

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.02.011

铁基非晶材料高效处理工业废水的研究现状

裴烈飞^{1,3}, 刘子仪², 袁子洲^{3*}

(1. 白银矿冶职业技术学院 矿冶工程学院, 甘肃 白银 730090; 2. 白银有色集团股份有限公司铜业公司, 甘肃 白银 730090; 3. 兰州理工大学 有色金属先进加工及再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 原子无序堆积的非晶合金(MGs)作为环境功能材料应用于工业废水的处理是近年来水处理领域研究的热点。本文综述了铁基非晶合金(Fe-MGs)处理染料、重金属以及其他各类废水的研究现状。按照 Fe-MGs 与污染物之间电子传递方式的不同, 探究了直接还原和间接氧化两种降解机理。通过与零价铁(ZVI)的对比分析得到, Fe-MGs 具有较高反应活性的原因在于其较低的激活能、较负的氧化还原电位、特殊的能带结构以及疏松的产物层。并指出当前研究中仍存在着理论研究不足、金属离子浸出和实验条件单一等问题, 在此基础上提出了合理的建议和展望。

关键词: 非晶合金; 工业废水; 直接还原; 间接氧化; 反应活性

中图分类号: X52

文献标识码: A

Research status of iron-based amorphous materials for efficient treatment of industrial wastewater

Pei Liefei^{1,3}, Liu Ziyi², Yuan Zizhou^{3*}

(1. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Baiyin Mining and Metallurgical Vocational and Technical College, Baiyin 730090, China; 2. Copper Plant, Baiyin Nonferrous Group Company Limited, Baiyin 730090, China; 3. State key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The application of disordered atomic stacking amorphous alloy (MGs) as an environmental functional material in the treatment of industrial wastewater is a hot topic in the field of water treatment in recent years. The research status of iron-based amorphous alloy (Fe-MGs) in the treatment of dyes, heavy metals and other kinds of wastewater was reviewed in this article. The degradation mechanisms of direct reduction and indirect oxidation were emphasized. Compared with zero valent iron (ZVI), it is found that Fe-MGs has higher reactivity because of its lower activation energy, negative redox potential, special band structure and loose product layer. However, there are still some problems in the process of Fe-MGs wastewater treatment, such as insufficient theoretical research, metal ion leaching and single experimental conditions. Finally, some reasonable suggestions are put forward according to the

收稿日期: 2024-06-24

修回日期: 2024-07-14

作者简介: 裴烈飞(1989—), 博士, 研究方向为冶金环境保护, email: peiliefei@163.com

通信作者: 袁子洲(1963—), 博士, 教授, 研究方向为非晶合金的制备及应用, email: 13993102319@163.com

基金项目: 白银矿冶职业技术学院科研项目(Byky202308); 甘肃省高校创新基金项目(2021B-553)

引用信息: 裴烈飞, 刘子仪, 袁子洲. 铁基非晶材料高效处理工业废水的研究现状[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(2): 74-81, 88.

Pei Liefei, Liu Ziyi, Yuan Zizhou. Research status of iron-based amorphous materials for efficient treatment of industrial wastewater[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(2): 74-81, 88.

limitations of the current research situation.

Keywords: amorphous alloy; industrial wastewater; direct reduction; indirect oxidation; reaction activity

伴随着人类工业化的飞速发展,水资源污染问题日益严峻。据环保部通报,我国工业废水的年排放量达241亿吨,约占废水总排放量的42%,工业废水已成为水体污染的主要来源^[1]。因此根据不同种类工业废水的特点,研发能够特异性清除水体中有害杂质的环境功能材料一直是水处理领域的热门课题。目前,常见的环境功能材料包括^[2]:钢渣、粉煤灰和铁屑等生产废料,膨润土、红黏土和凹凸棒石等天然矿物以及贵金属催化剂。其中贵金属催化剂生产成本过高难以大规模使用。而生产废料和天然矿物虽然成本较低,但处理效果差且循环利用率低。近年来,研究人员尝试从其他功能材料领域寻求生产成本低、反应活性高的新型材料。

MGs是一种原子无序堆积的亚稳态合金,自发现以来始终备受关注,特别是在电磁元件的生产中已广泛应用^[3]。20世纪80年代起,研究人员开始了对MGs催化性能的研究,尤其在环境污染物的降解方面,MGs表现出远高于晶态合金的反应活性和重复利用性^[4]。研究者认为MGs中原子无序堆积引起晶体结构畸变,杂质金属和类金属的存在使其具有丰富的活性中心^[6]。MGs的单相性质有利于反应物

