ) from Water with Fe-Si-B Amorphous Alloy

DU Jin-ying[1], ZHANG Xiang-yun[1,2], YUAN Zi-zhou[1]

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Wenzhou Engineering Institute of Pump and Valve, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, Zhejiang, China)

Abstract: Fe-Si-B amorphous alloy ribbons (Fe-Si-B^{AR}) were successfully prepared by melt-spinning method. Its removal performance and mechanism of Pb (Ⅱ) in water were studied and compared with 48 μm iron powder (Fe^{CP}). The results show that under the same experimental conditions, the surface normalized reaction rate constant of Fe-Si-B^{AR} to remove Pb (Ⅱ) in water is 87 times of Fe^{CP}. The analysis shows that the excellent removal performance of Fe-Si-B^{AR} is ascribed to unique atomic structure of amorphous alloy and addition of Si and B. The zero-valent iron in metastable state has greater reactivity, and the disordered arrangement of atoms improves reactive sites on surface of amorphous ribbons. Addition of Si and B makes the product layer easily lose support and fall off from surface of ribbons, which enables zero-valent iron in inner layer to fix Pb (Ⅱ) by a more efficient reduction and removal method.

Key words: Fe-Si-B amorphous alloy; Pb (Ⅱ); zero-valent iron; removal efficiency

收稿日期:2020-06-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51661015);浙江省自然科学基金资助项目(LQ20E010002);甘肃省科技计划项目(18JR2RB001)

作者简介:杜进英(1994-),女,甘肃武山人,硕士研究生;通信作者:袁子洲(1964-),男,江苏泰兴人,教授,博士生导师

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

重金属废水污染已成为亟待解决的主要环境问题,重金属离子会与人体内的蛋白质、酶等产生很强烈的相互作用,并在人体的某些器官中积累,从而引起中毒[1-2]。人体内 Pb 摄入量达到 5 mg/kg 就会引起 Pb 中毒现象,导致贫血、水肿等症状,甚至造成肾衰竭[3-6]。目前治理重金属废水应用最广泛的是零价铁,它可以将高价态的重金属离子还原成无毒的金属单质。但传统的晶态铁粉由于表面容易被氧侵蚀,导致反应活性降低[7-9]。为此,研究人员对传统铁粉进行改性研究,制备出了比表面积更大的纳米零价铁粉(NZVI),但是 NZVI 的制备成本高,且易团聚,尺寸较小而容易进入人体,造成二次伤害[11-12]。因此,如何在保持零价铁低成本的同时提高其反应活性,对重金属污染水的治理具有重大意义[13-16]。

Fe 基非晶合金在热力学上处于亚稳态,具有比晶态合金更高的反应活性。研究[17-19]表明,Fe 基非晶合金比晶态铁粉对偶氮染料的降解速率要高。基于相同的原理,Fe 基非晶合金作为特殊的零价铁材料可能具有更优异的重金属离子去除性能,但目前关于 Fe 基非晶合金污染水治理的研究多集中于有机染料的降解。本文采用 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶合金条带代替 Fe^{CP} 对水中 Pb(Ⅱ)进行去除效率研究,并深入探讨了 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 非晶条带对 Pb(Ⅱ)的去除反应机理,为重金属离子的治理提供了新的方法,同时拓宽了 Fe 基非晶合金在污染水治理方面的应用范围。

1　材料及研究方法

Fe-Si-B 非晶合金的制备过程及表征参见本课题组之前的研究[15]。

用去离子水配置质量浓度为 100 mg/L 的 Pb(Ⅱ)溶液,量取 500 mL 置于 1 L 烧杯中,再加入 1 g/L 的 $Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$,在 25 ℃下,以 300 r/min 的转速持续搅拌 1 h(J-3 型恒温磁力搅拌器),每隔一定时间取 5 mL 上清液并过滤,上清液中 Pb(Ⅱ)浓度使用 M31-AA2600 型原子吸收分光光度计测定。

