DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.02.003

# Fe–Si–B 非晶复合微粉去除水体中重金属离子 Cu(II)的效果研究

李世霞,梁俊刚,赵　雅,贾宝丽
(甘肃钢铁职业技术学院 省市共建冶金技术重点实验室,甘肃 嘉峪关 735100)

**摘　要**:采用 10 μm 的 Fe-Si-B 非晶复合微粉和 300 目铁粉作为去除水体中重金属离子 Cu(II)的反应材料,对比研究了去除水体中重金属离子的能力。结果表明,在 20 min 以内,0.5 g/L Fe-Si-B 非晶复合微粉将 500 mg/L 的 Cu(II)去除效率达到 98%以上;Fe-Si-B 非晶复合微粉反应速率系数 kobs 为 0.236 $min^{-1}$,300 目铁粉的反应速率系数为 0.087 $min^{-1}$,去除速率远远高于铁粉,并且去除过程符合伪一级动力学模型。

**关键词**:Fe-Si-B 非晶复合微粉;重金属离子 Cu(II);去除效果

**中图分类号**:TG139.8　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)02-0081-04

## Study on Removal of Heavy Metal Ion Cu(II) from Water by Fe–Si–B Amorphous Composite Powders

LI Shixia, LIANG Jungang, ZHAO Ya, JIA Baoli
(Key Laboratory of Metallurgical Technology, Gansu Iron and Steel Vocational and Technical College, Jiayuguan 735100, China)

**Abstract**: Using 10 μm Fe-Si-B amorphous composite powder and 300 mesh iron powder as the reaction material for removing heavy metal ions from water, the removal ability of heavy metal ions from water was compared and studied. The results show that the removal efficiency of 500 mg/L Cu(II) by 0.5 g/L Fe-Si-B amorphous composite powder is more than 98% within 20 min. The reaction rate coefficient kobs of Fe-Si-B amorphous composite powder is 0.236 $min^{-1}$, 300 mesh iron powder is 0.087 $min^{-1}$, and the removal rate is much higher than that of iron powder, and the removal process conforms to the pseudo-first-order kinetic model.

**Key words**: Fe-Si-B amorphous composite powder, heavy metal ion Cu(II), removal effect

工业化是人类发展的必经之路,然而随着工业化发展的同时,也产生了一些别的问题,工业发展导致环境污染严重,直接威胁着人类赖以生存的生态,尤其是工业废水的排放,导致江河湖库资源污染,工业废水排放中存在大量重金属离子,不能被分解消除,只能沿着食物链不断富集,最后在处于食物链终端的人体内积蓄,具有生物毒性或致癌性,直接危害人体健康。水体中存在的重金属离子主要是 $Cu^{+2}$、$Fe^{+3}$、$Ni^{+2}$、$Zn^{+2}$、$Cr^{+6}$、$Mn^{+5}$、$Se^{+6}$ 等。其中 $Cu^{+2}$ 较为普遍,这些有害离子的存在限制废水的利用,同时也导致大量铜资源的浪费,如果将其还原为相应的金属单质或低价态的金属离子,转变为低毒性或无毒性物质,水资源得以利用,同时单质物质可以收集再利用。而目前对于重金属离子的处理方法主要有还原法,可以将重金属离子还原为金属单质。

目前广泛被用作去除重金属离子的零价铁的电极电位为 Fe(E0(Fe2+/Fe0)=-0.44V),Cu(E0(Cu2+/Cu0)=+0.34V),零价铁的电极电位高于铜[1,2],去除原理主要是还原,作为人类新十大发明的材料非晶,非晶材料的制备工艺目前比较成熟,然而,非晶合金在生产过程中由于处于亚稳定状态,因此在温度控制不当的情况下极易转变为晶态,对于在非晶合金制造中由于工艺等因素造成的晶态产品则成为生产中的废品,这部分废品不能直接用来制造产品,如果将其利用与工业废水的处理,可以达到以废制废的目的,下面就将利用 Fe-Si-B 非晶复合微粉去除 Cu (II)的效果进行研究,为了对比去除效果,选择 Fe-Si-B 非晶复合微粉和工业中最常用的零价铁粉为参比物进行对比试验[3-5]。

收稿日期:2020-08-12
基金项目:甘肃省高校创新基金(2019A-242);自然基金项目(20JR5RB605),科技计划项目(18JR2RB001)
作者简介:李世霞(1979-),女,甘肃嘉峪关人,硕士,副教授.研究方向:非晶材料新功能研究.电话:13519478317,E-mail:156405323@qq.com

