

铁基非晶合金对 Cu 污染土壤的还原固定

裴烈飞^{1,2} 袁子洲²

(1.白银矿冶职业技术学院矿冶工程学院; 2.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)

摘 要 采用铁基非晶合金粉末 Fe₇₈Si₉B₁₃ 固定化修复 Cu 污染土壤,探讨不同温度和 pH 值对 Cu²⁺ 形态转变的影响。动力学分析结果表明,Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 与 Cu²⁺ 的反应均符合准一级动力学方程描述的规律,土壤总 Cu 含量为 600 mg/kg,温度为 313 K,pH=6 时,Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 化学反应速率 $k_{\text{obs}}=1.449\text{ h}^{-1}$,活化能 $\Delta E=15.94\text{ kJ/mol}$ 。修复后土壤的三步浸提(BCR)结果显示,土壤中迁移态的 Cu 转变为可还原态和可氧化态,从而有效降低了土壤的环境风险。研究反应机理发现,Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 的开路电压比零价 Fe(ZVI)低 0.27 V,因此在与 Cu²⁺ 的反应中具有更高的还原性。Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 的产物层中存在大量疏松的孔道结构,有利于 Cu²⁺ 向反应界面的扩散从而保证反应的持续发生。

关键词 非晶合金;土壤修复;反应活性;还原固定

中图分类号 TG139⁺8;X53 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.03.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Reduction and Immobilization of Fe-based Amorphous Alloy on Copper Contaminated Soil

Pei Liefei^{1,2}, Yuan Zizhou²

(1.Department of Mining and Metallurgical Engineering, Baiyin Mining and Metallurgical College; 2.State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology)

Abstract: Fe-based amorphous alloy powders(Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}) were adopted to immobilize and remediate copper-contaminated soil, and effects of temperatures and pH on morphological transformation of Cu²⁺ were investigated. The kinetic results indicate that the reaction of Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} and Cu²⁺ are consistent with the description of quasi-first-order dynamic equation. With the content of total copper in soil of 600 mg/kg, the temperature of 313 K and pH=6, the chemical reaction rate k_{obs} of Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} is 1.449 h⁻¹, and the activation energy ΔE is 15.94 kJ/mol. The three-step leaching(BCR) results of soil after remediation reveal that the migratory copper in the soil is transformed into reducible and oxidizable states, thus effectively reducing the environmental risk of the soil. Reaction mechanism demonstrates that the open-circuit voltage of Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} is 0.27 V lower than ZVI, which exhibits higher reducibility in the reaction with Cu²⁺. There exists a large number of loose pore structures in the product layer of Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}, which is conducive to the diffusion of Cu²⁺ to the reaction interface, ensuring the continuous occurrence of the reaction.

Key Words: Amorphous Alloy, Soil Remediation, Reaction Activity, Reductive Immobilization

随着化工、采矿及冶炼等重工业的发展,土壤重金属污染现象日益严重。环保部发布的《全国土壤污染调查公报》显示,Cu 已成为污染土壤的主要金属元素,其超标率已达到 2.1%^[1]。虽然 Cu 是生物体必需的微量元素,但超过一定的限度会严重抑制生物的健康生长。当小鼠食用 Cu 含量为 15 mg/kg 的饲料后会出现严重的中毒现象,其肝脏细胞大量死亡^[2]。植物摄入过量

Cu 后会引起细胞膜损失从而导致 K⁺ 流失^[3]。重金属在土壤中的存在形式分为可迁移态和固定态,其中迁移态可随着雨水的冲刷向农田或河流扩散增大污染范围。同时,这类重金属以离子形态存在很容易通过渗透作用进入植物体内。固定态的重金属通常被有机质和铁氧化物吸附或以难溶物形式存在,其迁移性差,环境风险等级较低^[4-6]。因此,通过稳定材料将迁移态的重金属

收稿日期:2022-06-26;修改稿收到日期:2022-08-30

基金项目:甘肃省教育厅高等学校创新基金资助项目(2021B-553)

第一作者简介:裴烈飞,男,1989 年出生,博士研究生,兰州(730050),E-mail:peiliefei@163.com

通信作者:袁子洲,男,1964 年出生,教授,兰州(730050),E-mail:13993102319@163.com

引用格式:裴烈飞,袁子洲.铁基非晶合金对 Cu 污染土壤的还原固定[J].特种铸造及有色合金,2023,43(3):354-359.