2　结果与讨论

2.1　Fe-Si-B 非晶合金的表征

$Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 与 48 μm Fe^{CP} 的 XRD 谱见图 1,可以看出,$Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 仅在 40°～45°存在一个扁平的非晶漫散峰,表明所制备的 $Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 为非晶相。48 μm 铁粉由单一 α-Fe 相组成。

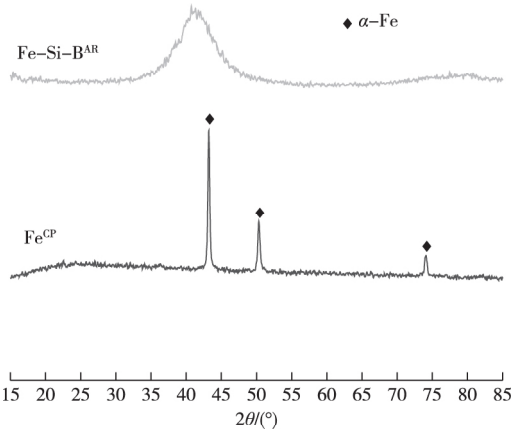


图 1　$Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 与 Fe^{CP} 的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern spectrum of $Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ and Fe^{CP}

2.2　Fe-Si-B 非晶合金对 Pb(Ⅱ)的去除效率

相同条件下,48 μm Fe^{CP} 与 $Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 去除水中 Pb(Ⅱ)时浓度随时间的变化曲线见图 2。从图 2 可以看出,在反应 60 min 时,$Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 对 Pb(Ⅱ)的去除率达到 96.8%,而此时 48 μm Fe^{CP} 对 Pb(Ⅱ)的去除率只有 76.7%。

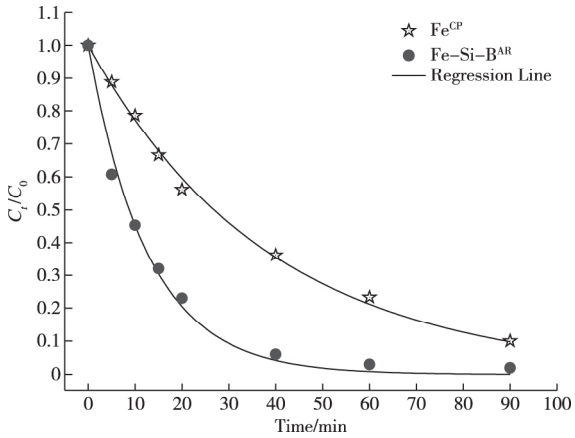


图 2　Fe^{CP} 与 $Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 去除水中 Pb(Ⅱ)时浓度随时间的变化曲线

Fig. 2　Curves of Pb(Ⅱ) concentration with time during removal of Pb(Ⅱ) with Fe^{CP} and $Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$

通过拟合发现,可以用伪一级动力学方程来表征 Pb(Ⅱ)浓度随反应时间的变化过程,如式(1)所示:

$$C_t/C_0 = \exp(-K_{obs}/t) \tag{1}$$

式中各符号的含义见文献[15]。拟合结果显示,$Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 和 48 μm Fe^{CP} 去除 Pb(Ⅱ)的表观反应速率系数 K_{obs} 分别为 0.079、0.025 min^{-1}。由于材料的比表面积会影响其本征反应活性,因此采用表面积约化反应速率系数 K_{SA} 来表征 $Fe\text{-}Si\text{-}B^{AR}$ 和

