

铁基非晶粉末对甲基橙溶液降解性能的影响

袁亚东, 彭程, 李维火, 方斌

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽马鞍山243032)

摘要:对铁基非晶粉末($\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$)进行等温退火和球磨处理,获得球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末。分析铁粉和3种非晶粉末对甲基橙溶液的降解率,研究铁基非晶粉末降解甲基橙溶液的能力,考察温度、溶液初始pH值、粉末投加量对铁基非晶粉末降解甲基橙溶液的影响。结果表明:与铁粉、球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末相比,铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解效果更好,质量浓度为10 mg/L的甲基橙溶液的降解率在23 h内可达97%;温度升高、甲基橙溶液初始pH值降低均有利于提高铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解率;粉末投加量对铁基非晶粉末降解甲基橙溶液有较大影响,本实验最佳铁基非晶粉末投加量为0.30 g(4.29 mg/mL),当粉末投加量增加为0.70 g(10 mg/mL)时,降解率下降。

关键词:铁粉;铁基非晶;甲基橙溶液;降解率

中图分类号:X 788 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-7872.2016.03.003

Investigation into Degradation Property of Methyl Orange Solution by Fe-based Amorphous Powder

YUAN Yadong, PENG Cheng, LI Weihuo, FANG Bin

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: Ball-milled amorphous powder and ball-milled annealed amorphous powder were obtained from $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous powder, which were treated by isothermal anneal and ball milling. Comparing the degradation rates of iron powder and the 3 kinds of amorphous powder to methyl orange solution, the degradation property of methyl orange solution by Fe-based amorphous powder ($\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$) was studied, and the effects of reaction temperature, initial pH value of methyl orange solution and powder dosage on methyl orange solution by Fe-based amorphous powder were also investigated. The results indicate that the Fe-based amorphous powder performs better on the degradation of methyl orange solution compared with iron powder, ball-milled amorphous powder and ball-milled annealed amorphous powder, which can degrade 10 mg/L methyl orange solution near 97% within 23 h; higher temperature and lower pH value of methyl orange solution lead to the increase of degradation efficiency of methyl orange solution. The amount of Fe-based amorphous powder has a significant influence on the degradation of methyl orange; the optimum Fe-based amorphous powder dosage is 0.30 g in this experiment, and the degradation efficiency can be reduced with the increase of the powder dosage from 0.30 g to 0.70 g.

Key words: iron powder; Fe-based amorphous; methyl orange solution; degradation efficiency

偶氮染料是品种最多、用量最大的工业染料,占世界染料年产量的1/2以上^[1],而偶氮染料废水难被生物降解,传统的处理方法处理效果较差。零价铁降解偶氮染料废水因低成本、高效率以及操作简单,在工业生

收稿日期:2016-03-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51071001)

作者简介:袁亚东(1991-),男,安徽合肥人,硕士生,主要研究方向为非晶合金。

通信作者:李维火(1974-),男,安徽宣城人,博士,教授,主要研究方向为亚稳态材料的开发。

产中受到了极大关注^[2-4]。但是铁粉处理污水存在明显的缺陷,即铁粉的易腐蚀性会导致其降解速率快速衰退,且氧化的铁粉还可能对溶液造成二次污染。Liu等^[5]发现,零价铁对偶氮染料酸性橙分为两步降解,第一步生成中间产物,第二步偶氮键完全断裂,且随着时间的延长,由于腐蚀产物或其他沉淀沉积在铁表面,零价铁会逐渐失去活性。Nam等^[6]发现,零价铁对9种偶氮染料具有较高的脱色速度,但随着时间的延长,由于腐蚀产物在铁表面沉积,零价铁会失去活性。陈灿等^[7]采用扫描电镜和X射线光电子能谱技术对铁屑法处理染料废水中,铁屑反应前后的表面进行了研究,结果表明铁屑表面快速氧化是染料脱色的关键和前提步骤。

铁基非晶是一种远离平衡状态的亚稳态材料,其作为磁性材料,目前已占一定的市场份额。但是铁基非晶的应用更多集中于电磁领域^[8-10],在其他方面的应用研究鲜见报道。相比于零价铁,铁基非晶成分均匀,不存在晶界、位错等缺陷,具有更好的耐腐蚀性能^[11]。而且,铁基非晶的原子活性更高,易与溶液中的染料分子结合,有利于吸附降解偶氮染料分子。因此,铁基非晶在污水处理方面具有较大的应用前景。对此,本文选用具有典型偶氮染料结构的甲基橙溶液为降解对象,研究铁基非晶材料 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 降解甲基橙溶液的能力,探讨反应温度、铁基非晶粉末投加量以及甲基橙溶液的初始pH值对铁基非晶粉末降解甲基橙溶液的影响。