PEI L F, YUAN Z Z. Reduction and immobilization of Fe-based amorphous alloy on copper contaminated soil[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(3):354-359.

转变为生物不可吸收的固定态是常用的土壤修复方式^[7-8]。CUI H B 等^[9]以羟基磷灰石与赤铁矿的混合物作为稳定材料固定化修复 Cu 污染土壤 42 天后,土壤 pH 值升高,可迁移态 Cu 含量降低 53.7%。固定法修复土壤的效果在一定程度上取决于稳定剂的性能^[10]。零价 Fe(ZVI)具有还原性强且价格低廉的优点,现已广泛应用于重金属污染土壤的修复领域中。然而,ZVI 在土壤中反应活性低且易钝化的缺点严重影响了其对迁移态金属离子的固定效果。因此亟需研发反应活性高、修复效果好的新型稳定材料。

近年来,研究者开展了大量关于铁基非晶合金在水处理领域的应用研究,发现铁基非晶合金对水中污染物的处理能力远高于其他晶态材料^[11-14]。ZHANG X Y 等^[15]对比了 Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带和 ZVI 还原去除 Cu²⁺的能力,发现 Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带的 k_{obs} 是 ZVI 的 167 倍,非晶条带可多次使用直至消耗完全。LIANG S X 等^[16]使用非晶态 Fe₇₈Si₉B₁₃/Na₂S 还原沉淀水中的 As⁵⁺,60 min 后水中 As⁵⁺ 的去除率大于 95%。YAN Y Q 等^[17]采用 Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带处理 Cu 污染废水 180 min 后,Cu²⁺ 含量可降到 0.5 mg/L 以下。

鉴于 Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带在水处理中的良好应用,本课题首次将 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}非晶合金应用于处理 Cu 污染土壤,研究了温度和 pH 值对土壤中 Cu²⁺ 固定化过程的影响并进行了反应动力学分析,探究了 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}具有较高反应活性的内在机理,以期拓展铁基非晶合金的应用范围提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 化学试剂及仪器

所用试剂均为分析纯,主要包括 CuSO₄·5H₂O、HCl、NaOH、HNO₃、CH₃COOH、CH₃COONH₄、CH₃COOH、NH₂OH·HCl、H₂O₂。雾化法制备的 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 粒径为 10~20 μm。还原法制备的零价 Fe(ZVI)纯度高于 99.5% (质量分数),粒径为 1~5 μm。试验在 HY-2468ABS 恒温震荡箱中进行;使用惠达 pH 计测定土壤 pH 值;用 ICAP-7000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测 Cu²⁺ 浓度;使用 CHI660E 电化学工作站测定 Fe₇₈Si₉B₁₃非晶条带和纯 Fe 条带的开路电压。使用 JSM-6700F 扫描电镜观察反应后的 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP} 非晶合金和 ZVI 产物的形貌。

1.2 污染土壤的制备及修复

从甘肃省兰州市七里河区(N 36°03',E 103°49')采集未受 Cu 污染的农田土壤,过 2 mm 筛子。筛分后的土壤用蒸馏水多次过滤去除可溶盐等杂质成分以避免

对试验造成干扰,将过滤后的土壤干燥研磨后备用。

参考赵保卫等^[18]对甘肃 Cu 污染土壤的污染的调查结果而确定模拟污染土壤中的 Cu 含量为 600 mg/kg。具体步骤如下:首先配置 500 mL,120 mg/L 的 CuSO₄溶液,同时称取 100 g 采样土壤。在机械搅拌下将 CuSO₄溶液逐渐加入土样中直至风干。为了确定 Cu 在土壤中的分散均匀性,取不同质量的污染土壤加入相同体积的蒸馏水中,若 Cu 含量与加入土壤质量成正比说明 Cu 在土壤中分散均匀。之后在自然条件下老化 90 天。

