

# 非晶态合金在废水处理中的催化性能

裴烈飞<sup>1,2</sup>, 张香云<sup>1</sup>, 袁子洲<sup>1,✉</sup>

1 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050

2 白银矿冶职业技术学院矿冶工程学院, 甘肃 白银 730900

随着印染工业的发展,染料废水的排放已成为水体污染的主要来源之一。目前常用的降解剂零价铁(ZVI)表面钝化现象严重,活性中心类型单一,导致其对染料的降解效率低下。因此,急需开发反应活性高、循环利用性好的新型降解材料作为ZVI的替代品。而具有热力学亚稳态结构的非晶态合金(MGs)以其优异的催化活性,在催化反应领域的重要性逐渐凸显。研究表明,MGs在染料废水处理中表现出超高的降解效率、较低的金属浸出率和稳定的催化性能。本文较简洁地阐述了当前染料废水的污染现状及处理方法,着重介绍了铁基、镁基和其他非晶态合金作为环境催化剂对偶氮染料降解性能的研究进展,系统地综述了降解反应中的脱色、矿化、金属浸出、持续性和可重复使用等性能。与ZVI和晶态合金相比,独特的原子排布结构使MGs与染料的反应活化能降低,表现反应速率常数变大,价带顶下移,氧化还原电位降低,产物层更易脱落。对比传统降解材料发现MGs的性能优势明显。然而,MGs在工程应用中仍然存在着非晶形成能力差、金属浸出造成环境二次污染等问题。为此,本文对MGs催化剂的进一步开发及应用提出了几点建议:(1)MGs与其他强导电性物质(如生物炭)掺杂后制备成复合材料,可在降低MGs用量的同时提高电子传输能力;(2)建立非晶态-电子结构-催化性能之间的理论联系;(3)拓展其应用范围至石化废水、制药废水和食品加工废水等其他污染废水的处理工艺。以期MGs在环境污染降解领域提供更多新的参考。

关键词 非晶态合金 偶氮染料 降解 反应活性

中图分类号:X52 文献标识码:A

## Catalytic Performance of Amorphous Alloy in Wastewater Treatment

PEI Liefei<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiangyun<sup>1</sup>, YUAN Zizhou<sup>1,✉</sup>

1 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2 School of Mining and Metallurgical Engineering, Baiyin Mining and Metallurgical Vocational and Technical College, Baiyin 730900, Gansu, China

With the development of printing and dyeing industry, the discharge of dye wastewater has become one of the main sources of water pollution. At present, the commonly used degradation agent zero-valent iron (ZVI) has a serious surface passivation phenomenon and a single type of active center, which leads to its low degradation efficiency of dyes. Therefore, there is an urgent need to develop new biodegradable materials with high reaction activity and good recycling as a substitute for ZVI. The amorphous alloy (MGs) with thermodynamic metastable structure becomes more and more important in the field of catalytic reaction because of its excellent catalytic activity. The results show that MGs has ultra-high degradation efficiency, low metal leaching rate and stable catalytic performance in the treatment of dye wastewater. This paper briefly describes the current pollution status and treatment methods of dye wastewater, and focuses on the research progress of Fe-based, Mg-based and other amorphous alloys as environmental catalysts for the degradation of azo dyes. The properties of decolorization, mineralization, metal leaching, persistence and reusability in degradation are systematically reviewed. Compared with ZVI and crystalline alloys, the unique physical structure and properties lead to the decrease of activation energy, the increase of apparent reaction rate constant, the downward shift of valence band top, the decrease of redox potential and the shedding of product layer in the reaction with dyes. Compared with other traditional processing methods, it is found that the performance advantage of MGs is obvious. However, there are still some problems in engineering applications, such as poor amorphous forming ability, secondary environmental pollution caused by metal leaching and so on. For this reason, this paper puts forward some suggestions for the further development and application of MGs catalyst. (1) Compounding with other highly conductive substances (such as biochar) can reduce the amount of catalyst and improve the ability of electron transport at the same time. (2) The theoretical relationship between amorphous, electronic structure and catalytic performance should be established. (3) Its application scope should be extended to the treatment of petrochemical wastewater, pharmaceutical wastewater, heavy metal wastewater and other polluted wastewater. It is expected to provide more new references for MGs in the field of environmental pollutant degradation.

Key words amorphous alloy, azo dye, degradation, reaction activity

## 0 引言

近年来,全球合成染料市场年产量超过1 000万t,并继续以3%~4%的速度增长。同时,在染料的生产和使用过程中均伴随着能源消耗和环境污染。据调查,每生产1 kg合成染料约向环境排放744 L的废水<sup>[1-2]</sup>。给1 kg棉花染色,需要30~60 g染料和70~150 L水,其中10%~20%的染料因不能被完全利用而间接释放到水体环境中<sup>[3]</sup>。染料的组成成分主要为多苯环取代化合物以及铅、砷、铬、汞等重金属盐。此类物质具有高毒性、高色度、难降解等特性,一旦进入水体

生态圈将会对生态平衡造成严重的破坏。因此,对染料废水加以合理处理,不但可以减轻对环境的危害,保障人类身体健康,而且可以对净化后的水再利用,节约有限的水资源,符合国家倡导的可持续发展战略。

目前,在对染料废水处理的方法中,价格低廉的零价铁(ZVI)常被用作降解剂。然而,ZVI在降解过程中反应活性低、重复利用性差。因此,研究者将目光转向了具有特殊物理结构的非晶态合金(MGs)。MGs是金属熔体以约106 °C/s的冷却速度快速凝固成型的一种热力学亚稳态合金。其组分原子排布远离平衡状态位置,呈现长程无序、短程有序的特点。

基金项目:国家自然科学基金地区科学基金项目(51661015;52061024);甘肃省教育厅高校创新基金项目(2021B-553);浙江省自然科学基金(LQ20E010002)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51661015,52061024), the Innovation Fund Project of Education Department of Gansu Province (2021B-553) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ20E010002).

✉ yuazz@lut.cn

20080033-1

DOI:10.11896/cldb.20080033

MGs 独特的无序原子堆积结构(见图 1)使其具有晶态合金无法比拟的优良特性。已有研究表明,铁基非晶合金处理偶氮染料废水的表观反应速率系数是同组分晶态合金的 36 倍,是 ZVI 的 89 倍<sup>[4]</sup>。因此,具有高反应活性的 MGs 已成为废水处理或能量转换催化剂领域中极具优势的新型功能材料。

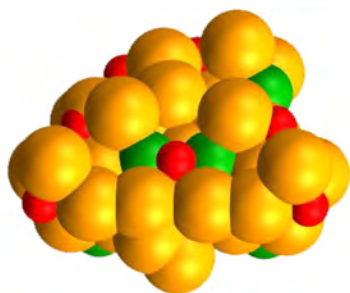


图 1 MGs 结构示意图  
Fig.1 Schematic diagram of MGs structure

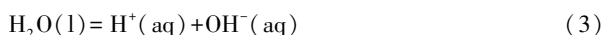
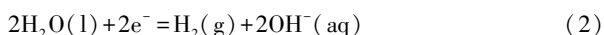
表 1 部分染料处理方法的优缺点  
Table 1 Advantages and disadvantages of some dye treatment methods