1 实 验

1.1 实验材料

实验用的铁基非晶带材 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 牌号为1K107非晶合金母合金,由安庆天瑞新材料科技股份有限公司提供。高纯铁粉由莱钢集团粉末冶金有限公司提供。甲基橙溶液、盐酸、NaOH溶液购买于马鞍山岐黄化学药品器材店,并在实验室配制质量浓度为10 mg/L、pH值为7的甲基橙溶液。

1.2 实验方法与分析仪器

将铁基非晶带材手工研磨得到铁基非晶粉末。通过KQM-D/B型行星式球磨机,在球料比(研磨体的质量和物料质量之比)为20:1、转速为200 r/min的条件下球磨5 h得到球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末,其中球磨的退火非晶粉末预先在真空管式热处理炉进行退火处理,退火温度为550 ℃,保温0.5 h后随炉冷却到200 ℃。

粉末的结构表征采用德国Bruker公司的D8 ADVANCE型X射线衍射仪,Cu靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,管电压40 kV,管电流40 mA,步长为0.002 (°)/s,扫描范围20°~80°。采用美国FEI公司的QUANTA 250 FEG型场发射扫描电子显微镜观察粉末的微观形貌,加速电压5 kV。利用HH-6型恒温水浴箱控制反应温度,研究温度对降解率的影响时,分别设定温度为35,45,55,65 ℃。通过盐酸、NaOH溶液控制甲基橙溶液的pH值,初始溶液pH值分别为3,5,9,11,研究pH值对降解率的影响。用北京普析通用仪器有限责任公司生产的TU-1901型紫外-可见分光光度计测量各时间段内不同样品的吸光度。

1.3 甲基橙溶液吸光度的测量过程

称取相应质量的粉末置于100 mL的烧杯中,用稀盐酸酸化1 min,经去离子水冲洗,加入质量浓度为10 mg/L的甲基橙溶液70 mL,并用玻璃棒搅拌3 min后置于工作台静置。定期取5 mL反应后的甲基橙溶液,以12 000 r/min的高速离心2 min后,取上层清液用紫外-可见分光光度计测定甲基橙溶液的吸光度。在实验质量浓度范围内,甲基橙溶液在特征吸收峰465 nm处的吸收强度与其质量浓度成正比^[12],因此以吸光度变化代替质量浓度变化可评估甲基橙溶液的降解率。定义非晶粉末对甲基橙溶液的降解率 $W=(A_0-A_t)/A_0$,其中: A_0 为初始溶液的吸光度; A_t 为时间间隔为 t 时溶液的吸光度。

2 结果与分析

2.1 4种粉末的物相和SEM分析

图1,2分别为铁粉和3种非晶粉末(铁基非晶粉末、球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末)的XRD图谱。从图1,2可知:与铁粉相比,铁基非晶粉末和球磨的非晶粉末并没有出现尖锐的晶化峰,在 $2\theta \approx 45^\circ$ 处存在非晶相特有的漫散射峰,说明这2种粉末均为非晶态;球磨的退火非晶粉末的XRD图谱与铁基非晶粉末和球磨

的非晶粉末的图谱均有所不同,球磨的退火非晶粉末在 $2\theta \approx 45^\circ$ 处有明显的晶化峰出现,并且在 65° 处出现小的晶化峰。本实验中球磨的退火非晶粉末是经过退火(退火温度为 550°C)处理的,而实验所用非晶带材的晶化温度约为 530°C ^[13],所以经退火处理后会有 $\alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$ 晶化相生成,衍射角 45° , 65° 处的衍射峰分别对应着 $\alpha\text{-Fe}(110)$ 面和 (200) 面。