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

48 μm Fe^{CP}的反应速率[20]。K_{SA}可由式(2)表示：

$$K_{SA}=K_{obs}/\rho_a \quad (2)$$

式中 ρ_a为材料反应过程中表面积浓度。48 μm Fe^{CP}的比表面积为 0.339 m^2/g(BET 法测试)。本研究按照 ZHANG 等[21]的方法求得条带的比表面积为 0.013 m^2/g。计算得到，48 μm Fe^{CP}和 Fe-Si-B^{AR}的 K_{SA}分别为 0.07、6.08 L/(m^2 · min)。Fe-Si-B^{AR}的 K_{SA}值约为 48 μm Fe^{CP}的 87 倍，说明尽管 Fe-Si-B^{AR}的比表面积远小于 48 μm Fe^{CP}，且由于 Si 和 B 的添加，反应过程中相同投加量的 Fe-Si-B^{AR}中零价铁的含量比 Fe^{CP}低，但 Fe-Si-B^{AR}仍表现出较 Fe^{CP}更高的 Pb(Ⅱ)去除效率。由此说明非晶态的零价铁具有比晶态零价铁更高的反应活性。

3 Fe-Si-B 非晶合金对 Pb(Ⅱ)去除机理的研究

为了确定 Fe-Si-B^{AR}和 48 μm Fe^{CP}对 Pb(Ⅱ)的去除方式，采用 X 射线光电子衍射检测两种铁材料表面 Pb 元素的化学价态。图 3 为两种铁材料中 Pb $4f_{7/2}$ 的 XPS 图谱，从图 3 可看出，Fe-Si-B^{AR}的谱线在 136.7、138.5 eV 处存在两个峰，分别对应 Pb 元素的两种不同的化学状态，即 Pb^0和 Pb(Ⅱ)。而 48 μm Fe^{CP}的谱线中仅在结合能为 138.7 eV 的位置出现一个峰，其对应物质为 Pb(Ⅱ)。这说明 48 μm Fe^{CP}是通过表面吸附的方式去除水中的 Pb(Ⅱ)，可能的原因是晶态零价铁粉本身反应活性低，且大气条件下存在铁粉表面被氧化层覆盖，形成物理屏障，阻碍了内层 Fe^0与水中 Pb(Ⅱ)之间的电子传输；而 Fe-Si-B^{AR}是以还原和吸附的方式去除水中的 Pb(Ⅱ)，这意味着条带表面氧化层不会影响 Fe-Si-B^{AR}中 Fe^0与 Pb(Ⅱ)之间的电子传递。

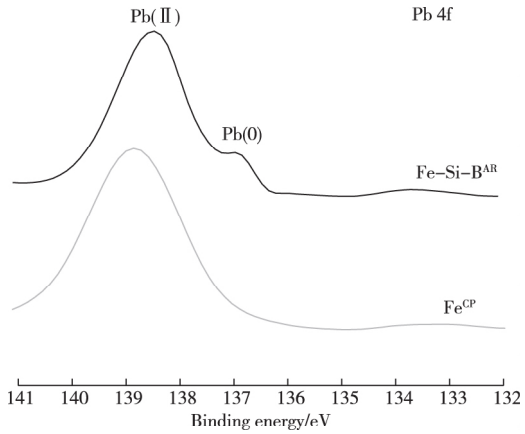


图 3 反应结束后剩余沉淀物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of remaining sediment after reaction

对反应结束后的 Fe-Si-B^{AR}表面元素进行 XPS 光电子能谱分析，并通过 Avantage 软件对 O 1s 和 Fe 2p 的图谱进行分峰拟合。图 4a 是 O 1s 的分峰拟合图谱，结果显示氧元素存在三种不同的化学状态，分别为 O^{2-}(529.3 eV)、OH^-(530.7 eV)、O-Si/B/H_2O(532.2 eV)，图 4b 是 Fe 2p 的分峰拟合图谱，对处于较高能级的 Fe $2p_{3/2}$进行拟合，结果显示，在结合能为 706.3、710.5 和 711.6 eV 出现三个峰，分别对应物质 Fe^0、Fe^{2+}和 Fe^{3+}。由此可知，反应结束后 Fe-Si-B^{AR}表面氧化层的主要成分为 Fe^0(706.3 eV)、FeO_x(Fe^{2+}，710.5 eV)和 FeOOH(Fe^{3+}，711.6 eV)。表明随着反应的进行，零价铁水解产生的部分铁氧化物和铁氢氧化物等产物会附着在非晶条带表面。其中 FeOOH 具有很强的络合能力，可以进一步吸附水中的 Pb(Ⅱ)，从而表现出较高的 Pb(Ⅱ)去除效率。