温度和 pH 值是影响化学反应过程的两个主要的因素。首先在土壤 pH = 6 的条件下研究温度对 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}和 ZVI 固定土壤中 Cu²⁺ 的影响。试验温度分别为 293、303 和 313 K。每批次试验按照固定材料分 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}和 ZVI 两组进行,每组试验 7 个相同的试样,每个试样均处于相同的试验环境中。具体步骤如下:将 5 g 污染土壤与 50 mL 蒸馏水在振荡瓶中充分混合均匀并用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值为 6。称取 0.25 g Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}和 ZVI 分别加入相应振荡瓶中,在振荡摇床上反应 1、2、4、8、16、24 和 48 h 时,取一个试样采用 BCR 法^[19]进行连续浸提。用电感耦合等离子体原子发射光谱仪在 1 150 W 的射频功率、0.5 L/min 的氩气流速、193 kPa 的雾化气压条件下测定各浸提液中的 Cu 含量,从而得到土壤中可溶可交换态(SE)、可还原态(OX)、可氧化态(OM)和残渣态(RE)的组分含量。反应结束后用扫描电镜(SEM)观察稳定材料表面的产物形貌,工作电流和电压设为 10.5 μA 和 10 kV。使用电化学工作站在 100 mg/L 的 CuSO₄溶液中检测 Fe₇₈Si₉B₁₃条带和纯铁条带的开路电势和极化曲线。表 1 为 BCR 连续浸提步骤。试验在温度为 303 K,pH 分别为 3、4 和 6 的条件下进行,其他步骤与上述试验步骤相同。

表 1 BCR 连续浸提步骤

Tab.1 Steps of BCR continuous extraction	
形态	浸提试剂
可溶可交换态(SE)	0.01 mol/L MgCl ₂ , 50 mL; 0.11 mol/L CH ₃ COOH, 20 mL
可还原态(OX)	0.5 mol/L NH ₂ OH·HCl, 20 mL
可氧化态(OM)	H ₂ O ₂ ; 1 mol/L CH ₃ COONH ₄
残渣态(RE)	HCl、HNO ₃ 体积比为 3 : 1

为了研究 Fe₇₈Si₉B₁₃^{AP}和 ZVI 在土壤中与 Cu²⁺ 反应的速率控制步骤,对比分析两种固定材料的固定效率。对试验结果进行准一级动力学方程线性拟合:

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

式中,C_t和 C₀分别为 t 时刻和起始时刻 SE 的浓度,mg/L;t 为反应时间,h;k_{obs}为反应速率常数,h⁻¹。

活化能 ΔE 是表征材料化学反应活性的重要参数。可根据 Arrhenius 公式获得 ΔE :

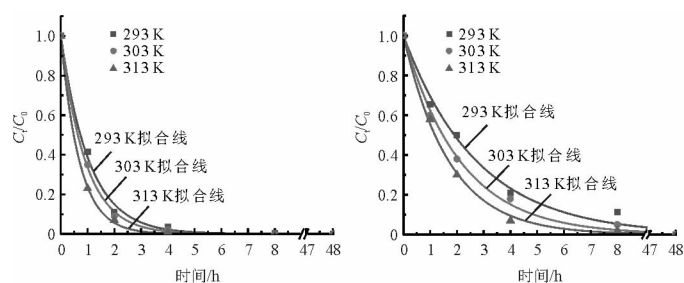
$$\ln k_T = -\Delta E/RT + \ln A \quad (2)$$

式中, k_T 为 T 温度下的 k_{obs} ; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为常数。

2 试验结果与讨论

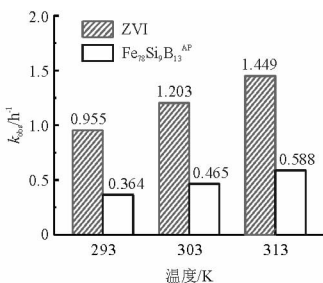
2.1 温度对 Cu^{2+} 固定过程的影响

图 1 为 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 还原固定 Cu^{2+} 过程中的参数变化。由图 1a 和图 1b 可以看出, 各试验组中 SE 的含量呈指数形式衰减, 衰减过程在 10 h 之内完成, 之后 SE 的组分含量保持不变。可见 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 均能有效降低土壤中可迁移态 Cu 的含量。经过 48 h 的处理后土壤中几乎不存在 SE 态的 Cu^{2+} , 从