在其表面均匀分散,形成化学均一的环境,高反应活性归因于表面高浓度的不饱和配位原子^[7-8]。

本文通过整理有关Fe-MGs在工业废水处理领域的文献资料,系统分析了Fe-MGs在处理染料、重金属及其他盐类废水中的应用现状。针对MGs在环境领域中存在的问题指出了未来需要重点研究的方向。

1 Fe-MGs 处理染料废水

在纺织、皮革和印染等工业中广泛使用的芳香族大分子染料,通常都具有高度致癌性。而在印染作业中约15%的染料最终排放到车间废水中造成环境污染^[9]。在众多的降解剂中,零价铁(ZVI)因其还原能力强而得以广泛应用,其优点在于:工艺简单,能耗低,铁磁性粉末便于磁力回收^[10]。然而,ZVI在反应中存在易钝化、重复利用率低等问题。近年来,Fe-MGs开始作为ZVI的替代品应用于染料废水的处理,其对染料污染物的降解机理(图1)可分为两种:一种是利用Fe的电负性,通过将污染物直接还原达到降解的目的。另一种是通过Fenton法产生具有强氧化性基团($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$)将污染物氧化除去。

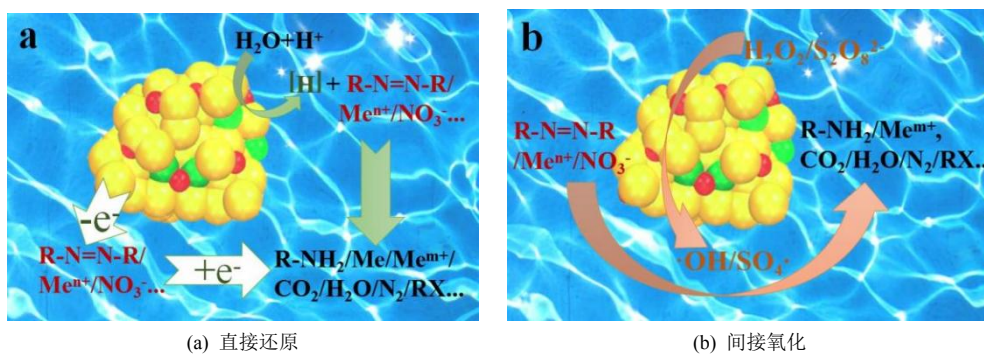


图 1 Fe-MGs 对污染物的降解机理

Fig.1 Degradation mechanism of pollutants by Fe-MGs

1.1 直接还原

铁具有较负的氧化还原电位($E^0 = -0.44 \text{ V}$),是一种良好的还原剂,在与染料接触时很容易将电子传递给具有缺电子特性的偶氮键,使其化学键断裂。此外,Fe与 H_2O 或 H^+ 反应还可以生成具有强还原性的氢原子,导致有机污染物分子被破坏^[11]。Fe-MGs可以被认为是将铁原子“冻结”在合金结构中的一种特殊ZVI,其强还原性也得益于无序堆积的铁

原子。绝大多数的偶氮染料均可通过Fe-MGs的直接还原或加氢还原而降解。Zhang等^[12]在2010年首次将Fe-Mo-Si-B非晶合金用于降解直接蓝2B,结果发现,Fe-Mo-Si-B非晶合金降解直接蓝2B的反应速率是同组分晶态合金的4倍,由此开启了MGs在染料废水处理中的应用研究。Jia等^[13]采用电弧熔炼和熔体旋压技术开发了一种非贵金属、多组分的 $\text{Fe}_{83}\text{Si}_2\text{B}_{11}\text{P}_3\text{C}_1^{\text{AR}}$ 非晶条带催化剂,用于处理包含罗

丹明B、亚甲蓝、甲基橙和具有复杂有机物的混合水溶液,在30 min内溶液逐步脱色至无色,对于4种不

同的有机污染物的脱色率均为100%。表1整理了Fe-MGs还原降解常见染料废水的研究结果。

表1 Fe-MGs 对几种常见染料的降解效果

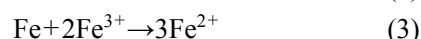
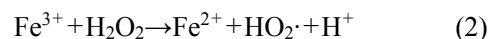
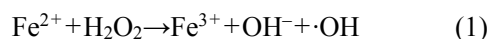
Tab.1 Degradation of several common dyes by Fe-MGs