处理方法	适用范围	优点	缺点	应用举例	降解率/%
生化法	低浓度,生物可降解染料	成本低,技术可靠,处理后的废水达到排放的标准	处理周期长,效果不稳定	Ajaz 等 <sup>[5]</sup> 用脱氮菌 CBL-2 降解直接蓝 6	93
吸附法	水溶性染料,阳离子染料	对低浓度染料处理效果好	循环利用性差,成本高昂	Kong 等 <sup>[6]</sup> 用壳聚糖/羧甲基纤维素空心胶囊吸附酸性蓝	60
膜分离法	分散染料	能耗低,分离条件温和,选择性好	膜通量衰减迅速,处理量小	Liu 等 <sup>[7]</sup> 用聚哌嗪酰胺纳滤膜分离刚果红	91.8
高能物理法	普遍适用	不产生二次污染物	技术要求高,运行费用大	Lyu 等 <sup>[8]</sup> 采用高能超声振动与 Fe-Si-B 非晶粉体联合法降解亚甲蓝	99
化学氧化法	还原染料、硫化染料	降解速率快,可应用范围广	氧化剂本身对环境具有污染	Soheila 等 <sup>[9]</sup> 用纳米氧化锌/珍珠岩联合臭氧氧化直接蓝染料	94
电化学法	阳离子以外的染料	不产生二次污染物	能耗高,电极材料制备工艺复杂	Tang 等 <sup>[10]</sup> 通过电化学氧化法降解活性嫩黄 X-6G	72.8
光化学氧化法	普遍适用	将有机物彻底降解,反应速率快	光能转化效率低,催化剂价格较贵	Yang 等 <sup>[11]</sup> 以 Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /MIL-125 为催化剂在紫外灯照射下降解	79
化学絮凝法	分散染料、硫化染料	对分散染料、硫化染料等的染料废水处理效果好	沉淀物后续处理难度大	Rodrigues 等 <sup>[12]</sup> 采用硫酸亚铁混凝法处理纺织印染废水	74

## 2 MGs 在染料降解中的反应

### 2.1 脱色反应

染料脱色是指利用脱色剂破坏有机染料中的发色团以达到去除废水色度的目的,是表征降解效率的重要指标之一。发色团是能够在紫外或可见光区吸收光子发生跃迁的不饱和基团或化学键,包括 C=C、C=O、-N=N-、-NO<sub>2</sub> 和 -N=O 等。这类基团对光波选择性吸收并反射特定波长的光,使染料呈现不同颜色<sup>[13]</sup>。相应的发色团遭到破坏,染料便会失去颜色,反应过程如图 2 所示。MGs 对染料的降解机制主要包括还原降解和氧化降解。对于还原降解机制而言,分为两种反应过程:(1) MGs 直接向染料传递电子导致染料分子结构被破坏;(2) MGs 与 H<sub>2</sub>O 或 H<sup>+</sup> 反应生成具有很高反应活性的还原氢 [H], [H] 使偶氮键 (-N=N-) 断裂。具体反应方程如式(1)一式(7)。



本文通过整理近年来 MGs 在染料废水处理中的文献报道,在简述传统染料废水处理方法的基础上,分析了近年来出现的 MGs 高效降解偶氮染料的作用机理,重点讨论了铁基、镁基和其他非晶合金在染料废水处理中的应用现状,针对目前存在的问题展望了环境友好型 MGs 未来的发展方向和应用前景。

## 1 当前染料废水的处理方法

染料废水的处理方法一般分为物理处理法、化学处理法和生化处理法三大类。物理法可处理生物降解性差的污染物,一般应用于预处理阶段,主要包括吸附法、膜分离法和磁处理法等。化学法是通过将污染物氧化、还原或沉淀等方式净化水体,包括电化学法、化学氧化法及化学絮凝法等。生化法是利用微生物代谢活动降解污染物的水处理技术,包括厌氧处理法和好氧处理法。表 1 给出了部分染料处理方法的优缺点及适用范围<sup>[5-12]</sup>。

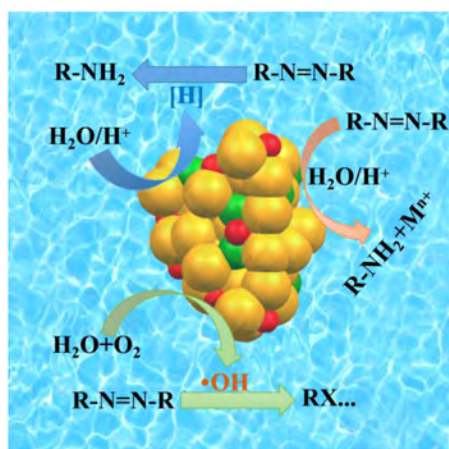
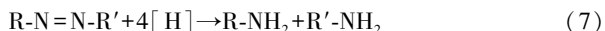
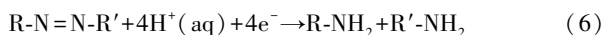
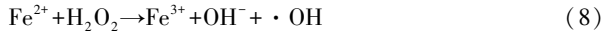


图 2 染料的脱色反应(电子版为彩图)

Fig.2 Decolorization of dyes

而氧化降解机制是将催化剂中的电子转移到过氧化物(过氧化氢、过硫酸盐)生成活性物质(羟基自由基( $\cdot OH$ )和

硫酸根),从而使污染物快速氧化。Fenton 法是通过氧化机制实现 MGs 对染料降解的主要方法。其原理是  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成高氧化还原电位( $E^0 = 2.7 \sim 2.8\text{V}$ )的  $\cdot\text{OH}$ (式(8)),  $\cdot\text{OH}$  具有很强的氧化性,可将有机污染物转化成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和无机小分子。通过使用铁基固体材料替代铁离子溶液可使生成的  $\text{Fe}^{3+}$  再次还原为  $\text{Fe}^{2+}$ (式(9)),可显著提高 Fenton 反应效率。



最新研究表明, MGs 具有比传统脱色剂更高效的脱色率。Wu 等<sup>[14]</sup>以  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ <sup>AR</sup> 非晶条带为脱色剂处理 40 mg/L 橙黄 II 废水,70 min 内完全去除色度,化学需氧量 COD 降低 52.4%。Chen 等<sup>[15]</sup>采用熔融纺丝法制备了  $\text{Mg}_{78}\text{Zn}_{22}$ <sup>AR</sup> 非晶条带,将其浸入 1 g/L 酸性橙废水,降解 1 h 左右染料完全失去颜色。而作为对照组的同组分晶态合金处理的废水仍具有较高的色度,  $\text{Mg}_{78}\text{Zn}_{22}$ <sup>AR</sup> 显示出更高的降解效率。

为了量化不同脱色剂的处理效率,研究者通常采用准一级动力学方程(式(10))拟合得到化学反应速率常数  $k_{\text{obs}}$ 。 $k_{\text{obs}}$  能够直观地表示化学反应进行的快慢程度。Tang 等<sup>[16]</sup>在相同实验条件下,采用非晶态条带  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ <sup>AR</sup>、晶态条带  $\text{Fe}_{84}\text{B}_{16}$ <sup>CR</sup> 和 300 目 ZVI 降解直接蓝 6,通过式(10)拟合得到三种材料的  $k_{\text{obs}}$  分别为  $7.84 \text{ min}^{-1}$ 、 $4.42 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.09 \text{ min}^{-1}$ 。Zhang 等<sup>[17]</sup>分别采用非晶条带 ( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ )<sub>78</sub> $\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup> 和退火条带

( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ )<sub>78</sub> $\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>CR</sup> 在相同的实验条件下降解直接蓝 II,结果显示非晶条带的  $k_{\text{obs}} = 0.136 \text{ min}^{-1}$ ,而退火条带的  $k_{\text{obs}} = 0.035 \text{ min}^{-1}$ 。通过 XRD 图(图 3)可进一步解释这一现象,非晶条带在退火过程中结晶,出现  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo}, \text{Si})$  固溶体、 $(\text{Fe}, \text{Mo})_x\text{B}_y$  化合物和一些未知相。固溶体保留了 ZVI 的部分脱色能力,而  $(\text{Fe}, \text{Mo})_x\text{B}_y$  化合物和未知相完全丧失了脱色能力,导致退火后条带的降解效率变低。表 2 总结了各类 MGs 降解染料废水的  $k_{\text{obs}}$ <sup>[18-27]</sup>。

$$\ln(C_t/C_0) = -k_{\text{obs}} \cdot t \quad (10)$$

式中: $t$  为时间; $C_t$  为反应  $t$  时刻的染料浓度; $C_0$  为染料初始浓度。

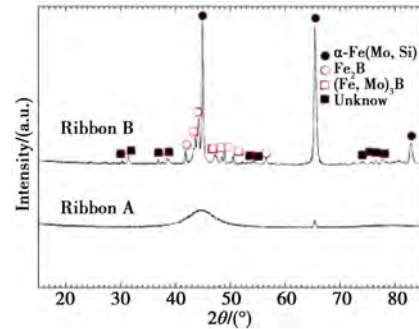


图 3 退火前后条带的 XRD 图(条带 A 为 ( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ )<sub>78</sub> $\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup>, 条带 B 为 ( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ )<sub>78</sub> $\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>CR</sup>)<sup>[17]</sup>

Fig.3 XRD patterns of ribbon A (( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ )<sub>78</sub> $\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup>) and ribbon B (( $\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}$ )<sub>78</sub> $\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>CR</sup>)<sup>[17]</sup>

表 2 几种非晶态合金在降解反应中的  $k_{\text{obs}}$

Table 2  $k_{\text{obs}}$  of several amorphous alloys in degradation reaction

脱色剂	目标染料	实验条件				降解机制	脱色率/%	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	参考文献
		温度/°C	染料初始浓度/(mg/L)	pH	时间/min				
$\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ <sup>AR</sup>	甲基橙	25	20	5.9	40	还原	100	0.13	[18]
( $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ) <sub>91.5</sub> $\text{Ni}_{8.5}$ <sup>AP</sup>	橙色 II	25	25	6	140	还原	100	4.5	[19]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup>	罗丹明 B	25	20	3	60	氧化	100	0.72	[20]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup>	艳红 3B-A	25	20	2	30	氧化	100	0.66	[21]
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ <sup>AP</sup>	直接蓝 6	25	20	7	30	还原	100	0.58	[22]
$\text{Mg}_{63}\text{Cu}_{16.8}\text{Ag}_{11.2}\text{Er}_9$ <sup>AR</sup>	橙色 II	30	100	6	30	还原	100	0.24	[23]
$\text{Fe}_{83}\text{Si}_2\text{B}_{11}\text{P}_3\text{C}_1$ <sup>AR</sup>	罗丹明 B	25	20	6	30	还原	100	0.36	[24]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ <sup>AR</sup>	橙色 II	25	100	3	30	还原	100	0.44	[25]
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{22}$ <sup>AR</sup>	甲基橙	25	100	6	60	还原	100	0.38	[26]
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ <sup>AR</sup>	亚甲基蓝	55	100	3	17	还原	100	0.56	[27]

注:上标 AR 表示非晶条带,AP 表示非晶粉末

## 2.2 矿化反应

染料的脱色反应只是证明染料中的发色团遭到了破坏,反应过程中产生的中间产物仍具有一定的毒性<sup>[28]</sup>。可见废水的色度不能完全反映降解材料对染料的处理能力。因此,研究者提出用矿化率的概念来反映降解材料对染料废水的处理效率。矿化是指将染料中的有机高分子分解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  或无机盐离子等小分子物质,可用水相中总有机碳(TOC)的去除量来衡量<sup>[29]</sup>。Jia 等<sup>[30]</sup>分别采用  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup>/ $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>CR</sup>/ $\text{H}_2\text{O}_2$  作为 Fenton 试剂处理亚甲基蓝污染废水,对比发现  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup>/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中  $\cdot\text{OH}$  的生成速率比  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>CR</sup>/ $\text{H}_2\text{O}_2$  中  $\cdot\text{OH}$  的生成速率快 5~10 倍。该体系 TOC 的去除率达到了 60%。这是由于  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup> 表面脱合金

化逐渐析出晶化的  $\alpha\text{-Fe}$ 、氧化铁和二氧化硅,最终形成穿孔增大了合金比表面积,同时避免了钝化膜的生成。Liang 等<sup>[31]</sup>用  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ <sup>AR</sup> 降解孔雀石绿废水,30 min 内将染料部分降解为最终产物  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,TOC 的去除率可达到 55%,降解剂中的 Fe 和 Si 没有明显的浸出。Jia 等<sup>[32]</sup>采用  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup> 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化刚果红染料,最佳实验条件为 pH=3.4、催化剂用量 0.5 g/L、染料浓度 20 mg/L、光照强度  $7.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 4 为  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ <sup>AR</sup> 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化刚果红染料时对废水中 TOC 的去除率。

## 2.3 金属离子的浸出

水相中浸出的金属离子主要有两种来源,一种为染料中含有的金属。它随着染料高分子结构的破坏而逐渐以离子形式进入水中。另一种为金属合金在降解染料的过程中发

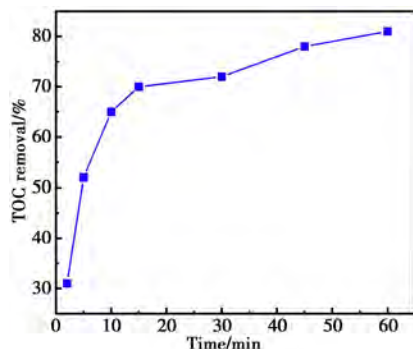


图4 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化氧化刚果红染料时对废水中TOC的去除率<sup>[32]</sup>

Fig.4 Removal rate of TOC by catalytic oxidation of Congo red dye with Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[32]</sup>

生氧化还原反应,金属作为还原剂被氧化为金属离子进入水体。此类降解剂在降解过程中产生的副产物会对环境造成二次污染,严重影响其在工程中的应用。因此,对合金型降解剂的设计和改进行显得尤为重要。MGs是一种具有优异表面稳定性的降解剂,其反应产物多为低毒金属离子或类金属氧化物,有效地降低了合金成分元素在水相中的浸出率。Wang等<sup>[27]</sup>在采用2 g/L的Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup>降解亚甲基蓝的过程中发现铁离子的浸出浓度仅为26 mg/L,产物主要为α-Fe、FeO、FeOOH和SiO<sub>2</sub>。Liang等<sup>[31]</sup>以2 g/L的Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub><sup>AR</sup>降解孔雀石绿,Fe和Si的浸出率分别为28 mg/L和0.05 mg/L。这主要是由于合金中的Si反应生成SiO<sub>2</sub>,附着在条带表面,对内部的Fe起到保护作用。从产物的角度分析,浸出的Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>与水中溶解的氧或氢氧根结合再次从溶液中析出<sup>[33-34]</sup>。Jia等<sup>[30]</sup>认为适量的金属离子的浸出可提高溶液的电导率,促进降解剂表面电子的传输,能够有效提高反应速率。相对于晶态合金而言,具有热力学亚稳态结构的MGs在反应过程中易发生表面原子的重排,这在控制金属离子浸出方面起到重要的作用。但是,目前关于这方面的研究报道相对较少。