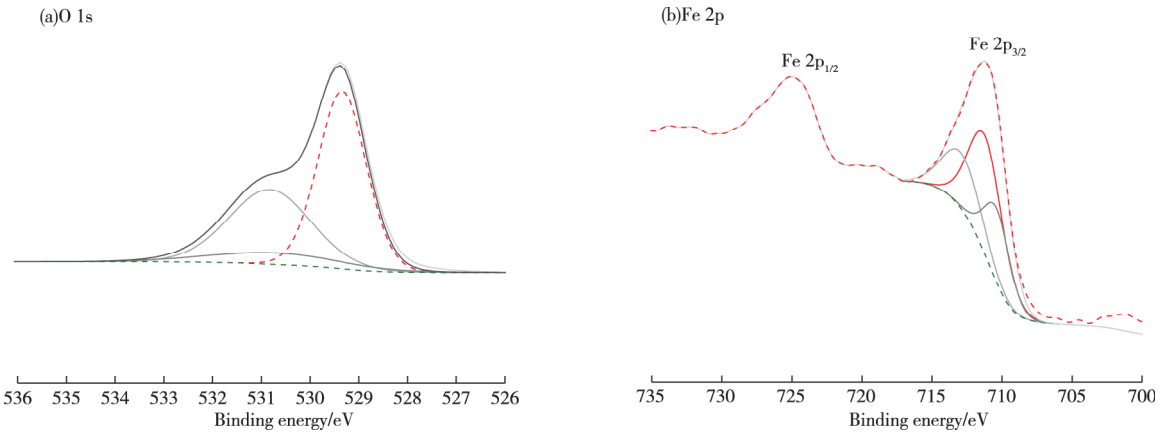
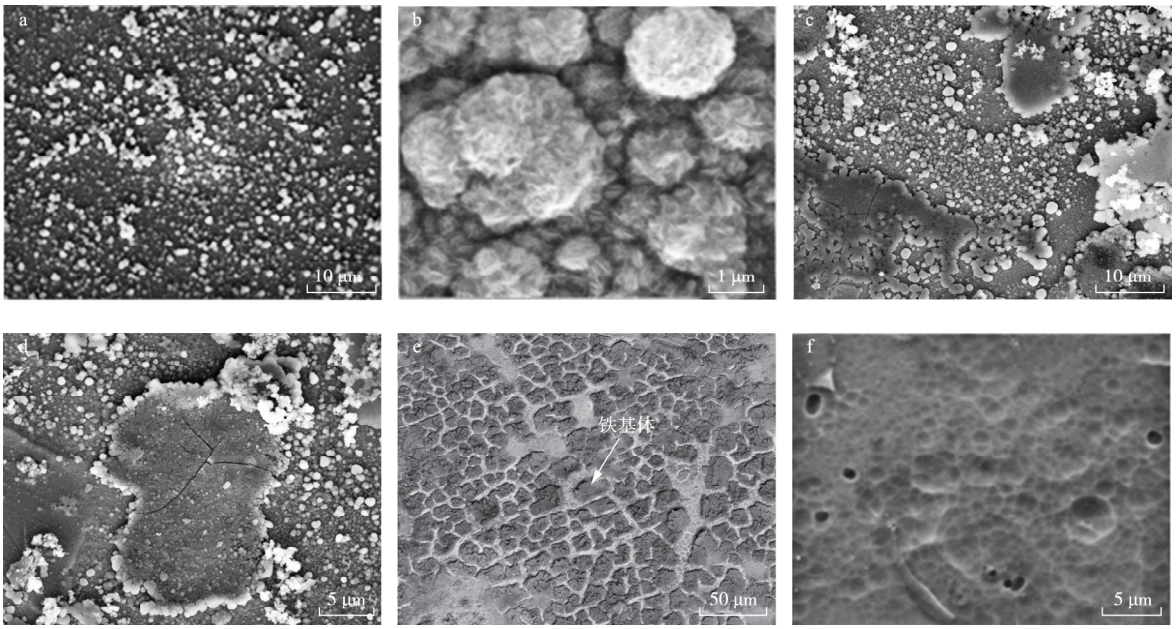