Fe-MGs (AR 为条带, AP 为粉末)	制备 方法	染料	实验条件			实验结果	文 献
			染料初始 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 /min		
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{11.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3^{\text{AR}}$	熔融 纺丝	孔雀 石绿	30	25	30	反 应 速 率 为 0.0849 min^{-1} , 脱 色率 100%	[14]
$\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_{14}\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}^{\text{AR}}$	熔融 纺丝	甲基 橙	20	25	40	表 面 积 归 一 化 速率常数为 0.69 $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{min})^{-1}$, 是 ZVI 的 3 倍, 脱 色率为 100%	[15]
$\text{Fe}_{72}\text{Si}_2\text{B}_{20}\text{Nb}_6^{\text{AR}}$	熔融 纺丝	直接 蓝 15	50	25	40	条 带 表 面 形 成 多孔结构, 比表 面积增加 25 倍, 脱色率为 100%	[16]
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{22}^{\text{AR}}$	单辊 甩带	甲基 橙	100	25	60	表 面 积 归 一 化 速率常数高达 2 $\text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{min})^{-1}$, 脱 色率为 100%。	[17]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$	气雾 化	酸性 橙 II	200	25	10	反应速率为 1.21 min^{-1} , 脱色率为 98%	[18]

1.2 间接氧化

由表1可知Fe-MGs通过还原过程可快速破坏染料的发色基团从而有效地去除废水的色度,但很难将染料分子矿化为 CO_2 、 H_2O 等小分子无机盐^[19]。因此,研究者通过Fenton氧化法以达到彻底降解大分子染料的目的。Fenton氧化原理^[20]为 Fe^{2+} 与Fenton剂发生反应生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ (方程式1),其 E^0 可达2.7 V。生成的 $\cdot\text{OH}$ 能够快速将有机污染物氧化分解成 CO_2 、 H_2O 和无机小分子物质。与此同时, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 继续与 H_2O_2 反应产生还原性较强的 $\text{HO}_2\cdot$ (方程式2),此反应严重抑制了染料污染物的氧化分解过程。这时若溶液有 Fe^0 存在便可将生成的 Fe^{3+} 再次还原为 Fe^{2+} (方程式3)参与到 $\cdot\text{OH}$ 的生成反应中。传统的Fenton法由于ZVI易钝化、 H_2O_2 用量大、工作pH范围窄(小于3)以及难以分离和回收铁等

缺点限制其应用范围^[21]。用Fe-MGs代替ZVI可有效缓解材料表面的钝化现象,减少催化剂的用量,提高降解效率。



由于Fenton氧化过程是多反应参与的复杂化学过程,因此通过设置反应条件以便控制各反应的合理发生是Fenton法研究的重点。Wang等^[22]以熔融纺丝法制备的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 作为多相催化剂,通过Fenton氧化降解罗丹明B,分别研究了 H_2O_2 用量、温度、初始pH、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 用量、罗丹明B初始浓度等反应参数对降解反应的影响。实验结果表明,罗丹明B初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 用量为 $1.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为295 K, $\text{pH}=3.0$ 的最佳条件下,仅用 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 即可在 10 min 内实现染料的完全降解。Fenton 氧化中除了使用 H_2O_2 产生强氧化基团外,过硫酸盐也可与 Fe^{2+} 反应生成具有强氧化性的硫酸盐自由基($\text{SO}_4\cdot$, $E^0=2.5\sim 3.1\text{ V}$)。例如, Jia 等^[23]在紫外光照下利用 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4\cdot$ 以降解亚甲基蓝, 其反应过程如方程式(4)和(5)所示。反应在 20 min 内即可将染料完全去除, 最终转变为

H_2O 、 CO_2 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。适当提高过硫酸盐浓度, 增加光照强度, 降低 pH 可有效激活足量的 $\text{SO}_4\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$, 加快反应的进行。为了充分反映 Fe-MGs 在 Fenton 氧化中的优越性能, 表 2 列举了 Fe-MGs 催化氧化偶氮染料的最新研究成果。

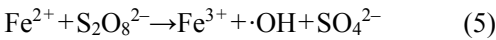
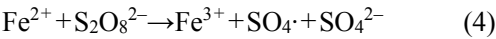