### 3 MGs具有高反应活性的机理研究

#### 3.1 活化能

活化能是指分子由常规低能状态转化为活跃的高能状态所需要的最小能量,是衡量物质发生化学反应难易程度的指标之一。与晶体和纯金属相比,MGs具有更高的吉布斯自由能,发生化学反应所需的能量更小<sup>[35]</sup>。反应活化能的计算通常是利用阿伦尼乌斯方程(式(11))拟合得到。

$$\ln k_T = \Delta E/RT + \ln A \quad (11)$$

式中: $k_T$ 为各试验温度下表观反应速率系数; $\Delta E$ 为活化能; $R$ 为标准气体常数; $T$ 为温度; $A$ 为概率因子。

在染料废水的降解反应中,现有大量的文献报道了关于MGs的活化能的研究。Tang等<sup>[16]</sup>在相同试验条件下进行了Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub><sup>AR</sup>和ZVI降解直接蓝6污染废水的试验,结果发现,Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub><sup>AR</sup>的活化能仅为25.43 kJ/mol,远低于一般化学反应的活化能(60~250 kJ/mol)<sup>[36]</sup>。对比铁粉的活化能(31.98 kJ/mol),Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub><sup>AR</sup>的活化能更低,因此Fe<sub>84</sub>B<sub>16</sub><sup>AR</sup>显示出比铁粉更高的反应活性。Wang等<sup>[37]</sup>使用镁锌基非晶合金粉末G-MgZn在

紫外光照的条件下光催化降解直接蓝6,温度由7℃升高到45℃时,G-MgZn的活化能处由74 kJ/mol降低到28 kJ/mol,可见温度的升高有利于反应活化能的降低。对比微氧化和晶化后的镁锌基粉末发现,G-MgZn的降解速率是微氧化和晶化粉末的12倍和20倍。表3整理了部分具有代表性的MGs在染料降解反应中的活化能<sup>[38-42]</sup>。

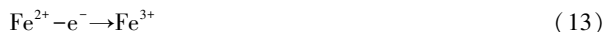
表3 MGs在染料降解反应中的活化能

Table 3 Activation energy of MGs in dye degradation

MGs	染料	温度/K	降解机制	$\Delta E/(kJ/mol)$	参考文献
FeBC <sup>AR</sup>	酸性橙7	298	还原	6.24	[38]
FePC <sup>AR</sup>	酸性橙7	298	还原	16.59	
Fe <sub>73.5</sub> Si <sub>13.5</sub> B <sub>9</sub> Cu <sub>1</sub> Nb <sub>3</sub> <sup>AR</sup>	亚甲蓝	298	氧化	66.45	[39]
	甲基橙			61.38	
	孔雀石绿			60.58	
	萘酚绿B			52.36	
	亚甲蓝			49.67	
Fe <sub>78</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>13</sub> <sup>AR</sup>	甲基橙	298		17.63	
	孔雀石绿			43.39	
	萘酚绿B			20.91	
	酸性橙II			17	
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>44.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Gd <sub>2</sub> <sup>AR</sup>	酸性橙II	298	还原	17	[40]
Fe <sub>63</sub> Cr <sub>5</sub> Nb <sub>4</sub> Y <sub>6</sub> B <sub>22</sub> <sup>AR</sup>	亚甲蓝	298	还原	21.8	[41]
Fe <sub>76</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>10</sub> P <sub>5</sub> <sup>AP</sup>	甲基橙	298	还原	19.5	[42]
	直接蓝6	298		26.8	

#### 3.2 氧化还原电位

MGs与染料之间的反应存在着电子的转移,而氧化还原电位可以表征氧化还原反应中物质得失电子能力的强弱。物质的氧化性越强电位越高,还原性越强电位越低。MGs在染料废水中的氧化还原电位可以通过电化学工作站测开路电势得到。具有还原性的MGs中最具代表性为铁基非晶合金,其降解染料的原理与ZVI类似,都是利用Fe<sup>0</sup>的强还原性达到降解污染物的目的,即Fe<sup>0</sup>失去电子被氧化为Fe<sup>2+</sup>(式(12)),紧接着Fe<sup>2+</sup>被进一步氧化为Fe<sup>3+</sup>(式(13)),失去的电子转移到了染料中破坏染料分子的稳定结构<sup>[43]</sup>。



通常Fe<sup>0</sup>的氧化还原电位 $Z(Fe^0/Fe^{2+}) = -0.44 V$ ,而铁基非晶合金的氧化还原电位会低于-0.44 V,这也是MGs具有高反应活性的原因之一。Weng等<sup>[42]</sup>通过电化学工作站测得Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub><sup>AP</sup>降解甲基橙的体系中开路电势的值为-0.57 V,比Fe<sup>0</sup>的开路电势值低0.13 V。通过拟合准一级动力学方程发现Fe<sub>76</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>10</sub>P<sub>5</sub><sup>AP</sup>的 $k_{obs}$ 是Fe<sup>0</sup>的50倍。Miao等<sup>[38]</sup>测得Fe-BC<sup>AR</sup>在酸性橙7溶液中的开路电势为-0.60 V,7 min内对TOC的去除率达到50%。他们认为电势更低的B元素的加入是开路电势降低的主要原因,降解过程中B优先溶解使条带形成多孔结构,有效地扩大了染料与Fe的接触面积,促进了反应的进行。对于MGs具有较高电化学活性的原因,Hu等<sup>[44]</sup>认为与晶体表面只有单一类型的活性中心不同,MGs丰富的活性中心使其电化学活性的衰减变得缓慢。因此,MGs的电催化活性和自稳定性的内在机理可以从选择性脱合金和具有特殊电子结构的自优化活性中心的共同作用解释。

#### 3.3 能带结构

金属合金催化剂在氧化还原反应中的活性通常取决于原

子最外层价电子的性质。根据金属自由电子理论,价电子受到周期性排列的金属离子的约束而不能逃逸出晶格。要使氧化还原反应发生,氧化性物质对价电子的结合力必须大于金属离子对价电子的约束力。由于非晶态合金原子的排列呈无序状态,价电子所受到的约束力远小于结晶态中电子所受到的约束力。在化学反应中,非晶态合金更容易失去电子,因此表现出更高的活性。为了进一步了解合金结构对合金活性的影响,研究者借助 X 射线光电电子谱对比分析了 ZVI 和  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}^{\text{AR}}$  的价带谱态密度,结果如图 5 所示。相对于 ZVI 而言, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}^{\text{AR}}$  中铁的价带顶由  $-1.23\text{ eV}$  下移至  $-1.39\text{ eV}$ ,空带相应宽化,呈现一种区别于 ZVI 的独特的电子结构。价带顶下移  $0.16\text{ eV}$  使得来自  $4s$  电子壳层的价电子更容易克服能量障碍而被激活,从而越过价带顶进入空带参与新物质的生成<sup>[45]</sup>。这就意味着 MGs 可以在单位时间内向染料传输更多的电子将染料还原降解,因此表现出比 ZVI 更高的脱色效率。

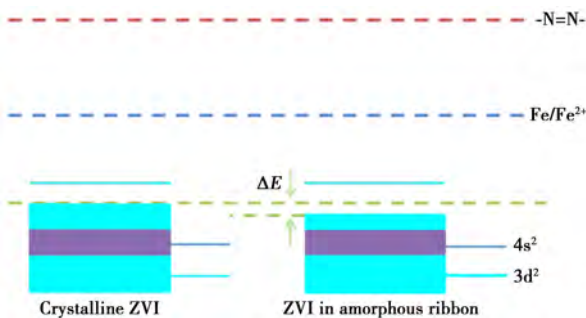


图 5 原子态 ZVI 在非晶薄带中的电子结构变化示意图<sup>[45]</sup>

Fig.5 Schematic of the electronic structure alteration after crystalline ZVI frozen in amorphous ribbon<sup>[45]</sup>