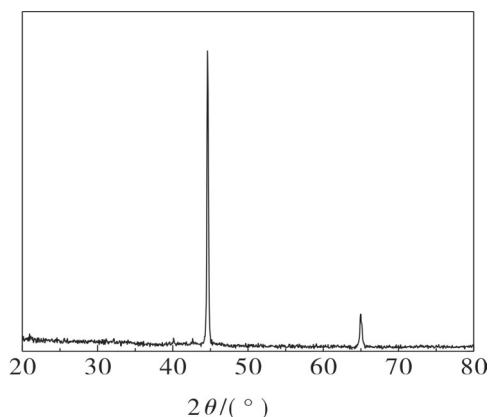


图1 铁粉的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of iron powder

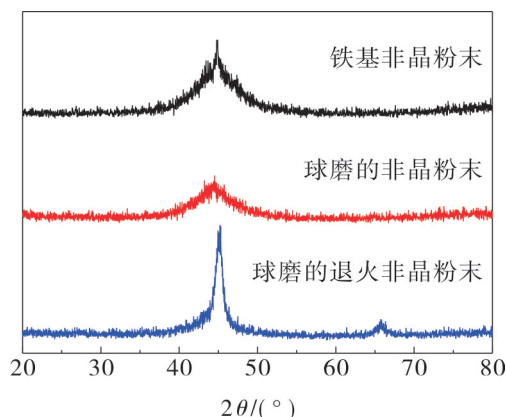
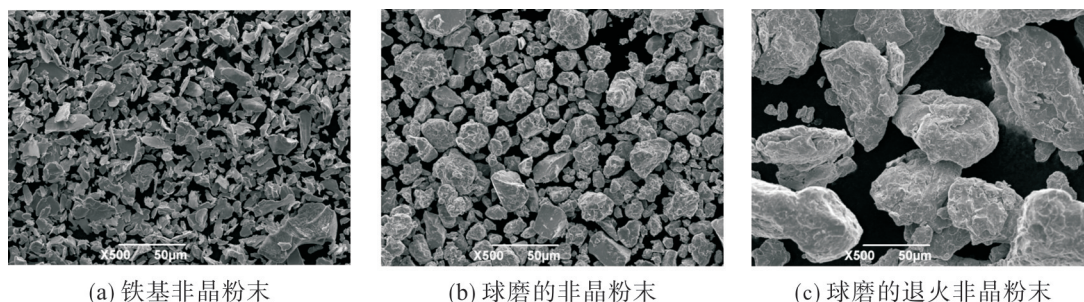


图2 3种非晶粉末的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of three kinds of amorphous powder

铁基非晶粉末、球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末的SEM照片如图3。从图3可以看出:与球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末相比,铁基非晶粉末为片状结构,形状不规则,表面凹凸不平;而球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末均为粒状结构,与铁基非晶粉末相比,球磨后的粉末粒径明显增大,其中球磨的非晶粉末粒径达 $50\ \mu\text{m}$ 。球磨后粉末颗粒变粗大是因为 $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 非晶具有一定的韧性,在对其进行 500°C 退火预处理后,脆性仍不够显著,较好的韧性不利于获得细小的粉末颗粒;同时球磨过程中,随着粉末粒度不断减小,粉末比表面会成倍增大,粉末出现较高的表面能,活性非常高,使铁基非晶粉末彼此之间易发生黏结,团聚成块。



(a) 铁基非晶粉末

(b) 球磨的非晶粉末

(c) 球磨的退火非晶粉末

图3 3种非晶粉末的SEM图

Fig. 3 SEM of three kinds of powder

2.2 4种粉末降解甲基橙溶液的效率对比

室温条件下,分别取铁粉、铁基非晶粉末、球磨的非晶粉末以及球磨的退火非晶粉末 $0.10\ \text{g}$ 置于 $100\ \text{mL}$ 的烧杯中,用稀盐酸酸化 $1\ \text{min}$,经去离子水冲洗,加入质量浓度为 $10\ \text{mg/L}$ 甲基橙溶液 $70\ \text{mL}$,并用玻璃棒搅拌 $3\ \text{min}$ 后置于工作台静置。经过 $1, 3, 5, 8, 13, 23\ \text{h}$ 分别取样,测量各时间段内不同样品的吸光度。4种粉末对甲基橙溶液的降解率如图4。