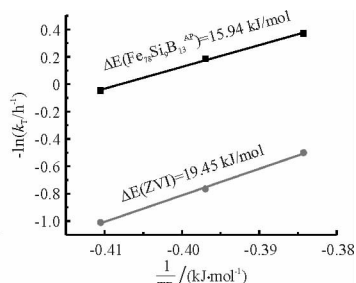


(a) Cu^{2+} 与 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 反应的归一化浓度随时间的变化

(b) Cu^{2+} 与 ZVI 反应的归一化浓度随时间的变化



(c) 各反应的 k_{obs}



(d) $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 的 ΔE

图 1 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 还原固定 Cu^{2+} 的过程中的参数变化

Fig.1 Parameter variation during reduction and immobilization of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ and ZVI on Cu^{2+}

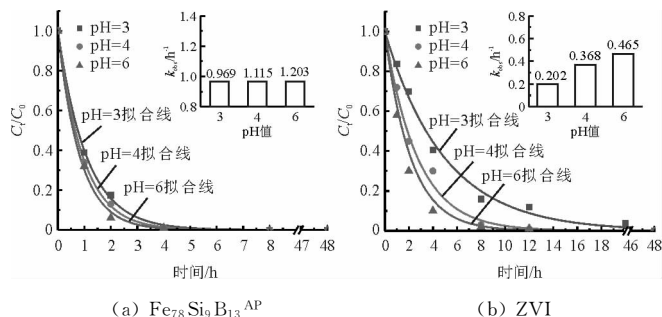
图 1d 为通过式(2)将各温度下的 k_{obs} 线性拟合的结果, 直线的斜率即为 ΔE , 相关系数 R^2 均在 0.99 以上。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的 ΔE 为 $15.94 \text{ kJ}/\text{mol}$, 而 ZVI 的 ΔE 明显高于 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$, 为 $19.45 \text{ kJ}/\text{mol}$, 即 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 由常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需的能量更小, 反应速率更快, 这得益于 MGs 具有更高的吉布斯自由能^[23]。一般化学反应的 ΔE 处在 $60 \sim 250 \text{ kJ}/\text{mol}$ 之间^[24], 所采用的两种 Fe 基材料与 Cu^{2+} 反应的 ΔE 均低于 $60 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。由扩散理论可知, 当 ΔE 处于 $8 \sim 22 \text{ kJ}/\text{mol}$ 之间时, 反应受外扩散控制^[25]。两种材料的 ΔE 均处于此区间内, 说明土壤对 Cu^{2+} 吸附作用阻碍了 Cu^{2+} 与反应表面的有效接触。

2.2 pH 值对 Cu^{2+} 固定过程的影响

土壤 pH 值是影响 Cu^{2+} 还原固定过程的重要因素之一。图 2 是土壤 pH 值分别为 3、4 和 6 时 Cu^{2+} 浓度的衰减过程。可以看出, 当土壤 $\text{pH} = 6$ 时, 使用 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 固定 Cu^{2+} 的反应速度最快, k_{obs} 分别达到了 1.203 h^{-1} 和 0.465 h^{-1} , $\text{pH} = 4$ 时次之。当 $\text{pH} = 3$ 时 Cu^{2+} 衰减速度最慢, k_{obs} 仅为 0.969 h^{-1} 和