### 3.4 产物的结构形貌

反应产物的结构和表面形貌直接影响 MGs 对染料的降解效果及循环使用寿命。目前有大量文献报道了 MGs 与 ZVI 的产物层存在着明显的差异。Chen 等<sup>[46]</sup>用扫描电镜观察了  $(\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1)_{91.5}\text{Ni}_{8.5}^{\text{AR}}$  与橙色 II 反应时,条带表面三维花状纳米结构的形成过程。如图 6 所示,当  $(\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1)_{91.5}\text{Ni}_{8.5}^{\text{AR}}$  与橙色 II 反应 1 min 时,条带表面出

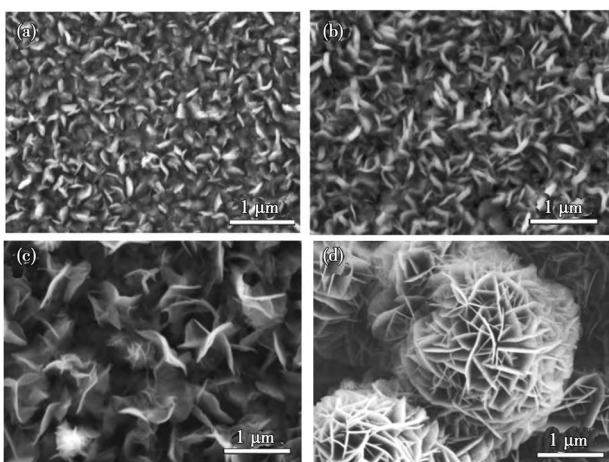


图 6  $(\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1)_{91.5}\text{Ni}_{8.5}^{\text{AR}}$  与橙色 II 反应不同时间的表面形貌演变: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 50 min<sup>[46]</sup>

Fig.6 Surface morphology evolution of  $(\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1)_{91.5}\text{Ni}_{8.5}^{\text{AR}}$  reacting with orange II at different time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 50 min<sup>[46]</sup>

现尺寸约  $200\text{ nm}$  的条状铁氧化物作为初始晶核(图 6a)。当反应进行  $5\text{ min}$  时,晶核数量增加,尺寸变大,如图 6b 所示。当反应进行  $10\text{ min}$ (图 6c)后,条带表面形成大量的片层状产物,其中一些相互嵌套成花朵状结构。当反应时间延长到  $50\text{ min}$ (图 6d)时,三维花状纳米结构的直径进一步增大至约  $2\text{ }\mu\text{m}$ ,其结构疏松且具有大量三棱柱形孔道。这种特殊的结构可以为染料分子的扩散和吸附提供丰富的微观通道。Lyu 等<sup>[8]</sup>对  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$  降解亚甲基蓝后的产物进行了扫描电子显微分析,在粉末表面同样观察到了如图 6d 所示的三维花状纳米结构。此外,Chen 等<sup>[47]</sup>观察了  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{14}\text{Cu}_1^{\text{AR}}$  与橙色 II 反应的产物层结构,发现条带表面产物层出现如图 7 所示的纳米级裂纹,裂纹之间相互连接,促进了表面钝化层的剥落,加速了降解过程中物质的输送。

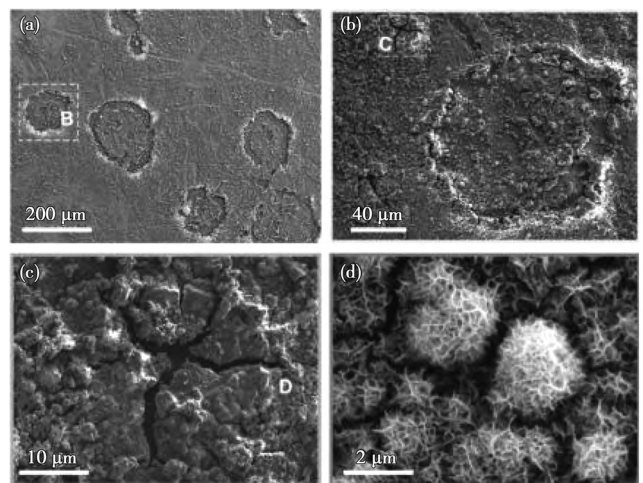


图 7  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{14}\text{Cu}_1^{\text{AR}}$  与橙色 II 反应的产物层结构形貌: (a) 低倍 SEM 图; (b) (a) 中 B 区域的放大图, (c) (b) 中 C 区域的放大图, (d) (c) 中 D 区域的放大图<sup>[47]</sup>

Fig.7 The structure and morphology of product layer of  $\text{Fe}_{81}\text{Si}_4\text{B}_{14}\text{Cu}_1^{\text{AR}}$  reacting with orange II: (a) low power SEM, (b) enlarged view of region B in (a), (c) an enlarged view of area C in (b), (d) enlarged view of area D in (c)<sup>[47]</sup>

## 4 染料降解中常见的 MGs

### 4.1 铁基非晶合金

铁在地壳元素中分布广泛,含量位居第四。ZVI 因其无毒、丰富、廉价、还原过程自发进行等优点,一直是人们研究的热点。铁标准氧化还原电位  $Z(\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}) = -0.44\text{ V}$ ,在去除氧化性污染物的反应中,ZVI 是一种有效的还原剂。其去除机理为电子从 ZVI 向污染物的定向转移,从而将污染物转化为无毒或毒性较小的物质。铁基非晶合金是 ZVI 中的一类材料,具有亚稳态结构和化学均匀性的特点,这使得铁基非晶合金可以在整个表面上发生化学反应,而不是先在晶界等缺陷处反应<sup>[48]</sup>。铁基非晶合金克服了目前最常用的 ZVI 降解效率衰减迅速、活性不高等缺点,且成本低廉,有望成为 ZVI 的替代品。表 4 总结了部分铁基非晶合金在偶氮染料降解的应用<sup>[49-56]</sup>。

### 4.2 镁基非晶态合金

除铁基非晶态合金外,镁基非晶态合金因其价格低廉、成分可调以及玻璃形成能力强等特性,成为水体污染物降解

表 4 铁基非晶合金在染料降解中的应用

Table 4 Application of Fe-based amorphous alloy in dye degradation

铁基非晶合金	生产方法	染料	试验说明	降解机制	降解效率	参考文献
$Fe_{76}B_{12}Si_9Y_3^{AR}$	熔融纺丝	甲基橙	与 ZVI 做对比, 得到了合金退火温度、pH、温度的影响	还原	30 min 内完全去除色度	[49]
$Fe_{78}Si_9B_13^{AP}$	气雾化	直接蓝 6	对可重复性使用和降解机理及动力学进行了研究	还原	10 min 内脱色率为 98%	[50]
$Fe_{72}Si_2B_{20}Nb_6^{AR}$	熔融纺丝	直接蓝 15	研究了染料 $H_2O_2$ 浓度、温度及孔结构对染料降解的影响	还原	60 min 内完全透明	[51]
$Fe_{80}B_{20}^{AR}$	单辊甩带	直接蓝 15	对薄带进行恒电位腐蚀, 引入微/纳米尺寸的凹坑提高铁基非晶合金表面孔隙率	还原	50 min 内 TOC 去除率达到 78%	[52]
$Ni/Fe_{78}Si_9B_13^{AP}$	熔融纺丝	橙色 II	非晶态 Fe-Si-B 与多孔镍结合, 探究了反应动力学速率和循环使用的耐久性	还原	30 min 内降解率为 95%	[53]
$(FeCoNi)_{78}Si_{13}B_9^{AR}$	熔融旋压	橙色 II	与 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 做对比探究了反应动力学过程和降解机理	还原	70 min 内完全降解, COD (化学需氧量) 降低 52.4%	[54]
$(Fe_{0.76}B_{0.1}Si_{0.09}P_{0.05})_{99}Nb_1^{AP}$	气雾化	亚甲蓝	研究了粒径分布和 Nb 的添加对降解效果的影响	还原	15 min 完全去除色度	[55]
$Fe_{78}Si_9B_{13}^{AR}$	熔融纺丝	四氯化碳	与 ZVI 对比研究条带的脱氯能力	还原	3 h 完全降解, 降解速率是 ZVI 的 10 倍	[56]