图 4 反应结束后 Fe-Si-B^{AR}表面 XPS 谱

Fig. 4 XPS diagrams of Fe-Si-B^{AR} surface after reaction

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 5a～5f 为 Fe-Si-B^{AR}在含 Pb(Ⅱ)溶液中反应不同时间后的 SEM 图。如图 5a 所示,反应 2 min 左右,条带表面产生直径约为 1～2 μm 的球状微晶,其表面存在 0.1 μm 的网状结构(图 5b),使得水中的 Pb(Ⅱ)可以通过这些微孔进一步接触到非晶条带,进而发生电子传递。反应 5 min 左右(图 5c),球状微晶不断长大并连成片状,且片状区域出现裂纹(图 5d),可能是在反应过程中的机械搅拌和水流对条带的冲刷造成的。反应 20 min 后(图 5e),片状产物层从条带表面脱落,内层的新鲜 Fe 基体裸露在外,形成一种 20 μm 左右的网格状骨架结构。这可能是由于随着反应的进行,Si、B 在合金表面形成的硅酸盐和硼酸盐比铁氧化物具有更高的溶解性,更容易进入水溶液,使得条带表面的产物层失去支撑而脱落,从而形成了一种以残留单质元素和各种化合物为骨架的松散结构[21-22]。图 5f 是产物层脱落后内层新鲜铁基体的表面形貌,可以看到铁基体上出现类似点蚀蚀坑形貌,且没有其它附着物,可以继续参与氧化还原反应。除此之外,在两种铁材料中均存在 FeOOH,其具有很强的络合能力,可以吸附水中的 Pb(Ⅱ)。因此,Fe-Si-B^{AR}表现出高的 Pb(Ⅱ)去除速率主要是得益于条带表面产物层脱落后内层新鲜零价铁对 Pb(Ⅱ)的还原去除作用。



(a)、(b)2 min;(c)、(d)5 min;(e)、(f)20 min

图 5　Fe-Si-B 非晶合金条带浸入 Pb(Ⅱ)溶液中反应不同时间的表面形貌

Fig. 5　Surface morphologies of Fe-Si-B^{AR} reaction with Pb(Ⅱ) in different time

4　电化学测试

Fe-Si-B^{AR}表现出明显优于 48 μm Fe^{CP}的 Pb(Ⅱ)去除性能,这可能与两种铁材料中 Fe 原子的失电子能力相关。在相同的电化学环境中,开路电势的差异能够反映出不同工作电极的得失电子能力。图 6 为两种尺寸相近的纯铁条带与 Fe-Si-B^{AR}材料在含 Pb(Ⅱ)溶液中的开路电势及动电位极化曲线。从图 6a 可以看出,纯铁条带的开路电势明显高于 Fe-Si-B^{AR},说明 Fe-Si-B^{AR}中的 Fe 原子更容易失去电子,从而作为电子供体为 Pb(Ⅱ)的还原提供电子,进而体现出较 48 μm Fe^{CP}更高的还原去除能力[23]。图 6b 可以看出,Fe-Si-B^{AR}的腐蚀电位倾向较大,也即越容易失去电子,预示着更容易发生还原反应,这与开路电势测量结果相符。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