而有效降低了污染土壤的环境风险。对试验数据经过准一级动力学方程拟合后见图 1c。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 作为固定材料的 k_{obs} 为 0.955 、 1.203 和 1.449 h^{-1} , 但 ZVI 作为固定材料的 k_{obs} 较低, 仅为 0.364 、 0.465 和 0.588 h^{-1} 。通常反应物粒径越小, 比表面积越大, 越有利于反应的进行^[20]。但发现粒径较大、Fe 含量较低的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 具有比粒径较小、Fe 含量较高的 ZVI 更高的反应速率。有研究认为, 造成这一现象的原因在于 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 的非晶结构中, 原子堆积是以团簇形式为基本单元, 团簇之间由结合力远小于金属键的簇桥或胶原子等弱键连接^[21-22]。在反应过程中, 这些弱键极易断裂, 每个脱离于基体的团簇具有较高的表面能, 从而成为一个活性中心, 参与氧化还原反应。而 ZVI 内部原子通过金属键结合成的晶体结构稳定, 活性中心数量少, 反应活性较低。

0.202 h^{-1} 。对比相同的土壤 pH 值中两种铁基材料的反应速率, 发现 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的 k_{obs} 始终大于 ZVI, 这一结果与前述相一致。对比不同的土壤 pH 值发现, 两种材料的 k_{obs} 随 pH 值的增大而减小。一方面, 酸性溶液中铁基材料表面带有正电荷, 抑制了 Cu^{2+} 在材料表面的吸附而影响固定反应的进行^[26]; 另一方面, 溶液酸性增强意味着 H^+ 浓度增大, 更多的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 与 H^+ 反应被消耗导致参与还原 Cu^{2+} 的量减少。因此,



(a) $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$

(b) ZVI

图 2 不同 pH 下 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 对 Cu^{2+} 的还原固定速率

Fig.2 Reduction and immobilization rates of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ and ZVI on Cu^{2+} under different pH

通过还原固定法修复 Cu 污染土壤更适宜于在弱酸条件下进行,修复过程对土壤本体的破坏较小。

2.3 处理前后土壤中 Cu 的形态变化

土壤中重金属的危害除了取决于总含量外,还取决于重金属在土壤中的存在形式。BCR 处理法将重金属的形态分为 SE、OX、OM 和 RE 4 种,其中,SE 在土壤溶液中的迁移性强,可通过细胞膜进入植物体内,对植物的生长产生严重的抑制作用。原位固定法也主要是降低此部分的含量。OX、OM 和 RE 也称之为固定态,这 3 种形式存在的重金属基本不具有迁移性,对环境的危害较小。图 3 为处理前后土壤中 Cu 形态的变化。模拟污染土壤中 Cu 的存在形式主要为 SE,约占 68.94%。OX、OM 和 RE 分别为 16.50%、9.14% 和 5.41%。污染土壤环境风险较高,有必要进行修复。经过 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 修复后的土壤中,SE 的含量几乎接近于 0,说明两种铁基材料对 Cu 污染土壤均能有效修复。OX 代表的是与土壤中具有高表面能的铁氧化物结合的 Cu,此类化学形态的 Cu 虽不能被植物吸收,但当外界环境改变后可能转变为 SE,具有潜在的环境风险。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 处理后 OX 的含量为 28.23%、25.52% 和 23.54%。ZVI 处理后土壤中 OX 的含量相对较高,分别为 44.24%、42.25% 和 39.24%。这是由于 ZVI 的粒径较小,其表面的铁氧化物具有更大的比表面积,为 Cu^{2+} 的吸附提供了更多的活性位点。OM 是指在强氧化性环境中能够释放到水溶液中的 Cu,主要为 Cu 以及与有机物结合的 Cu。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 处理后土壤中 OM 含量较高,分别为 64.62%、68.04% 和 70.59%。ZVI 处理后 OM 含量仅为 47.62%、51.26% 和 55.27%。随着温度升高、各组 OM 含量呈现上升趋势。短期的处理并不会改变有机质的含量,OM 的增加量可认为是 Cu^{2+} 还原为 Cu 造成的。由于 Cu 的氧化还原电位比氢更正,即使长时间的酸雨冲刷也不能将 Cu 重新释放。对比而言,污染土壤经 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 处理后,其中的 Cu