的第二大类非晶态降解材料。镁标准氧化还原电位  $Z(Mg^0/Mg^{2+}) = -2.37 V$ , 比铁的电势更低, 在还原降解污染物时镁基非晶态合金能够更快地进行电子的传递。镁基非晶态合金应用于染料废水的处理最早出现于 2012 年 Wang 等<sup>[37]</sup>所做的关于  $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}^{AP}$  对直接蓝 6 污染废水处理的研究, 与 ZVI 和  $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}^{CP}$  对比发现,  $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}^{AP}$  的降解效率是 ZVI 的 1 000 倍, 是  $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}^{CP}$  的 20 倍。为了进一步提升 MGs 对染料的降解性能, Luo 等<sup>[22]</sup>采用脱合金化的方法在  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}^{AP}$  表面制备了纳米多孔铜层, 其表面形貌如图 8 所示。脱合金处理后材料的比表面积增大到原来的两倍, 具有大比表面积的纳米孔状结构为染料的吸附和降解提供了丰富的活性中心, 也为反应物的离子传输提供了三维扩散通道。采用半衰期 ( $t_{1/2}$ ) 评价脱合金前后  $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}^{AP}$  对直接蓝 6 的降解效果, 脱合金前  $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}^{AP}$  的  $t_{1/2}$  为 3.1 min, 而脱合金后  $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}^{AP}$  的  $t_{1/2}$  缩短到 1.2 min。此后出现了大量不同成分的镁基非晶态合金在偶氮染料降解中应用的报道, 表 5 对其中的部分工作进行了总结归纳<sup>[57-61]</sup>。

### 4.3 其他非晶态合金

从 MGs 的形成方式来看, 只要冷却速度足够快, 几乎所

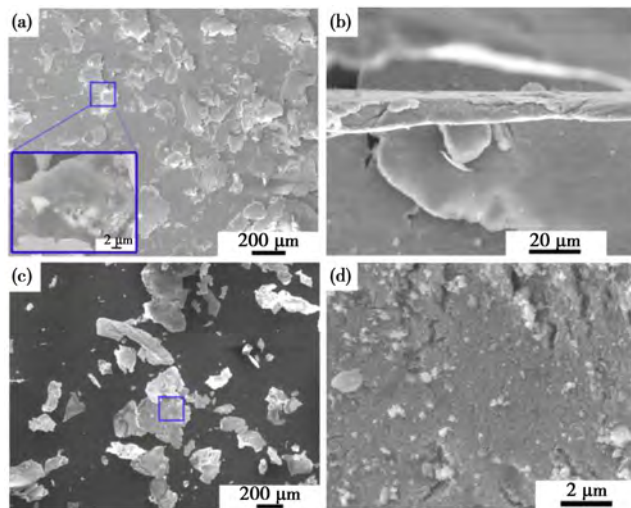


图 8 (a) 脱合金前  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}^{AP}$  的颗粒形貌; (b) 片状  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}^{AP}$  粉末的横截面图像; (c) 粉末在 0.04 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中脱合金 10 s 的颗粒形态; (d) (c) 中粉末局部放大表面微观结构<sup>[22]</sup>  
 Fig.8 (a) Particle morphology of  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}^{AP}$  before dealloying; (b) cross-sectional image of flake  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}^{AP}$ ; (c) particle morphology of the dealloyed powder in the 0.04 mol/L  $H_2SO_4$  solution for 10 s; (d) local magnified SEM image of the surface microstructure of the (c)<sup>[22]</sup>

表 5 镁基非晶合金在染料降解中的应用

Table 5 Application of Mg-based amorphous alloy in dye degradation

镁基非晶合金	生产方法	染料	试验说明	降解机制	降解效果	参考文献
$Mg_{73}Zn_{22}Ca_5^{AR}$ $Mg_{78}Zn_{22}^{AR}$	熔融旋压	甲基蓝	试验对比了同组分结晶态, 半结晶态和非晶态薄带的降解效率, 反应后只有非晶薄带上形成三维纳米多孔海绵状结构	还原	非晶态结构降解速率最快, 40 min 内脱色率为 100%	[57]
$MgAlCrFeMn^{AP}$	机械合金化	直接蓝 6	系统地研究了初始 pH、温度和染料浓度对合金脱色效率的影响	还原	30 min 内完全去除色度	[58]
$Mg_{66}Zn_{30}Ca_4^{AR}$	熔融纺丝	甲基橙	对比研究了去离子水和人造海水中丝带对染料的降解效果	还原	NaCl 的存在促进了丝带表面纳米 ZnO 的形成, 其降解效率是去离子水中的 100 倍	[59]
$Mg_{63+x}Zn_{32-x}Ca_5^{AP}$ ( $x = 0, 3, 7, 10$ )	气雾化	直接蓝 6	研究了不同 Mg 含量对染料的降解效果	还原	降解率随 Mg 含量的增加而升高	[60]
$Mg_{60}Zn_{35}Ca_5^{AP}$	机械合金化	刚果红	研究了不同染料度、pH、温度及合金用量对降解率的影响	还原	降解行为服从指数衰减, 300 min 降解率可达 98%	[61]

有的金属都可以形成非晶结构。为了进一步开发具有高降解效率、低成本和环境友好型的降解材料, 研究者最近研究了一

些包含 Al、Co、Pd、Cu、Zn 和 Mn 等其他非晶合金对染料的降解效果。这些元素的添加会明显改善 MGs 的催化活性。

例如, Al 的添加能够提高 MGs 的导电性、加快电荷转移; 添加 Co 和 Ni 降低了 MGs 的金属浸出率, 反应中几乎没有质量损

失; 添加 Zn 可以使 MGs 表面生成 ZnO, 促进光催化反应的进行。对上述研究进行总结, 结果如表 6 所示<sup>[40,48,62-64]</sup>。

表 6 其它非晶态合金在染料降解中的应用

Table 6 Application of other amorphous alloys in dye degradation

其它非晶态合金	生产方法	染料	试验说明	降解机制	降解效果	参考文献
Al <sub>82</sub> Y <sub>8</sub> Ni <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> <sup>AP</sup>	气雾化	直接蓝 6	与 ZVI 做对比分析了 Al 和 Y 在染料降解中的促进	还原	40 min 内完全去除色度	[48]
Co <sub>78</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>14</sub> <sup>AR</sup>	熔融纺丝	酸性橙 II	考察了 pH 值、初始染料浓度、温度的影响及重复使用性	还原	2 min 即可使溶液完全透明	[62]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>44.5</sub> Al <sub>7.5</sub> Gd <sub>2</sub> <sup>AR</sup>	熔融旋压	酸性橙 II	分析了反应动力学过程和重复使用性	还原	重复使用 80 次仍保持 95% 的高降解率	[40]
AlCoCrTiZn <sup>AP</sup>	高能球磨	直接蓝 6	研究了不同温度下的降解速率并对降解机理进行了解释	还原	10 min 之内水体完全透明	[63]
Al <sub>91-x</sub> Ni <sub>9</sub> Y <sub>x</sub> <sup>AR</sup> (x=0, 3, 6, 9)	熔融纺丝	直接蓝 2B	考察了不同 Al 和 Y 含量对降解效率的影响	还原	120 min 内完全去除色度	[64]