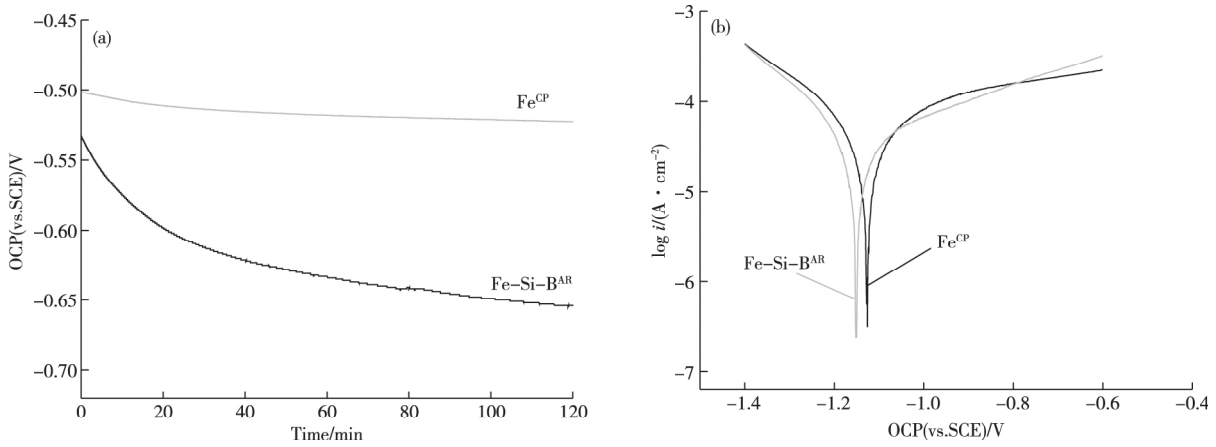


图 6 两种铁材料在含 Pb(Ⅱ)溶液中的开路电势(a)及动电位极化曲线(b)

Fig. 6 Open circuit potential(a) and potentiodynamic polarization curves(b) of two iron materials in solution containing Pb(Ⅱ)

5 结论

1)在相同试验条件下,Fe-Si-B^{AR}去除 Pb(Ⅱ)的表面积约化反应速率系数是 48 μm Fe^{CP}的 87 倍,且 Fe-Si-B^{AR}去除 Pb(Ⅱ)的过程符合伪一级动力学模型。Fe-Si-B^{AR}主要以还原和吸附两种方式去除水中 Pb(Ⅱ)。

2)Fe-Si-B^{AR}对水中 Pb(Ⅱ)具有优异的去除性能,一方面是得益于非晶态结构,另一方面是由于类金属元素 Si 和 B 的添加降低了产物层的致密性,使其形成松散的骨骼结构,容易暴露出内层新鲜铁基体并使其能以去除速率更高的还原去除方式固定水中的 Pb(Ⅱ)。

参考文献

[1] 李钰婷,张亚雷,代朝猛,等.纳米零价铁颗粒去除水中重金属的研究进展[J].环境化学,2012,39(9):1349-1354.
LI Y T,ZHANG Y L,DAI C M,et al. The advance on removal of heavy metals in water by nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Chemistry,2012,39(9):1349-1354.

[2] LI X Y,ZHANG M,LIU Y B,et al. Removal of U(VI) in aqueous solution by nanoscale zero-valent iron (nZVI)[J]. Water Quality,Exposure & Health,2013,5:31-40.

[3] 周欣.零价铁去除废水中的铅和汞[D].重庆:西南大学,2013.
ZHOU X. Removal of lead and mercury from wastewater by zero valent iron[D]. Chongqing:Southwest University,2013.

[4] 阮迪云,汪惠丽.铅对儿童健康的影响,血铅检测及综合防治[C]//全国铅污染监测与控制治理技术交流研讨会.北京:中国环境科学学会,2007:413-420.
RUAN D Y,WANG H L. The influence of lead on children's health,blood lead detection and comprehensive prevention[C]//National technical exchange seminar on lead pollution monitoring and control. Beijing:Chinese Society of Environmental Sciences,2007:413-420.

[5] SUNDERMAN F W. A review of the carcinogenicities of nickel,chromium and arsenic compounds in man and animals[J]. Preventive Medicine,1976,5(2):279-294.