表 2 Fe-MGs 对染料废水中总有机碳的去除率

Tab.2 Removal rate of total organic carbon in dye wastewater by Fe-MGs

Fe-MGs	制备方法	染料	时间/min	总有机碳的去除率/%	文献
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3^{\text{AR}}$	单辊甩带	艳红 3B-A	30	65	[24]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$			5	80	
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$	单辊甩带	刚果红	60	80	[25]
$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3^{\text{AR}}$	熔融纺丝	孔雀石绿	30	55	[26]
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$	单辊甩带	亚甲基蓝	30	60	[27]
$\text{Fe}_{83}\text{Si}_2\text{B}_{11}\text{P}_3\text{C}_1^{\text{AR}}$	熔融旋压	罗丹明 B	30	50	[13]
		亚甲蓝	5	60	
		甲基橙	30	63	
		混合染料	15	55	

1.3 MGs 的反应活性分析

1.3.1 反应激活能

反应激活能(ΔE)是反映材料由常规低能状态转变为高能活跃状态的动力学参数。其数值可由 Arrhenius 公式(式 6)计算得到。

$$\ln k_T = -\Delta E / RT + \ln A \quad (6)$$

式中: k_T 为不同温度下反应速率(min^{-1}); T 为温度(K); R 是气体常数为 $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; A 为常数。

为了探究 MGs 具有高反应活性的内在机理, 研究者使用动力学方程和 Arrhenius 公式对比了 MGs 与 ZVI 的反应活性。Hu 等^[28]在相同的外界条件下采用非晶条带 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}^{\text{AR}}$ 和 ZVI 处理酸性橙 II 污染废水, 通过准一级动力学方程的拟合(公式(7))得到 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}^{\text{AR}}$ 与酸性橙 II 的反应速率是 ZVI 的 10 倍。通过 Arrhenius 公式拟合得到 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}^{\text{AR}}$ 的 ΔE 比 ZVI 低 $8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对于其他有机污染物的处理也有类似的结果, 例如, Weng 等^[29]使用 Fe-Si-B-P 非晶条带与 ZVI 处理橙色 II 污染废水得到 $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{13}\text{B}_8^{\text{AR}}$ 的 ΔE 为 $17.98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 ZVI 的 ΔE 达到了 $31.98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见, MGs 具有比晶态材料更低的激活能(图 2), 在与污染物接触时更容易转变为高能的活跃状态而发生反应。

$$\ln(C_t / C_0) = -k_{\text{obs}} \cdot t \quad (7)$$

式中: t 为时间, min; C_t 为反应时刻的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 为起始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; k_{obs} 为反应速率, min^{-1} 。

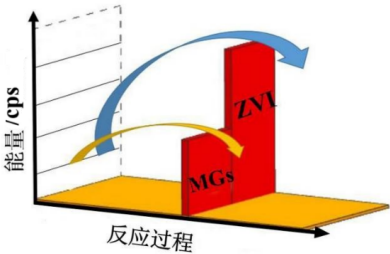


图 2 MGs 与 ZVI 的反应激活能

Fig.2 Activation energy of MGs and ZVI

1.3.2 价带谱态密度

由能带理论可知, 价带是处在原子轨道中并呈键合状态的价电子占据的能带, 而导带则是由自由电子形成的能级带, 其能量高于价带。因此, 导带中自由电子的数量会影响材料的化学活性, 即导带电子数量越多, 材料的化学活性越高。

研究人员分别测试了 ZVI 和 MGs 中 Fe^0 在与偶氮染料反应过程中的价带谱态密度, 结果如图 3 所示, 相比于 ZVI, MGs 中 Fe^0 的价带项下移了 0.16 eV , 同时伴随着空带的宽化^[30]。MGs 这种特殊的能带结构使位于 4s 轨道的电子更容易跨过价带顶进入导带, 从而增大导带中的电子密度, 如此便有更多活

跃电子参与化学反应,在宏观上表现出更强的还原性。

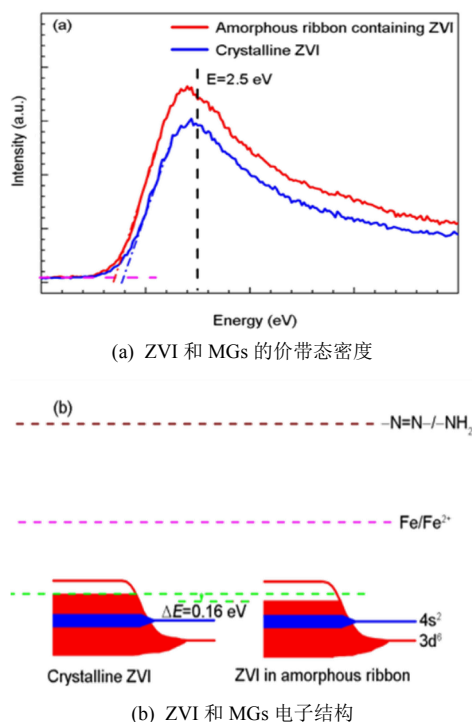


图3 ZVI和MGs的价带态密度和电子结构示意图^[30]