## 5 MGs 对其他废水污染物的降解

废水污染物的种类繁多, 除染料之外还有重金属、有毒无机盐、抗生素和油脂等。目前, 利用 MGs 处理废水污染物的研究主要集中于对偶氮染料的降解。另外还涉及对废水中 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、As<sup>5+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原去除。Zhang 等<sup>[65]</sup> 对比了 Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> 和 300 目铁粉还原去除 Cu<sup>2+</sup> 的能力, 结果表明, Cu<sup>2+</sup> 的初始浓度为 100 mg/L 和 500 mg/L 时, Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> 表面积归一化速率常数分别是 300 目铁粉的 167 倍和 34 倍。通过产物形貌的分析发现, Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> 表面产物层存在大量裂纹, 在机械搅拌作用下, 部分产物层被撕裂从条带上剥落, 使条带内部未反应的新鲜表面暴露出来(图 9a), 而产物层中存在大量垂直于反应界面的孔道(图 9b)。相反, 300 目铁粉被产物层紧密包裹严重阻碍了 Cu<sup>2+</sup> 向反应界面的扩散(图 9c、d)。Liang 等<sup>[66]</sup> 采用 Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup>/Na<sub>2</sub>S 法去除地下水中的 As<sup>5+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。As<sup>5+</sup> 被 Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> 还原为 As<sup>3+</sup> 后, 与 S<sup>2-</sup> 结合生成 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉淀, 60 min 后 As<sup>5+</sup> 的去除率大于 95%。Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的去除受 pH 影响较大, 需连续向溶液中添加酸才能保证反应的持续进行, 60 min 后 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 完全转变为 N<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (式(14)~式(18))。Wang 等<sup>[67]</sup> 采用非晶态 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup> 作为非均相 Fenton 催化剂降解苯酚。在 60 °C、Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup> 用量为 6 g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度为 0.31 mol/L、初始 pH 为 2.5 的条件下, 苯酚的矿化效果最好。当苯酚浓度为 1 000 mg/L 时, 在最佳条件下 10 min 内苯酚去除率可达 99% 以上。Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup> 连续运行八次后仍表现出优异的重复使用性能。此外, MGs 具有优异的脱氯性能。Zhang 等<sup>[68]</sup> 分别采用 Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup> 和 ZVI 在中性氧气环境中脱除四氯化碳 (CTC), Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup> 在 3 h 内几乎可完全降解 142 mg/L 的 CTC 溶液, 脱氯率为 98%, k<sub>obs</sub> 可达 0.350 h<sup>-1</sup>, 重复利用 10 次脱氯率仍在 85% 以上(式(19)、式(20)); 而 ZVI 反应 6 h 后, 溶液中 Cl<sup>-</sup> 浓度仍小于 3 mg/L。从表面催化的角度看, Fe<sub>78</sub>-Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub><sup>AR</sup> 具有更多的活性中心, Si 和 B 的加入会在合金表面形成松散的产物层, 保证了 CTC 溶液与新鲜表面的连续接触; 而 ZVI 的产物层相对致密, 阻碍了 CTC 溶液与内部零价铁的接触, 一旦表面金属原子被消耗, 脱氯反应就会终止。

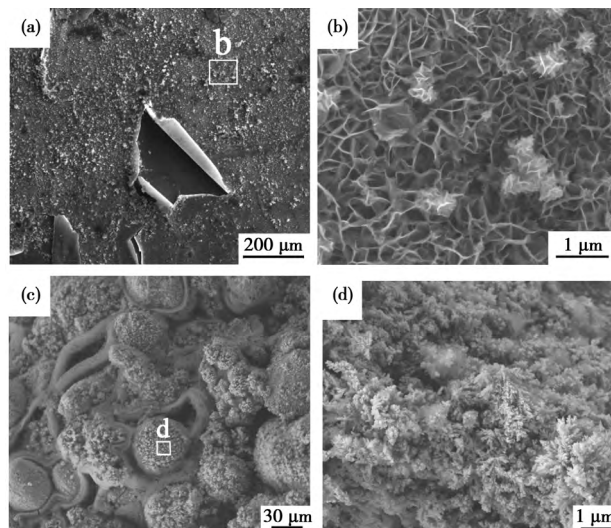
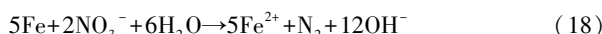
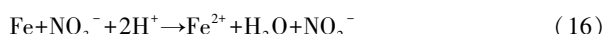


图 9 Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> 和 300 目铁粉表面的产物层形貌: (a) Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> 的产物层形貌; (b) 图 (a) 的局部放大图; (c) 300 目铁粉的产物层形貌; (d) 图 (c) 的局部放大图<sup>[65]</sup>

Fig.9 The product layer morphology of Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup> and ZVI surface: (a) the product layer morphology of Fe<sub>79</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>8</sub><sup>AR</sup>; (c) the product layer morphology of ZVI; (b,d) high resolution image of region (a) and (c), respectively<sup>[65]</sup>

## 6 存在的问题

通过对以上文献的综述可得, 在染料废水的处理方面, MGs 具有传统晶态 ZVI 不可比拟的高降解效率。然而, 目前的报道仅限于实验室阶段的研究, 在工程应用中几乎没有相关的文献记载。针对 MGs 在大规模处理废水工艺中的限制性因素总结如下:

(1) 目前的研究主要针对单一偶氮染料的降解, 对复杂污染体系的处理鲜有报道, 而实际的废水中往往包含多种有机和无机污染物。MGs 在复杂体系中的降解效果仍存在

疑问。

(2) 在降解反应的机理研究方面, 目前的研究仍停留在对动力学和热力学参数的拟合分析阶段。具体的非晶态结构是如何引起活化能和氧化还原电位降低/反应速率常数加快的根本性原理仍未可知。由于理论研究深度不足, 相关研究成果不能起到理论指导实践的作用。

(3) 降解过程中金属离子的浸出造成了水体的二次污染, 需对水体进行二次净化, 这就增加了水处理的工艺流程。目前所采取的措施是向合金中掺入 Ni、Co 和 P 等元素, 这些元素的加入在减少金属离子浸出的同时降低了合金的反应活性, 不利于降解反应的进行<sup>[61]</sup>。

## 7 结语与展望

本文综述了 MGs 在染料废水处理中的应用现状, 相较于传统的晶态合金和 ZVI, MGs 作为多项催化剂在对染料的降解反应中具有更低的活化能和氧化还原电位、更高的反应速率常数。具有三维纳米花状结构的产物层为染料分子向催化剂表面的扩散提供了通道, 有利于反应的持续进行。条带在重复使用数十次之后仍保持 90% 以上的降解率。MGs 具有独特的原子排布结构, 其性能可以通过改变原子组成得以优化, 这就为其在染料废水的处理的应用提供了广阔前景。

为了尽快推动 MGs 在水处理领域的产业化, 还需要解决从 MGs 的设计到反应优化的几个关键理论和技术约束: (1) 通过改进催化剂组成或表面修饰, 降低 MGs 的使用量, 提升反应效率。例如, 将 MGs 与其他强导电性材料复合(如石墨烯、生物炭)以加快电子的传导。(2) 建立非晶态-电子结构-催化性能之间的理论联系, 为精确调控电子结构来优化 MGs 的催化性能提供可能。(3) 利用软件模拟开发新型的 MGs 的原子组分。(4) 建立 MGs 的腐蚀破坏机理与表面原子结构的关系。