从图4可以看出:与其他3种粉末相比,铁基非晶粉末在降解甲基橙溶液时具明显优势,铁基非晶粉末在对甲基橙溶液降解 $23\ \text{h}$ 后,降解率高达 93% ;对于铁粉, $23\ \text{h}$ 后的降解率仅为 69% ;球磨的退火非晶粉末和球磨的非晶粉末在降解 $23\ \text{h}$ 后,降解率分别为 83% 和 74% 。铁基非晶粉末是一种远离平衡状态的亚稳态材料,并不像晶态金属那样组成原子处于热力学平衡状态,原子排布具有高度不饱和性,使其具有更多、更均匀的催化活性中心,故其对甲基橙溶液的降解率远高于铁粉。

由以上分析可知,铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解率比球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末更

高。根据图3知:铁基非晶粉末为片状结构,具有较大的比表面积,可以提供更多的活性位点,有利于降解率的提升;而球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末均为粒径较大的粒状结构,这种粗大的粒状结构会使反应的活性位点减少,从而使球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末的降解率低于铁基非晶粉末。

2.3 铁基非晶粉末投加量对甲基橙溶液降解率的影响

为了研究铁基非晶粉末投加量对降解甲基橙溶液效果的影响,分别加入0.05,0.10,0.30,0.50,0.70 g铁基非晶粉末进行实验,结果如图5。

由图5可知:当铁基非晶粉末的投加量从0.05 g增加到0.30 g时,甲基橙溶液在30 min时的降解率从70%上升到90%,降解率明显增加,180 min后降解率达到97%,铁基非晶粉末投加量的增加,相当于不断增加粉末与溶液的反应位点,为反应提供更多的机会,从而提高了铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解率;而当铁基非晶粉末投加量从0.30 g增加到0.70 g时,降解率并没有增加,180 min后降解率仅为87%。一方面是当粉末投加量过大时,铁基非晶粉末对溶液中偶氮基团的降解达到极限,过多的铁基非晶粉末不但不能充分利用,而且多余的铁基非晶粉末存在于溶液中,会影响溶液中物质的扩散,从而会延缓反应的发生;另一方面,过多的铁基非晶粉末在溶液中发生团聚对降解率也会有影响。

2.4 反应温度对甲基橙溶液降解率的影响

通过HH-6型恒温水浴箱控制反应温度,分别测定35,45,55,65℃下0.10 g铁基非晶粉末对甲基橙溶液降解率,结果如图6。

从图6可以看到,当反应温度从35℃上升到65℃时,5 min时的降解率从86%增加到91%,在15 min的降解率从91%增加到94%,由此说明温度升高有利于铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解。铁基非晶粉末降解甲基橙溶液的反应是一个热活化过程,随着反应温度的升高,反应物分子的平均动能增大,从而加快反应速率,使甲基橙溶液降解率提高。30 min之后,由于甲基橙溶液逐渐被降解完全,温度升高对总的降解率影响不显著,各温度下的降解率基本保持不变。

2.5 溶液初始pH值对甲基橙溶液降解率的影响

利用盐酸和NaOH溶液调节甲基橙溶液的pH值,配置pH值分别为3,5,7,9,11的10 mg/L甲基橙溶液,加入0.10 g铁基非晶粉末,之后每间隔一定时间取样、测量。不同pH值条件下,甲基橙溶液降解率如图7所示。

由图7可知:溶液初始pH值直接影响铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解效果,酸性条件下降解效果比