Fig.3 Schematic diagram of valence band state density and electronic structure of ZVI and MGs^[30]

1.3.3 电化学性能

由上述对反应机理的分析可知,污染物主要通过与MGs或ZVI之间的氧化还原反应被降解,因而铁基材料表面的氧化还原电位会显著影响化学反应速率。Mielczarski等^[31]研究表明,铁基材料还原性的强弱可通过反应中的开路电势体现,即铁基材料在废水中的开路电势越负越容易失电子,表现出更强的还原性。Weng等^[29]使用非晶粉末 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5^{\text{AP}}$ 与ZVI分别处理直接蓝6和甲基橙溶液时发现, $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5^{\text{AP}}$ 的反应速率远高于ZVI。电化学测试结果得到 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5^{\text{AP}}$ 的腐蚀电位比ZVI更低(图4)。作者认为 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5^{\text{AP}}$ 的开路电势降低的原因主要是向其中加入了比Fe更负电性的B所导致的,也有可能是MGs特殊的原子排布所造成的。为了验证这一结论,作者检索文献发现,唐尧^[32]使用电化学工作站测试得到同组分非晶条带 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 和晶态条带 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{CR}}$ 在直接蓝6溶液中的开路电势分别为-0.73 V和0.47 V。可见非晶条带的开路电势比晶态条带更低,说明MGs具有更强的失电子能力,对于氧化性污染物的降解能力更

强。由金属键理论可知,金属外层电子被原子核束缚在核外一定区域内。当氧化剂与其接触且结合力大于外层电子所受束缚力时,外层电子便会传递给氧化剂。晶态合金中,原子周期性排列,晶格对核外电子有强烈的束缚作用,其活性受到了限制。而非晶合金中,金属原子在合金基体中混乱排布,各向同性,其核外电子受到的束缚力相应被弱化,容易脱离原子核的束缚向氧化剂中转移,也就具有更高的还原性^[33]。

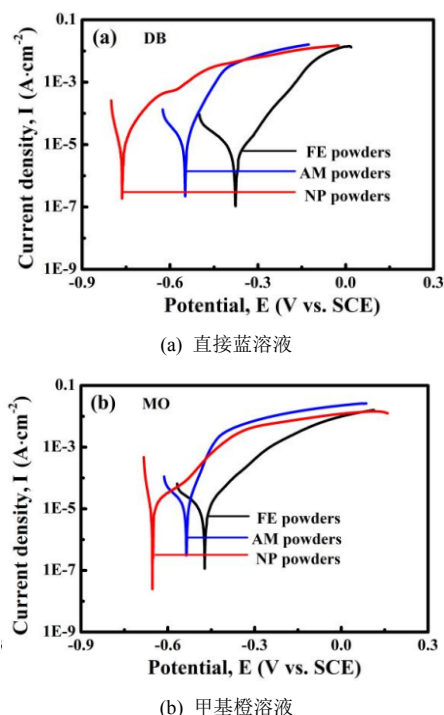


图4 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5^{\text{AP}}$ 和ZVI在染料废水中的极化曲线^[29]

Fig.4 Polarization curves of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5^{\text{AP}}$ and ZVI in dye wastewater^[29]

2 Fe-MGs处理重金属废水

鉴于Fe-MGs在染料废水处理中的优异性能,有研究者又将其应用范围拓展至重金属废水的处理并做了更进一步的理论研究。Fe-MGs处理重金属废水的反应原理是基于 Fe^0 的强还原性将金属离子还原为金属单质从水溶液中析出。Yan等^[34]采用熔融纺丝法制备的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 处理 Cu^{2+} 污染废水,通过与ZVI对比发现,在各实验温度下 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 与 Cu^{2+} 反应的速率均高于ZVI,而 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 的激活能仅为ZVI的0.74倍。还原反应基本在1 h内完成,处理后的废水中 Cu^{2+} 的含量在 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。Yan认为 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 较高的反应活性得益于其非晶结构所形成的表面“类液相层”。杜进英等^[35]研究了Fe-