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

## 1 实验

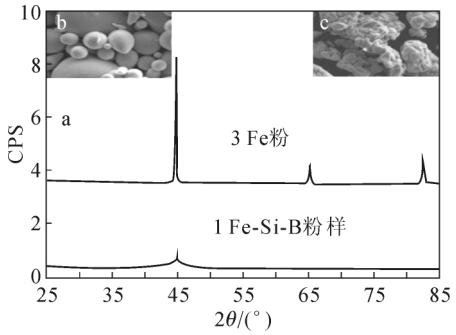
实验所用的 10 μm Fe-Si-B 复合非晶材料是上海卜微应用材料有限公司提供的,铁粉选择高纯度超细铁粉(含铁量大于 99.9999%),由中冶鑫盾合金校企科研提供。采用电子 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对复合非晶微粉与 300 目铁粉进行物相分析。利用探针(EPMA)型号 JEOL8230 型扫描电镜(SEM)观察非晶复合微粉及铁粉的表面形貌。

为了模拟去除废水中重金属离子 Cu(II)的效果试验,首先配置含 Cu(II)的溶液,采用电子天平称取 1.953 g$CuSO_4 \cdot 5H_2O$,将其溶解到高纯水中,在量筒中加入高纯水稀释至 1 L,配置好 500 mg/L 的 Cu(II)溶液作为模拟试验用的溶液。首先要做标准工作曲线,分别配置 0、2、4、6、8、10 mg/L 的 Cu(II)溶液作为被检测溶液中 Cu(II)含量的标准液。采用电子天秤分别称取 0.5 g 10 μm 复合微粉和 300 目铁粉作为去除溶液中 Cu(II)的还原剂,为了增大反应效果,在反应过程中采用 100 r/min 的速率对反应液进行搅拌,反应水浴温度为 298 K,溶液的 pH 值不做调整,设定反应时间为 60 min,每隔 1、3、5、7、10、20、30、40、50、60 min 取出上清液约 10 mL,对上清液采用滤纸过滤,过滤后的上清液采用 M31-AA2600 原子吸收光谱仪测定溶液中 Cu(II)的含量,火焰分光光度法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe–Si–B 复合非晶合金微粉的表征

图 1 (a) 为是 Fe-Si-B 复合非晶微粉和铁粉的 XRD 衍射图谱,300 目铁粉, 图中仅有 α-Fe 的布拉格衍射峰[6],并无关于铁的氧化物的衍射峰,说明该铁粉在实验前并没有氧化,纯度较高。Fe-Si-B 非晶复合微粉的 XRD 衍射图谱可以看出在 2θ 为 40°~50°的范围存在慢散衍射峰的同时, 出现了尖锐的布拉格衍射峰, 说明该材料在生产过程中有部分晶化了,晶化的主要物质为 Fe,但晶化的量非常少,大部分为非晶态。图 1(b)是 Fe-Si-B 非晶复合微粉的 SEM 图,由图可以看出其表面较为光滑,呈球形和椭球形,其直径在 10 μm 左右。图 1(c)为 300 目铁粉的 SEM 图,由图可以看出其表面不规则,较为粗糙,虽然两种材料的粒度不同,但通过计算,其比表面积基本相同。




(a)300 目 Fe 粉和 10 μm 的 Fe-Si-B 非晶复合合金粉末的 XRD 谱;(b)10 μm 的 Fe-Si-B 非晶复合合金粉末的 SEM 形貌;(c)300 目 Fe 粉的 SEM 形貌

图 1 Fe 粉和 Fe-Si-B 非晶复合合金粉末的 XRD 和 SEM 形貌
Fig.1 XRD spectra and SEM images of Fe powder and Fe-Si-B amorphous composite alloy powder

### 2.2 Fe–Si–B 非晶合金去除 Cu(Ⅱ)的规律

对反应后上清液中 Cu(II)的含量进行测定,图 2 为 Fe-Si-B 非晶复合微粉和铁粉在相同的反应时间下 Cu(II)的浓度随时间的变化曲线,由图 2 看出,0.5 g/L 的 Fe-Si-B 非晶复合微粉在 20 min 的时候已经将溶液中的反应溶液中的 Cu(II)浓度降低到原始浓度的 2%以下,而 0.5 g/L 的铁粉在 50 min 才能将溶液中的 Cu(II)浓度降低到原始浓度的 2%以下,因此可以看出,Fe-Si-B 非晶复合微粉在相同条件下去除 Cu(II)的速度要比铁粉的要快。将上清液中 Cu(II)的浓度与时间的关系进行拟合,我们发现 Cu(II)的浓度随着时间的变化符合化学反应动力学的伪一级反应模型:

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

式中,$C_t$ 表示在不同的反应时间点溶液中 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;$t$ 为不同的反应时间。拟合结果显示 Fe-Si-B 复合非晶微粉去除 Cu(II)的表观反应速率系数 $k_{obs}$ 为 0.236 $min^{-1}$,300 目铁粉去除 Cu(II)的表观反应速率系数 $k_{obs}$ 为 0.087 $min^{-1}$, 表现出 Fe-Si-B 复合材料对 Cu(II)有更快的去除速率[7]。

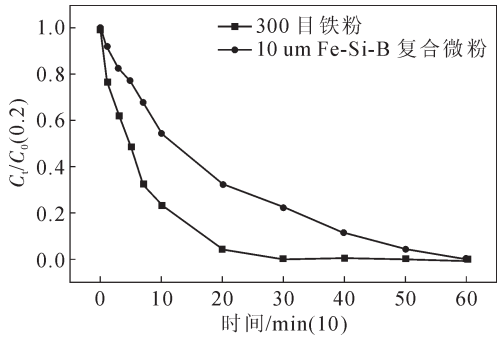



图 2 铜离子的浓度随时间的变化
Fig.2 Variation of copper ion concentration with time

### 2.3 Fe–Si–B 非晶复合微粉去除 Cu(Ⅱ)的动力学分析

采用零价铁去除重金属离子的机理主要是因为 $Fe^{2+}$/FeO 的标准还原电势为 -0.44V,而 $Cu^{2+}$/CuO 的

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

标准还原电势为 +0.34V，由此可见,$Cu^{2+}$/CuO 的标准还原电势远远高于 $Fe^{2+}$/FeO 的标准还原电势,因此零价铁去除 $Cu^{+2}$ 主要是通过氧化还原反应将 $Cu^{+2}$ 还原为固态的 CuO 和 $Cu_2O$。反应方程是如下：

$$FeO+Cu^{2+}\rightarrow Fe^{2+}+CuO \quad (2)$$

采用 Fe-Si-B 非晶复合材料去除溶液中 Cu(II)的机理是否与晶态零价铁一致呢，有待进一步确定。观察收集到的沉淀物,其中经 300 目铁粉处理过的溶液底部沉淀物中有大量黑色固态粉状物质,经 Fe-Si-B 非晶复合微粉处理过的溶液底部沉淀物中有大量紫红色粉状固态物质,以及剩余未反应完的 Fe-Si-B 复合微粉，其中微粉表面残留有部分未脱落的红褐色粉状物质。我们对收集到的沉淀物进行 XRD 检测,去除水体中 Cu(II)之后产物的 XRD 衍射图谱，XRD 衍射图谱进行分析比较，其中 300 铁粉处理后的沉淀物中,黑色球状固体主要成分为 CuO、$Cu_2O$、FeOOH、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$ 和未反应的 FeO。还原反应的产物为 CuO、$Cu_2O$，铁在溶解氧条件下会生成 FeOOH、$Fe_3O_4$、$Fe_2O_3$，其中黑色固态主要是 $Fe_3O_4$。Fe-Si-B 复合材料处理后的沉淀物中紫红色的粉状物质为 Cu,CuO，从衍射图谱中分析还有 FeO，其中紫红色的粉状物主要是 CuO，这说明 Fe-Si-B 复合非晶微粉去除 Cu(II)的机理和晶态的铁一致，出现的 FeO 主要是晶态的 Fe 在水溶性条件下氧化得到的，另外未检测到含铜的盐的产物，说明去除 Cu(II)主要反应是 Fe-Si-B 非晶复合微粉中的 Fe。