[6] BRYAN G W. The effects of heavy metals(other than mercury) on marine and estuarine organisms [J]. Proceedings of the Royal Society B:Biological Sciences,1971,177(1048):389-410.

[7] CHENG Y,JIAO C,FAN W J. Synthesis and characterization of coated zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Pb^{2+} ions [J]. Desalination & Water Treatment,2014,54(2):502-510.

[8] FU F L,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.

[9] 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.
TANG Y. Preparation of Fe based amorphous alloy and degradation of azo dyes[D]. Beijing:Tsinghua University,2015.

[10] RICHARD T W,MARY S M. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage[J]. Chemosphere,2003,53(7):720-725.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[11] LO I M C, LAM C S C, LAI K C K. Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr(VI) removal[J]. Water Research, 2006, 40(3): 595-605.

[12] 裴廷权,王里奥,钟山,等. 典型铬渣简易掩埋场铬渣及土壤铬污染特征和处置分析[J]. 环境工程学报, 2008, 2(7): 994-999.
PEI T Q, WANG L A, ZHONG S, et al. Pollution characteristics and treatment analysis of chromium residue and soil chromium in typical chromium residue simple stock[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(7): 994-999.

[13] 欧阳洪川,周洪宇,李亚强,等. 大蒜渣负载型纳米零价铁处理含 Cu(II)废水研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 74-78.
OUYANG H C, ZHOU H Y, LI Y Q, et al. Treatment of Cu^{2+}-bearing wastewater with nanosized zero-valent iron-loaded garlic residual[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(9): 74-78.

[14] 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(43): 34032-34039

[15] 张香云,杜进英,袁子洲. Fe-Si-B 非晶合金对溶液中 Cu(Ⅱ)的去除效率[J]. 材料导报, 2020, 34(4): 7010-7014.
ZHANG X Y, DU J Y, YUAN Z Z. Removal efficiency of Cu(Ⅱ) by Fe-Si-B amorphous alloy[J]. Materials Reports, 2020, 34(4): 7010-7014.

[16] 张卫民,李志勇,李亦然,等. 纳米零价铁对溶液中铅镉铬砷的去除性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(8): 63-65.
ZHANG W M, LI Z Y, LI Y R, et al. Study on removal performance of lead, cadmium, chromium and arsenic in solution with nanometer zero-valent iron[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(8): 63-65.

[17] WANG J Q, LIU Y H, CHEN M W, et al. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(12): 2567-2570.

[18] ZHAO Y F, SI J J, SONG J G, et al. Synthesis of Mg-Zn-Ca metallic glasses by gas-atomization and their excellent capability in degrading azo dyes[J]. Materials Science & Engineering, B. Solid-State Materials for Advanced Technology, 2014, 181: 46-55.

[19] 任英磊,岳春雨,王廷沣,等. Mg-Zn-Ca 非晶合金对酸性红偶氮颜料的降解能力[J]. 沈阳工业大学学报, 2016, 36(2): 133-139.
REN Y L, YUE C Y, WANG T F, et al. Degradation ability of Mg-Zn-Ca amorphous alloys on acid red azo dye[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2016, 36(2): 133-139.

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

[21] ZHANG C Q, ZHANG H F, LV M Q, et al. Decolorization of azo dye solution by Fe-Mo-Si-B amorphous alloy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(33/34): 1703-1706.

[22] ZHANG C Q, ZHU Z W, ZHANG H F, et al. Rapid reductive degradation of azo dyes by a unique structure of amorphous alloys[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(36): 3988-3992.

[23] 杜进英,张香云,李世霞,等. Fe-Si-B 非晶合金薄带对水中 Cu(Ⅱ)的去除性能及机理研究[J]. 铸造技术, 2020, 41(2): 111-114.
DU J Y, ZHANG X Y, LI S X, et al. Removal efficiency and mechanism of Cu(Ⅱ) from aqueous solution by Fe-Si-B amorphous alloy RS-ribbons[J]. Foundry Technology, 2020, 41(2): 111-114.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net