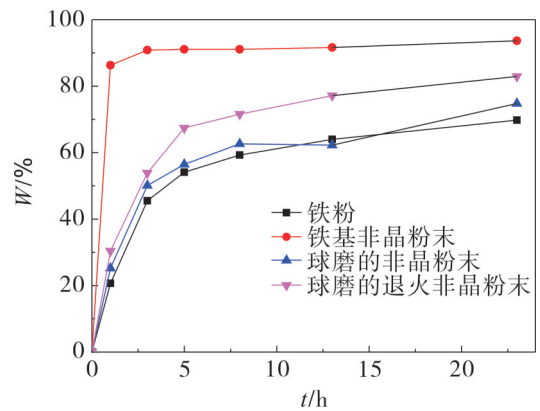


图4 4种粉末降解甲基橙溶液的效率

Fig. 4 Methyl orange degradation rates of four kinds of powder

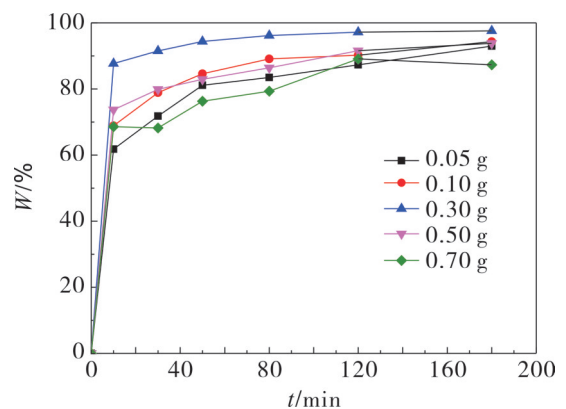


图5 铁基非晶粉末投加量对甲基橙溶液降解率的影响

Fig. 5 Effect of Fe-based amorphous powder dosage on methyl orange degradation rate

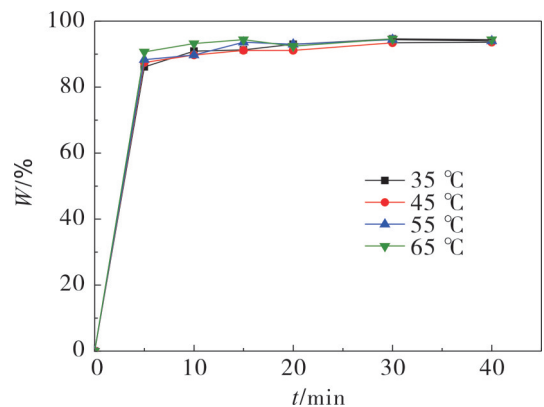


图6 反应温度对甲基橙溶液降解率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on methyl orange degradation rate

碱性条件下好,酸性条件下,甲基橙溶液pH=3时,反应3 h,甲基橙溶液降解率达91%,pH值为5,7时,降解率分别为86%,36%;对于铁基非晶粉末在碱性条件下降解甲基橙溶液,当溶液pH=9时,反应12 h的降解率达13%,当pH=11时,反应12 h的降解率仅3%,表明碱性条件不利于铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解。

甲基橙溶液的分子结构和颜色均随溶液pH值变化而变化,在酸性(pH ≤ 3)条件下为醌式结构,溶液外观呈红色;在碱性条件下为偶氮结构,溶液外观呈黄色,其中醌式结构更易于被分解^[14]。降解结束后检测降解后溶液pH值的变化,结果如表1。

由表1可看出:酸性甲基橙溶液的pH值变化比较明显,特别是初始pH值为3的溶液,反应之后pH值上升到6;碱性溶液中反应前后的pH值变化较小,pH值为9的溶液,反应后pH值为8。铁基非晶粉末降解甲基橙溶液的反应过程是一种氧化还原过程,Fe原子失去2个或3个电子形成的Fe²⁺或Fe³⁺,而—N=N—键得到4个电子,成为—NH₂粒子。在强酸性条件下,Fe原子更易失去电子,生成Fe²⁺或Fe³⁺,而且溶液中的H⁺会得到电子生成氢气,这就解释了强酸溶液促进铁基非晶粉末降解甲基橙溶液之后自身pH值上升的现象。另外,金属非晶之所以具有较高的化学稳定性,是因为在非晶表面可以形成一层钝化膜。而在酸性强的溶液中,这层金属钝化膜更易被破坏,从而增强金属非晶的反应活性。

3 结 论

1) 相比铁粉、球磨的非晶粉末和球磨的退火非晶粉末,铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解效果更好。

2) 一定范围类,铁基非晶粉末投加量的增加有利于甲基橙溶液的降解。但是当粉末投加量增加到一定程度时,再增加铁基非晶粉末并不能使甲基橙溶液的降解率进一步提高,过多的铁基非晶粉末还会对降解甲基橙溶液起到负面作用。最佳粉末投加量应根据溶液的具体体积和浓度而定。

3) 温度对铁基非晶粉末降解甲基橙溶液有较大影响。反应温度高,反应物分子的平均动能增大,从而加快铁基非晶粉末对甲基橙溶液的降解。

4) pH值对铁基非晶粉末降解甲基橙溶液有较大影响,酸性条件下对甲基橙溶液的降解效果比碱性好。

参考文献:

- [1] 崔志华,唐炳涛,张淑芬,等.偶氮染料结构与日晒牢度关系研究[J].染料与染色,2007,44(6):25-28.
- [2] 程荣,王建龙,张伟贤.纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展[J].化学进展,2006(18):93-99.
- [3] LIN Y T, WENG C H, CHEN F Y. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64(1):26-30.
- [4] EPOLITO W J, YANG H, BOTTOMLEY L A, et al. Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 160(2/3):594-600.
- [5] LIU H N, LI G T, QU J H, et al. Degradation of azo dye acid orange 7 in water by FeO/granular activated carbon system in the presence of ultrasound[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2):180-186.