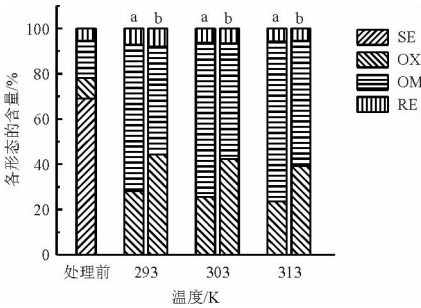


图 3 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 处理后土壤中 Cu 的形态变化 (a 为 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$, b 为 ZVI)

Fig.3 Morphological transformation of copper in soil after remediation by $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ and ZVI

更具有长期稳定性。RE 虽为最稳定的化学形态,但其形成过程较长,因此处理前后变化不大。

3 机理分析

3.1 氧化还原电位

Cu^{2+} 的固定过程主要通过与非晶态 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 和 ZVI 的氧化还原反应进行,而材料表面的氧化还原电位是影响反应速率的重要因素之一。图 4 为 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 在 Cu^{2+} 溶液中的开路电势和动电位极化曲线。由图 4a 可以看出,随时间延长, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 的开路电势略有减小, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的开路电势比 ZVI 低 0.27 V,说明 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 中 Fe 的失电子能力高于 ZVI。在相同的条件下, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 更容易将 Cu^{2+} 还原为 Cu。由 4b 可以看出, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 的腐蚀电位分别为 -0.43 V 和 -0.35 V, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的腐蚀电位比 ZVI 更低,使其更容易发生电化学腐蚀。通过外推法得到 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 的腐蚀电流密度的对数值,对比发现 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的腐蚀电流密度比 ZVI 高 0.19 A/cm²,意味着 Cu^{2+} 对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的腐蚀速率高于 ZVI 的。

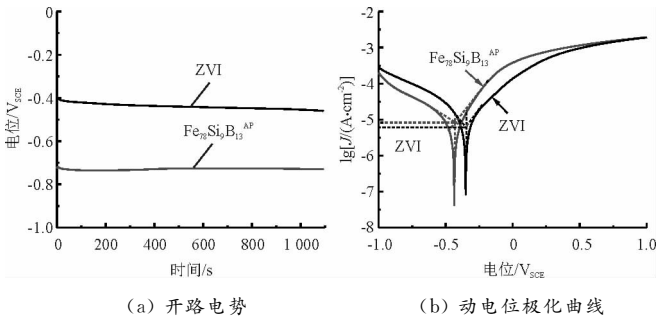


图 4 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 在 Cu^{2+} 溶液中的开路电势和动电位极化曲线

Fig.4 Open-circuit potential and potential dynamic polarization curves of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ and ZVI in Cu^{2+} -containing solution

3.2 产物形貌

材料表面产物的形貌会影响化学反应的传质过程,进而影响材料的反应活性。图 5 为反应后 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$

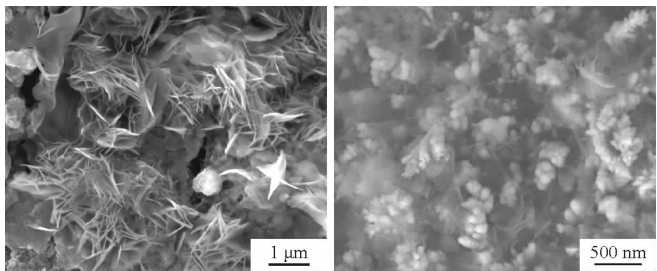


图 5 反应后 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 和 ZVI 的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ and ZVI after reaction

和 ZVI 表面产物的微观形貌。可以看出,两种材料的表面均发生了严重的腐蚀现象,贴敷在两种材料表面的产物形貌存在着较大的差异。 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的表面存在大量的纳米层片结构并互相嵌插成三棱柱形的孔道结构, Cu^{2+} 可通过这些疏松的孔道结构到达化学反应界面而被快速还原,见图 5a。ZVI 的表面生成物的微观结构成无序生长的树枝状,ZVI 粉末被产物紧密包裹,阻碍了 Cu^{2+} 向反应界面的扩散导致 ZVI 的反应活性较低,见图 5b。