MGs 作为一类新型的环境催化剂, 目前主要用于含多种染料或酚类化合物的工业废水的处理。由于 MGs 具有低成本、高稳定性、处理方法简单和原子组成易于改变等理想特性, 有望将其应用于处理其他类型的有毒废水, 如石化废水、制药废水和食品加工废水。

## 参考文献

- Chen Z L, Dong Y C, Wang P, et al. *Materials Reports B: Research Papers*, 2016, 30(7), 34 (in Chinese).  
陈震雷, 董永春, 王鹏, 等. *材料导报: 研究篇*, 2016, 30(7), 34.
- Yang Q X, Jia Z J, Pan F, et al. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2005, 1(2), 1 (in Chinese).  
杨清香, 贾振杰, 潘峰, 等. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 1(2), 1.
- Wang Y Z, Chen M X, Hu C, et al. *Acta Entiae Circumstantiae*, 2000, 20(6), 772 (in Chinese).  
王怡中, 陈梅雪, 胡春, 等. *环境科学学报*, 2000, 20(6), 772.
- Tang Y, Shao Y, Chen N, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(43), 34032.
- Ajaz M, Elahi A, Rehman A. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2018, 8(4), 507.
- Kong Q, Wang X, Lou T. *Carbohydrate Polymers*, 2020, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116481
- Liu M H, He Q Y, Zhang K F, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122582.
- Lyu Z W, Yan Y Q, Yuan C C, et al. *Materials & Design*, 2020, DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108876.

- Shokrollahzadeh S, Abassi M, Ranjbar M, et al. *Environmental Engineering Research*, 2018, 24(3), 513.
- Tang Y, He D, Guo Y, et al. *Chemosphere*, 2020, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127368.
- Yang X, Gu W, Ma Y, et al. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124748.
- Rodrigues C S D, Madeira L M, Boaventura R A R. *Environmental Technology*, 2013, 34(5-8), 719.
- Khataee A R, Pons M N, Zahraa O. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1), 451.
- Wu Y, Peng K. *JOM*, 2018, 70(6), 861.
- Chen Q, Yan Z, Guo L, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154817.
- Tang Y, Shao Y, Chen N, et al. *RSC Advances*, 2014, 5(8), 6215.
- Zhang C, Zhang H, Lv M, et al. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2010, 356(33), 1703.
- Zeng D, Dan Z, Qin F, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122307.
- Chen S, Yang G, Luo S, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27), 14230.
- Wang X, Pan Y, Zhu Z, et al. *Chemosphere*, 2014, 117, 638.
- Jia Z, Liang S X, Zhang W C, et al. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 71, 129.
- Luo X, Li R, Zong J, et al. *Applied Surface Science*, 2014, 305, 314.
- Zhang C, Zhu Z, Zhang H. *Results in Physics*, 2017, 7, 2054.
- Jia Z, Wang Q, Sun L, et al. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(19), 18078571.
- Zhang C, Zhu Z, Zhang H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(1), 61.
- Zhang C, Zhu Z, Zhang H, et al. *Science Bulletin*, 2011, 56(36), 3988.
- Wang Q, Chen M, Lin P, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(23), 10686.
- Gong D, Li H Y, Liu H Y, et al. *Journal of Safety and Environment*, 2013, 38(1), 21.
- Monath T, Levenbook I, Soike K, et al. *Journal of Virology*, 2000, 74(4), 1742.
- Jia Z, Duan X, Zhang W C, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6(1), 1.
- Liang S, Jia Z, Zhang W, et al. *Materials & Design*, 2017, 119, 244.
- Jia Z, Li X F, Liang S X, et al. *Materials in Environmental Engineering*, 2017, DOI: 10.1515/9783110516623-075.
- Souza C A, May J E, Carlos I A, et al. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2002, 304(1), 210.
- Baron A, Szweczek D, Nawrat G, et al. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(18), 5690.
- Tong X, Wang G, Stachurski Z H, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6(1), 1.
- Chen J, Zhu L. *Catalysis Today*, 2007, 126(3-4), 463.
- Wang J Q, Liu Y H, Chen M W, et al. *Scientific Reports*, 2012, 2(1), 1.
- Miao F, Wang Q, Zeng Q, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 38, 107.
- Wang X, Zhang Q, Liang S, et al. *Catalysts*, 2020, DOI: 10.3390/catal10010048.
- Li Z K, Qin X D, Zhu Z W, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(27), 10855.
- Yang W, Wang Q, Li W, et al. *Materials & Design*, 2019, 118, 136.
- Weng N, Feng W, Qin F X, et al. *Materials*, 2017, DOI: 10.3390/ma10091001.
- Zhang C Q, Zhu Z W, Zhang H F, et al. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(6), 1021.
- Hu Y C, Wang Y Z, Su R, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28(46), 10293.
- Zhang C Q, Zhu Z W, Zhang H F, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(36), 3988.
- Chen S Q, Dong L Z, Hui K Z, et al. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2018, 25(6), 608.
- Chen S Q, Hui K Z, Dong L Z, et al. *Science China Materials*, 2020, 63(3), 453.
- Das S, Garrison S, Mukherjee S, et al. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(2), 214.
- Xie S, Huang P, Kruzic J J, et al. *DNA Repair*, 2016, 6(1), 1.



- 50 Qin X, Li Z, Zhu Z, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(10), 1147.
- 51 Deng Z, Zhang X H, Chan K C, et al. *Chemosphere*, 2017, 174, 76.
- 52 Zhang X H, Zeng Y Q, Yin L, et al. *Corrosion Science*, 2018, 141, 109.
- 53 Si J, Gu J, Luan H, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122043.
- 54 Ji L, Peng S, Zheng Z G, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152347.
- 55 Dai T, Wang N. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019, 32(11), 3699.
- 56 Zhang C, Zhang X, Zhang S, et al. *Results in Physics*, 2019, DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102523.
- 57 Chen Q, Pang J, Yan Z C, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119802.
- 58 Wu S, Pan Y, Lu J, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(8), 1629.
- 59 Chen P, Hu X M, Qi Y M, et al. *Metals*, 2017, 7(11), 485.
- 60 Zhao Y, Si J J, Song J G, et al. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-state Materials*, 2014, 118, 46.
- 61 Ramya M, Karthika M, Selvakumar R, et al. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 696, 185.
- 62 Qin X D, Zhu Z W, Liu G, et al. *Scientific Reports*, 2015, 55(1), 1.
- 63 Lv Z Y, Liu X J, Jia B, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6(1), 1.
- 64 Wang P, Wang J, Li H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 701, 759.
- 65 Zhang X, Liu J, Li J, et al. *Applied Physics A*, 2020, 126(4), 1.
- 66 Liang S X, Zhang W, Zhang L, et al. *Sustainable Materials and Technologies*, 2019, DOI: 10.1016/j.susmat.2019.e00126.
- 67 Wang P, Bian X F, Li Y X. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(1), 33.
- 68 Zhang C, Zhang X, Zhang S, et al. *Results in Physics*, 2019, DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102523.

(责任编辑 谢欢)



裴烈飞, 2018年获得兰州理工大学硕士学位。现为兰州理工大学材料科学与工程学院博士研究生, 在袁子洲教授的指导下进行研究。目前主要研究领域为非晶态合金在环境污染物降解中的应用。



袁子洲, 2008年获得兰州理工大学博士学位。目前是兰州理工大学教授。主要从事消失模铸造及非晶合金的研究工作, 在国内外重要期刊上发表文章百余篇。