Si-B 非晶条带去除水中 Pb^{2+} 的性能, 反应过程符合准一级动力学方程的描述, 90 min 后水溶液中 Pb^{2+} 的去除率可达到 99%。检测发现条带中 Si 与 B 的存在使得产物与基体的结合力减弱, 产物层容易从基体上脱落而露出新鲜表面供 Cu^{2+} 与条带进一步反应。金属离子的还原过程实为发生电子转移的电化学过程, 因此李金琪等^[36]通过电化学工作站检测得到 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 晶态条带和纯铁条带在 Ni^{2+} 溶液中开路电压分别为 -0.64 V 、 -0.45 V 和 -0.32 V , 可见 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 的开路电压低于晶态条带, 在与

Ni^{2+} 的氧化还原过程中具有更大的反应驱动力, 从而将电子快速传递给 Ni^{2+} 。金属离子的还原过程是发生在 Fe-MGs 表面的界面反应, 产物的形貌会直接影响反应的可持续发生。Zhang 等^[37]观察了 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 与 ZVI 表面产物层的形貌差异。如图 5 所示, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 的产物层存在大量的三维孔道结构, 可为重金属离子向反应界面的扩散提供通道, 维持反应的不断进行。而 ZVI 的产物层呈现互相交叠的树枝结构, 将未反应的 ZVI 完全包裹, 阻断了反应的进行。

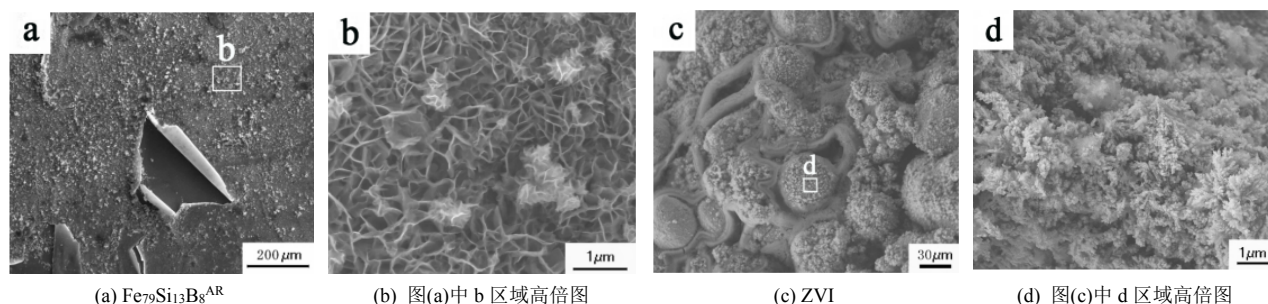
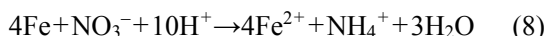


图 5 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 和 ZVI 的产物形貌^[37]

Fig.5 The product morphology of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ and ZVI^[37]

3 Fe-MGs 处理有毒盐类废水

工业废水中污染物的种类繁多除了染料及重金属离子外还包括类金属、硝酸盐及有机氯化物等。随着 Fe-MGs 研究的进一步深入, 有学者开展了 Fe-MGs 处理废水中其他各类污染物的研究。袁明强等^[38]首先对比了老化 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 与 ZVI 表面的氧化情况, 结果发现 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 表面的氧含量远低于 ZVI, 说明更多的 Fe 以还原态存在。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 能够将水中 90% 以上的 As^{3+} 去除, 其去除机理包括还原和吸附作用。砷属于剧毒物质, 在地下水含量受到严格限制(低于 $0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[39]。单纯使用某一种处理方法很难达到国家规定的排放标准。对于这类剧毒性物质往往需要联合多种方法进行处理。Liang 等^[40]采用还原-沉淀法修复 As^{5+} 和 NO_3^- 污染的地下水。将 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 和 Na_2S 同时加入到受污染的地下水中, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 将 As^{5+} 还原为 As^{3+} 后再与 S^{2-} 结合为 As_2S_3 沉淀, 对 As^{5+} 的最大去除量可达 95%。 NO_3^- 可通过方程式(8)和(9)被 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 彻底还原为 N_2 和 NH_4^+ 。条带重复使用 20 次后仍保持较高的反应活性。