4 结 论

(1)在相同试验条件下, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 与 Cu^{2+} 反应的 k_{obs} 约为 ZVI 的 3 倍,其反应过程符合准一级动力学方程模型。

(2)温度和 pH 值均对固定化过程有显著影响, k_{obs} 随温度的升高和 pH 值的增大而增大,弱酸性环境更适宜于 Cu^{2+} 的还原。

(3) $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的活化能仅为 15.94 kJ/mol,比 ZVI 的活化能低 3.51 kJ/mol。因此 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 更容易转变为激发态与 Cu^{2+} 发生反应,整个反应过程受到外扩散的控制。

(4)土壤中的 SE 经固定化处理后转变 OX 和 OM。其中, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 处理后 Cu 更多以 Cu 单质存在,即使长时间的酸雨冲刷也不能将 Cu 单质溶出。

(5) $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}^{\text{AP}}$ 的开路电位比 ZVI 低 0.27 V,其产物层具有大量的孔道结构,有利于氧化还原反应的进行。

参 考 文 献

- [1] 蹇守卫,赵红晨,王亮,等. 重度铜污染土壤制备轻集料的固化机理研究[J]. 材料导报, 2021, 35(18): 18 104-18 108.
- [2] DIJENDRA N R, SAMIR M, GARGI S, et al. Superoxide anion mediated mitochondrial dysfunction leads to hepatocyte apoptosis preferentially in the periportal region during copper toxicity in rats [J]. Chemico-biological Interactions, 2009, 182(2): 136-147.
- [3] MEENAKSHI C, UMESH K J, MOMHAMMED A K, et al. Effect of heavy metal stress on proline, malondialdehyde, and superoxide dismutase activity in the cyanobacterium spirulina platensis-S5[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 66(2): 204-209.
- [4] VELYANA G, LENIA G, MARIANA T. Thermodynamics and kinetics of the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biochar adsorbent made from agro-waste walnut shells [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 312(1): 112 788.
- [5] AMINULI I, RABIUL A, MICHAEL J A. A review on nickel (II) adsorption in single and binary component systems and future path[J]. Journal of Environmental Chemical, 2019(7): 103 305.
- [6] YING Z, FAN W H, ZHOU T T, et al. Removal of chelated heavy

- y metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 253-266.
- [7] GONGY Y, ZHAO D Y, WANG Q L. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade[J]. Water Research, 2018, 147: 440-460.
- [8] ZHANG H, SHAO J, ZHANG S H, et al. Effect of phosphorus-modified biochars on immobilization of Cu (II), Cd (II), and As (V) in paddy soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 390: 121 349.
- [9] CUI H B, ZHANG G X, WU Q, et al. Hematite enhances the immobilization of copper, cadmium and phosphorus in soil amended with hydroxyapatite under flooded conditions[J]. Science of the Total Environment, 2020, 708: 1 345 901.
- [10] NICOA M, DOMENICO I, STEFANIA B, et al. Modelling long-term hydraulic conductivity behaviour of zero valent iron column tests for permeable reactive barrier design[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2016, 53(6): 946-961.
- [11] GANESAN S, MADHUPRASAD K, RICHELLE R, et al. Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 282(2): 102 198.
- [12] ARPAD M. Catalytic applications of amorphous alloys: Expectations, achievements, and disappointments[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(19): 8 151-8 164.
- [13] DAICHI A, NAOIKI I, MOTOKI O. Recent progress in Fe-based amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials[J]. Journal of Magnetism and Magnetic, 2020, 501: 166 373.
- [14] 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): 1 703-1 706.
- [15] 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, 2020, A126(4): 1-9.
- [16] LIANG S X, ZHANG W C, ZHANG LI L N, et al. Remediation of industrial contaminated water with arsenic and nitrate by mass-produced Fe-based metallic glass: Toward potential industrial applications[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2019, 22: 126-132.
- [17] YAN Y Q, LIANG X, MA J, et al. Rapid removal of copper from wastewater by Fe-based amorphous alloy[J]. Intermetallics, 2020, 124: 106 849.
- [18] 赵保卫,王刚. 白银市郊区农田土壤重金属污染初步调查与评价[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 79-105.
- [19] DAVIDSON C M, DUNCAN A L, LITTLEJOHN D, et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land [J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 363(1): 45-55.
- [20] VELRAM B M, KRISHNAN J, DEBES B. Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area analysis of different graphene materials: A comparison to their structural regularity and electrical properties[J]. Solid State Communications, 2020, 320: 114 004.