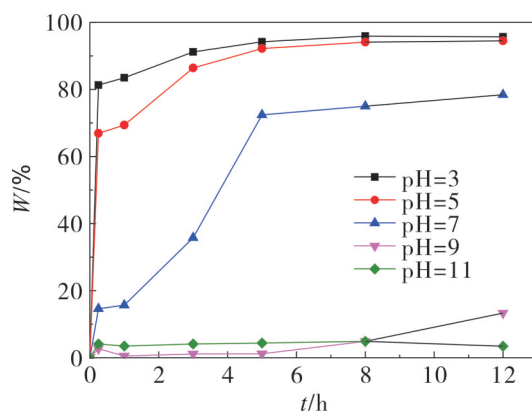


图7 初始pH值对甲基橙溶液降解率的影响

Fig. 7 Effect of initial pH value on methyl orange degradation rate

表1 甲基橙溶液降解前后pH值的变化

Tab. 1 Change of pH values of methyl orange solution before and after degradation

反应前pH值	反应后pH值
3	6
5	6
9	8
11	10

Chemical, 2000, 68(1/2/3):74-80.

- [7] UEDA A, OSHIMA T, HARUTA M. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1997, 12 (2/3):81-93.
- [8] 张延路, 赵文军, 杨丹红, 等. N-羟基邻苯二甲酰亚胺与负载型铁氧化物催化氧化环己烷研究[J]. 工业催化, 2009, 17(2):55-59.
- [9] 杨丹红, 文彬. 取代基对 N-羟基邻苯二甲酰亚胺催化环己烷氧化活性的影响[J]. 应用化工, 2012, 41(11):1898-1900.
- [10] 张延路, 赵文军, 范晓芸, 等. 有机铁配合物/NHPI 催化氧化环己烷[J]. 工业催化, 2009, 17(4):45-49.
- [11] 江文辉, 周亚平, 唐瑞仁, 等. N-羟基邻苯二甲酰亚胺/Co(acac)₂催化的 α -紫罗兰酮的氧化反应[J]. 应用化学, 2009, 26(11):1305-1309.
- [12] 张新慧, 蒋君, 颜博, 等. N-羟基邻苯二甲酰亚胺和二氧化锰高效催化对硝基甲苯氧化[J]. 化学研究, 2011, 22(3):35-39.
- [13] 许立信, 李成义, 王豹, 等. 硅基金催化剂的制备及其催化氧化环己烷的性能[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2011, 28(3):235-238.

责任编辑:丁吉海

(上接第219页)

- [6] NAM S, TRATNYEK P G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron[J]. Water Research, 2000, 34(6):1837-1845.
- [7] 陈灿, 施汉昌. 铁屑法处理含染料废水中铁屑表面化学研究[J]. 环境化学, 2004, 23(1):90-95.
- [8] 胡超, 李维火, 潘友亮. 非晶/纳米晶磁粉芯的热压制备工艺探究[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2014, 31(1):25-28.
- [9] WANG A, ZHAO C, MEN H, et al. Fe-based amorphous alloys for wide ribbon production with high B s and outstanding amorphous forming ability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 630:209-213.
- [10] MAKINO A, MEN H, KUBOTA T, et al. FeSiBPCu nanocrystalline soft magnetic alloys with high B s of 1.9 Tesla produced by crystallizing hetero-amorphous phase[J]. Materials Transactions, 2009, 50(1):204-209.
- [11] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33(5):177-351.
- [12] 陈绍源, 杨骏, 刘颖诗. Ti(SO₄)₂ 沸腾水解法制备纳米 TiO₂ 及光催化研究[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(11):1326-1329.
- [13] 方斌, 李维火, 李维. Fe基非晶纳米晶的等温退火工艺[J]. 金属热处理, 2016, 41(2):114-118.
- [14] 司秀杰. 模拟偶氮染料废水甲基橙溶液的处理研究[D]. 重庆:重庆大学, 2005:33-38.

责任编辑:何莉