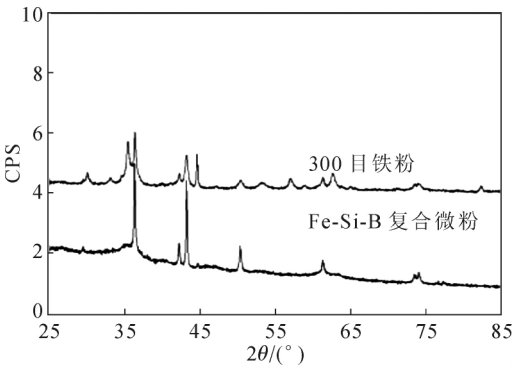


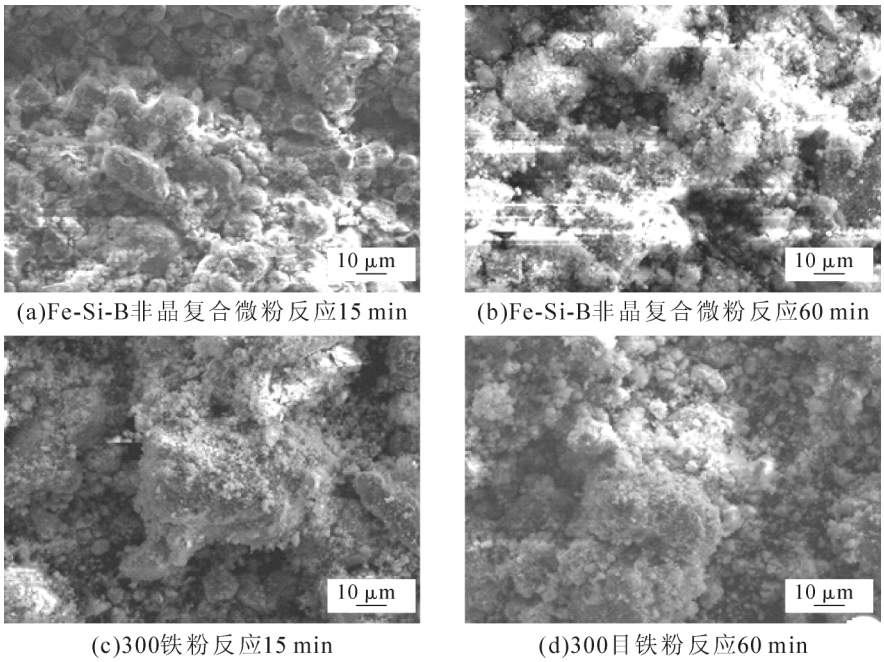

图 3 Fe-Si-B 非晶复合微粉和 300 铁粉去除后产物的 XRD 衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of Fe-Si-B amorphous composite powders and 300 iron powders after removal

### 2.4 表面形貌分析

通过对去除机理的动力学研究,了解到 Fe-Si-B 非晶复合微粉和 300 目铁粉在去除 Cu(Ⅱ)的限速步骤的过程中受到反应物的扩散控制，因此在实验过程中通过机械搅拌限制 Cu(Ⅱ)在溶液中的不均匀扩散,机械搅拌在很大程度上限制了 Cu(Ⅱ)在溶液中的不均匀扩散，因此覆盖在铁材料表面的产物层应该是影响传质的最主要因素。为了探究两种材料在反应过程中表面形貌的变化,采用 SEM 分别对其进行观察。

图 4(a)为 Fe-Si-B 复合非晶微粉反应 15 min 后产物的 SEM 形貌,图 4(b)为 Fe-Si-B 复合非晶微粉反应 60 min 后产物的 SEM 形貌,如图 4(a)所示,粉末表面布满松散的多孔结构和高亮的白色块状物,反应 15 min 之后,Fe-Si-B 非晶复合微粉表面生出




(a)Fe-Si-B非晶复合微粉反应15 min　(b)Fe-Si-B非晶复合微粉反应60 min

(c)300铁粉反应15 min　(d)300目铁粉反应60 min

图 4 Fe-Si-B 非晶复合微粉和铁粉反应后的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of Fe-Si-B amorphous composite powders after reaction with iron powders