有机氯化物的化学性质稳定, 毒性大, 在自然

环境中不易降解。目前常用的方法包括离子交换, 萃取, 絮凝及电渗析等, 而这些方法均存在成本较高的缺点。鉴于 Fe-MGs 在处理染料及重金属废水中的良好应用, Zhang 等^[41]将 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 应用于处理 CCl_4 废水, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AR}}$ 在 CCl_4 溶液中的脱氯性能明显优于 ZVI, 3 h 内便可将其中的 CCl_4 完全降解。经过 10 次的重复使用, 条带的脱氯性能几乎没有衰减。

4 存在的问题

(1) 关于反应机理的理论研究不足。

MGs 在水处理中的应用仍处于实验阶段, 现有文献中对反应机理的研究仅限于表现层面。具体的非晶结构中特殊的原子堆积是如何影响电子传输速率的根本原因仍存在理论空白。难以根据废水的特性合理调整 MGs 的成分及比例从而达到特异性高效去除污染物的目的。

(2) 金属离子的浸出对环境造成二次污染。

MGs 与污染物的反应实为氧化还原过程, 存在离子置换。MGs 中的原子失去电子后以离子形式进入溶液。为了降低金属浸出率, 有研究者向 MGs 中加入耐腐蚀性元素 Cu、Ni 和 Nb 等^[42-44]。然而这些元素的加入又会降低 MGs 的反应活性。另外, 随着降解反应的进行, 染料自身携带的金属离子同时浸

出,造成水体的二次污染。

(3)模拟废水中污染物种类单一与实际情况相差较大。

现有研究成果均为建立在处理单一污染物废水的基础上所取得的。而实际工业废水为多种污染物共存且污染物之间发生多种化学反应的复杂体系。现有研究结果具有局限性,不能代表对真实废水的处理效果。

5 结论

Fe-MGs作为新型环境功能材料在染料、重金属以及其他各类废水处理中的应用已见端倪。其在水溶液中与污染物进行的快速反应是传统ZVI不可企及的。因此,MGs代替传统修复材料应用于水处理领域是未来发展的趋势。然而,现有的研究成果大多来源于实验室,实验条件单一,工程参考价值不高。为了能够尽快实现工业化应用,作者提出以下几点建议:

(1)进一步深入理论研究。将目前的表观机理分析深入至微观组织结构,建立电子在MGs中的传输模型,揭示MGs具有良好催化活性的根本原因。

(2)开展复杂体系废水处理实验。以实际废水或多种污染物共存的模拟废水为处理对象,研究MGs在多重反应体系中的催化活性。

(3)丰富MGs的种类。一方面根据不同类型废水的特性开发能够高选择性处理特定废水的特异性MGs,避免催化剂中毒;另一方面可与高导电性物质(石墨烯、生物炭)掺杂制备非晶复合材料,进一步提高MGs的催化性能。

(4)拓展MGs的应用范围。尝试将MGs应用于油脂、淀粉、糖类及抗生素等废水的处理中。

参考文献

- [1] 环境保护部. 2008 年全国环境统计公报[N]. 中国环境报, 2009-09-30.
- [2] 赵丹华, 蔡伟文, 何伟发, 等. 环境功能材料在阳离子染料废水处理中的应用研究进展[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(7): 1-4.
- [3] 武兰民, 程灵, 邱宁, 等. 配电变压器用非晶合金的研究进展及应用前景[J]. 热加工工艺, 2020, 49(12): 5-10.
- [4] Si J J, Gu J L, Luan H W, et al. Porous composite architecture bestows Fe-based glassy alloy with high and ultra-durable degradation activity in decomposing azo dye[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 122043.
- [5] Sun H J, Zheng H, Yang X H, et al. Efficient degradation of orange II dye using Fe-based metallic glass powders prepared by commercial raw materials[J]. Intermetallics, 2021, 129: 107030.
- [6] Zhang X J, Wen H, Shi J X, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes[J]. Nano Research, 2010, 3(9): 643-652.
- [7] Luals G V G A, Claudio J, Daslva, Jose P R. Glass forming ability and alloying effect of a noble-metal-based glass former[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2012, 116(4): 1356-1359.
- [8] Jia Z, Duan X G, Qin P, et al. Disordered atomic packing structure of metallic glass: Toward ultrafast hydroxyl radicals production rate and strong electron transfer ability in catalytic performance[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(38): 1702254.
- [9] 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.
- [10] Chang Q Z, Zheng W Z, Hai F Z, et al. The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1-2): 305-314.
- [11] Zhang C Q, Zheng W, Zhu H F, et al. Rapid decolorization of acid orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(6): 1021-1026.
- [12] Zhang C Q, Zhu H F, Men Q L, 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.
- [13] Zhe J, Qing W, Sun L G, et al. Attractive in situ self-reconstructed hierarchical gradient structure of metallic glass for high efficiency and remarkable stability in catalytic performance[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(19): 1-9.
- [14] Liang S X, Zhe J, Wang W M, et al. Rapid malachite green degradation using Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃ metallic glass for activation of persulfate under UV-Vis light[J]. Materials & Design, 2017, 119: 244-253.