输电铁塔用双导线铝设备线夹断裂失效分析

丁文彬¹ 方 文² 张朝磊¹ 葛 艺¹
(1.北京科技大学材料科学与工程学院;2.大唐锅炉压力容器检验中心有限公司)

摘 要 通过化学成分光谱检测分析、显微组织观察、断口分析、力学性能测试等手段,对输电铁塔用设备线夹断裂失效原因进行分析。结果表明,ZL102 铝合金变质处理效果不明显,金相显微组织主要为 α -Al 基体上不均匀分布着粗大针片状共晶 Si 相。合金受力时在针片状共晶 Si 的棱角、尖端等位置会造成应力集中,为裂纹的萌生与扩展提供条件,使其抗拉强度和伸长率仅为要求值的 67.6%、36.0%。同时,材料中存在的较多孔洞、二次裂纹和铸造缩孔也加剧了设备线夹提前断裂失效。

关键词 SSY 型设备线夹;ZL102 铝合金;显微组织;力学性能;失效分析

中图分类号 TG146.21;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.03.014 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Failure Analysis of Double Conductor Aluminum Equipment Wire Clamp for Transmission Tower

Ding Wenbin¹, Fang Wen², Zhang Chaolei¹, Ge Yi¹
(1.School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing;
2.Datang Boiler Pressure Vessel Inspection Center Co., Ltd.)

Abstract: By means of chemical composition spectrum detection and analysis, microstructure observation, fracture analysis, mechanical property testing and other experimental method, the failure of equipment wire clamp for transmission tower was analyzed. The results indicate that the modification effect of ZL102 aluminum alloy for fracture equipment wire clamp is not obvious, and microstructure of the alloy is characterized by coarse needle-like eutectic Si phase, which is unevenly distributed in the α -Al matrix. Stress concentration occurs at the corners and tips of needle-like eutectic Si under stress, providing facility for crack initiation and propagation. The tensile strength and elongation after fracture are reduced to 67.6% and 36.0% of the required values. Meanwhile, there exist major holes, secondary cracks and shrinkages, which also aggravate premature fracture failure of equipment wire clamp.

Key Words: SSY Equipment Wire Clamp, ZL102 Aluminum Alloy, Microstructure, Mechanical Properties, Failure Analysis

收稿日期:2022-06-20;修改稿收到日期:2022-07-27
第一作者简介:丁文彬,男,1997 年出生,硕士研究生,北京(100083),E-mail: tomting1022@163.com
通信作者:张朝磊,男,1984 年出生,教授,北京(100083),E-mail: zhangchaolei@ustb.edu.cn
引用格式:丁文彬,方文,张朝磊,等. 输电铁塔用双导线铝设备线夹断裂失效分析[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(3):359-362.
DING W B, FANG W, ZHANG C L, et al. Failure analysis of double conductor aluminum equipment wire clamp for transmission tower[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(3):359-362.

[21] RANI R D, SASIDHAR P. Sorption of cesium on clay colloids: Kinetic and thermodynamic studies[J]. Aquatic Geochemistry, 2012, 18(4): 281-296.

[22] DONG C, WANG Q, QIANG J B, et al. From clusters to phase diagrams: Composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. Journal of Physics, 2007, D40(15): R273.

[23] TONG X, WANG G, STACHURSKI Z H, et al. Structural evolution and strength change of a metallic glass at different temperatures[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 1-12.

[24] CHEN J, ZHU L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3-4): 463-470.

[25] LIN H L, ZHANG W X. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination[J]. Applied Catalysis, 2007, B77(1-2): 110-116.

[26] LI X, ELLIOTT D W, ZHANG W. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2006, 31(4): 111-122.

(编辑:刘晨辉)