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

直径大约为 0.1~0.2 μm 球状微晶和花状沉积物。EDS 点扫描结果显示,球状微晶与铜元素有强烈的相关性,可以肯定球状微晶是 Fe-Si-B 复合非晶微粉中非晶铁和晶态的铁还原出的铜产物。EDS 面扫描结果显示,花状结构区域富集着大量的硫元素和氧元素,猜测花状结构很可能是溶液中的硫酸根离子被吸附到微粉表面形成的某种物质。如图 4(b)所示,反应进行 60 min,Fe-Si-B 非晶复合微粉表面表面已经被产物层均匀的覆盖,但该产物层极不稳定,可以清楚的看到其已经开始破裂并成片揭起,露出新鲜的基体表面。如图 4(c)、图(d)所示,为了与 Fe-Si-B 复合非晶非晶微粉表面微观形貌形成对比,在相同的反应时间点对 300 目铁粉的表面进行观察。在反应 15 min 时,铁粉表面生成与 Fe-Si-B 非晶复合微粉表面(图 4(a))类似大小的球状微晶和花状沉积物,EDS 检测结果可以确定球状微晶仍是 Cu(Ⅱ)的还原产物。可以发现铁粉表面的微晶密度要远比 Fe-Si-B 复合非晶微粉表面的小,这也再次印证 Fe-Si-B 复合非晶合金具有比晶态铁更高的反应活性。随着反应持续进行到 60 min(图 4(d)),铁粉表面已被产物层紧密覆盖,发现铁粉表面生成无数细小的晶粒紧密的堆积在一起,晶粒之间似乎被絮状物质黏连并且颗粒之间聚集在一起[8]。

## 3 结论

(1)Fe-Si-B 非晶复合微粉反应速率系数 $k_{obs}$ 为 0.236 $min^{-1}$,300 目铁粉的反应速率系数为 0.087 $min^{-1}$,去除速率远远高于铁粉,并且去除过程符合伪一级动力学模型。

(2)反应过程中,Fe-Si-B 复合非晶合金微粉表面会形成一层非致密且容易脱落的氧化层,使得内层的零价铁能继续参与反应。

(3)Fe-Si-B 复合非晶合金微粉去除 Cu(Ⅱ)主要基于氧化还原反应,还原产物为 Cu 和 $Cu_2O$。

**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] 李金祺. Fe-Si-B 非晶合金去除水中 Cu(II)和 Ni(II)的性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2019.

[4] Zhang C, Wu Y, Liu L. Robust hydrophobic Fe-based amorphous-coating by thermal spraying[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(12):44.

[5] Wang W H . Bulk Metallic Glasses with Functional Physical Properties[J]. Advanced Materials, 2010, 21(45):4524-4544.

[6] 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.

[7] Yue C, Jiao C, Fan W. Synthesis and characterization of coated zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal

[8] 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.

(上接第 74 页)

最佳,铸态的屈服强度达到 109 MPa,相较于无涂层碳纤维的复合材料强度提升 46.3%。

**参考文献:**

[1] 欧阳海波,齐乐华,李贺军. 液态浸渗法制备碳纤维增强镁基复合材料研究进展 [J]. 特种铸造及有色合金,2008,000(0S1):67-73.

[2] Dibenedetto A T . Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: A review [J]. Materials ence & Engineering A, 2001, 302(1):74-82.

[3] 王耀先. 复合材料结构设计. 北京: 化学工业出版社, 2001:79-83.

[4] 田君,李文芳,韩利发,等. 镁基复合材料的研究现状及发展[J]. 材料导报,2009,23(17):71-74.

[5] 谭娟, 马南钢. 镁基复合材料的制备方法研究 [J]. 材料导报, 2006,20(F11):261-264.

[6] 刘贯军,李文芳,杜军. 铝、镁基复合材料的润湿性探究[J]. 铸造,2006(9):911-915.

[7] Viala J C, Fortier P, Claveyrolas G, et al. Effect of magnesium on the composition, microstructure and mechanical properties of carbon fibres[J]. Journal of Materials ence, 1991, 26(18):4977-4984.

[8] 任富忠. 短碳纤维增强镁基复合材料的制备及其性能的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011.

[9] Popovska N , Gerhard H , Wurm D . Chemical vapor deposition of titanium nitride on carbon fibres as a protective layer in metal matrix composites[J]. Materials & Design, 1997, 18(4/6):239-242.

[10] Katzman H A . Fibre coatings for the fabrication of graphite-reinforced magnesium composites[J]. Journal of Materials ence, 1987, 22(1):144-148.

[11] 赵慧锋,夏存娟,马乃恒,等. 涂层碳纤维增强镁基复合材料[J]. 热加工工艺,2007,036(12):37-39.

[12] 夏存娟. 涂层碳纤维镁基复合材料的界面控制[D]. 上海:上海交通大学,2013.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net