- [15] Zeng D M, Dan Z H, Qin F X, et al. Adsorption-enhanced reductive degradation of methyl orange by $\text{Fe}_{73.3}\text{Co}_{10}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$ amorphous alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 242: 122307.
- [16] Deng Z, Zhang X H, Chan K C, et al. Fe-based metallic glass catalyst with nanoporous surface for azo dye degradation[J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 76-81.
- [17] 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]. *Science Bulletin*, 2011, 56(36): 3988-3992.
- [18] Qin X D, Li Z K, Zhu Z W, et al. Mechanism and kinetics of treatment of acid orange II by aged Fe-Si-B metallic glass powders[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(10): 1147-1152.
- [19] Herney R, Miguel A V, Luis M M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2010, 98(1-2): 10-26.
- [20] Huom F, Liao L, Zhang W D, et al. Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H_2O_2 [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 1279-1283.
- [21] Juergen P, Ulf T, Tadeusa G, et al. Formation of chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and benzofurans as a result of Fenton-driven oxidation of 2-chlorophenol[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(6): 772-780.
- [22] Wang X F, Pan Y, Zhu Z R, et al. Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based metallic glass catalyst by Fenton-like process[J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 638-643.
- [23] Jia Z, Duan X G, Zhang W C, et al. Ultra-sustainable $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass as a catalyst for activation of persulfate on methylene blue degradation under UV-Vis light[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 38520.
- [24] Jia Z, Liang S X, Wang W M, et al. Heterogeneous photo fenton-like degradation of cibacron brilliant red 3B-A dye using amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ and $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ alloys: The influence of adsorption[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 71: 128-136.
- [25] Jia Z, Li X F, Liang S X, et al. Rapid decolorization and mineralization of congo red using $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ amorphous alloy by photo fenton-like process[J]. *Materials in Environmental Engineering*, 2017, 23: 761-772.
- [26] Liang S X, Jia Z, Wang W M, et al. Rapid malachite green degradation using $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ metallic glass for activation of persulfate under UV-Vis light[J]. *Materials & Design*, 2017, 119: 244-253.
- [27] Jia Z, Duan X G, Zhang W C, et al. Ultra-sustainable $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass as a catalyst for activation of persulfate on methyleneblue degradation under UV-Vis light[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 38520.
- [28] Zhang C Q, Zhu Z W, Zhang H F, et al. Rapid decolorization of acid orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 6(24): 1021-1026.
- [29] Weng N, Wang F, Qin F X, et al. Enhanced azo-dyes degradation performance of Fe-Si-B-P nanoporous architecture[J]. *Materials*, 2017, 10(9): 1001-1013.
- [30] 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]. *Science Bulletin*, 2011, 56(36): 5-10.
- [31] Mielczarski J A, Atenas G M, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2005, 56(4): 289-303.
- [32] 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.
- [33] Uchaker E, Zheng Y Z, Li S, et al. Better than crystalline: amorphous vanadium oxide for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43): 18208-18214.
- [34] Yan Y Q, Liang X, Ma J, et al. Rapid removal of copper from wastewater by Fe-based amorphous alloy[J]. *Intermetallics*, 2020, 124: 106849.
- [35] 杜进英, 张香云, 袁子洲, 等. Fe-Si-B 非晶合金去除水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的性能及机理研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020, 10: 64-69.
- [36] 李金祺. Fe-Si-B 非晶合金去除水中 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 的性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- [37] Zhang X Y, Liu J K, Li J Q, et al. Excellent capability in remediating Cu^{2+} from aqueous solution by Fe-Si-B amorphous alloys[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(4): 291.
- [38] 袁明强. $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非非晶合金去除水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和 $\text{As}(\text{III})$ 的性能及机理研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
- [39] 中国环境科学研究院 GB 3838-2002, 地表水环境质量标准[S]. 北京: 国家标准馆, 2002.
- [40] Liang S X, Zhang W C, Zhang Lin, et al. Remediation of