



Mg-Zn-Ca 非晶条带降解偶氮 颜料能力与循环使用特征

任英磊¹, 岳春雨¹, 王廷泮¹, 邱克强^{1,2}, 李荣德^{1,2}

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870;
2. 辽宁省轻合金重点实验室, 沈阳 110870)

摘要: 采用单辊甩带法制备 $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2, 4$ 和 6) 合金条带, 研究合金中 Mg 含量对条带非晶结构形成的影响、非晶条带对直蓝偶氮颜料废水的脱色降解能力和循环使用次数。结果表明: $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2, 4$ 和 6) 合金在 $x \leq 4$ 时, 能形成厚度为 $20 \sim 25 \mu m$ 的具有非晶结构的条带。非晶条带对直蓝溶液的降解速率和脱色率随 Mg 含量的提高而提高, 其中 $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ 非晶条带在 2 min 内使溶液澄清, 以反映特征时间表示的降解速率仅为 0.47 min, 以吸光度所计算的脱色率达到 95.41%。与废水反应 60 min 后的条带, 其非晶结构基本不变, 表面反应产物为矿化物质, 不具备污染特征。 $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ 非晶条带至少可以循环使用 4 次以上, 而保持降解能力不低于 80%。

关键词: Mg-Zn-Ca; 非晶条带; 直蓝偶氮染料; 降解能力; 脱色率; 循环使用

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

据估计, 80%的世界人口正面临着水安全问题和与水有关生物多样性的风险^[1]。其中染料废水作为高浓度有机废水, 具有组成复杂、色度深、COD 浓度高等特点, 长期以来都是废水治理方面的难点, 这些因为某些有毒物质可以使人体和生物产生致癌、致畸和致突变^[2-4]。大多数染料中包含偶氮键和苯环高分子等复杂有机化合物, 而偶氮染料是染料品种和数量最多的一类。据统计约有 12%的纺织染料通过染料废水排放^[5]。如果这些有机染料被排放到地表或地下水中, 没有得到有效降解, 将对环境和人类健康造成严重威胁, 为此科研人员作出了很大的努力。目前, 已经开发的偶氮废水处理的方法包括物理、生物和光化学法等。各种处理方法从经济性、技术性、对环境的影响上考虑都有一定的缺陷。如活性炭吸附方法为物理过程, 其将染料分离却不能降解; 生物降解法通常用来降解特殊的有毒偶氮染料, 适用范围较窄^[6-7]; 高级氧化法存在工艺复杂、成本高等问题^[8]。因此, 开发一种有效的材料或方法处理废水中的有机染料成为环境治理的重要任务之一。

最近发现 Fe 基非晶较传统的零价晶态 Fe 粉能更有效降解各种有机废水^[9], 这源于非晶合金具有独特的原子结构和特殊的物理和化学性能^[10-11], 一方面,

非晶相本身均匀的显微组织和不存在晶界等特点, 使其具备耐腐蚀性^[12]; 另一方面, 非晶态属于亚稳态, 即组份原子保持在远离平衡状态的位置^[13], 因此, 非晶态合金一般具有良好的催化性能^[14-16]。相对 Fe 基非晶, 非晶态的零价镁具有更强的活性, 是较为理想的降解偶氮染料的催化材料。目前, Mg 基非晶得到了快速发展^[17-20], 特别是 Mg-Zn-Ca 非晶合金具有制备工艺简单, 价格低廉, 容易降解等特点^[21-22], 在降解废水中受到重视。WANG 等^[23]利用球磨制备了 $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}$ 非晶粉末, 其与偶氮染料的反应效率是球磨 Fe 基非晶粉的 20 倍。为了改善球磨制粉效率低下问题, ZHAO 等^[5]采用雾化法制备了 $Mg_{63+x}Zn_{32-x}Ca_5$ ($x=0, 3, 7$ 和 10) 非晶粉末, 其对偶氮染料处理效果随 Mg 含量的提高而提高。然而, 气体雾化法冷速较低, 形成非晶的最高 Mg 含量不超过 70%(摩尔分数)^[5], 而甩带方法是提高非晶态 Mg 含量的关键。

虽然粉体材料具有较大的比表面积, 但存在易被流水带走, 粉末生产工艺复杂、安全性差等问题, 而通过甩带制备非晶材料, 不仅可以提高非晶合金中 Mg 的含量, 提高脱色效率, 同时可实现安全规模化生产, 推动具有脆性的 Mg 基非晶合金向功能化、实用化发展。然而, Mg-Zn-Ca 非晶条带的脱色降解效果,

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2011CB606301); 教育部博士点基金资助项目(20132102110005)

收稿日期: 2015-10-23; 修订日期: 2016-03-28

通信作者: 邱克强, 教授, 博士; 电话: 024-25499927; E-mail: kqiu@163.com

特别是其循环使用特征还未见到报道。因此, 本文作者以 Mg-Zn-Ca 条带的非晶形成能力为切入点, 研究非晶条带中 Mg 含量及非晶条带的循环使用次数对偶氮染料降解能力的影响。

1 实验

采用纯度为 99.9% 的工业金属 Mg、Zn 以及纯度为 99.5% 的金属 Ca, 按名义成分 $\text{Mg}_{71+x}\text{Zn}_{24-x}\text{Ca}_5$ ($x=0, 2, 4$ 和 6) 配制合金(为方便起见, 以下以 Mg 的含量分别称为 Mg71、Mg73、Mg75 和 Mg77)。这一成分的选择主要基于课题组对 Mg-Zn-Ca 非晶合金形成能力的研究结果^[18-19]。采用石墨坩埚, 在真空感应电炉熔炼母合金。其中, 熔炼炉的真空度不大于 5 Pa, 反冲氩气保护压力不大于 10^5 Pa。将母合金打磨破碎后, 在同样真空条件下, 通过单辊甩带法制备宽度为 1~4 mm, 厚度 25~30 μm 的条带。条带的结构用 X 射线扫描仪(XRD)表征。实验采用与文献[5, 23]相同的直蓝偶氮染料(DB), 其溶液的浓度变化采用紫外可见分光光度计测定。样品反应前后的形貌及成分分布采用附带能谱仪(EDS)的场发射扫描电镜进行分析。所采用的废水为每升水含有 200 mg 直蓝($\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$)的溶液作为研究对象。非晶条带的投放数量为 2 g/100 mL 溶液, 在室温下通过搅拌加强条带与溶液的接触, 搅拌电机转速为 100 r/min, 搅拌容器为 500 mL 的烧杯。

在实验过程中, 每隔一段时间从烧杯中取出 5 mL 溶液, 并且通过 0.45 μm 的过滤网过滤后在 340~720 nm 波长下测量溶液的吸光度, 根据标准曲线确定偶氮染料溶液的浓度变化。

2 结果与分析

图 1 所示为宽度 3 mm, 厚度为 25~30 μm 条带样品的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, Mg71、Mg73 和 Mg75 合金在 $2\theta=30^\circ\sim 40^\circ$ 处, XRD 谱呈现非晶态合金所表现的典型的漫散射峰。而无明显的晶态相衍射峰, 说明所制备的样品均为非晶态结构。而 Mg77 合金有明显 Mg 的晶态衍射峰, 说明 Mg-Zn-Ca 三元合金在本文实验条件下, 形成非晶态 Mg 的含量为 75%(摩尔分数)。为了考察非晶中 Mg 含量不同对偶氮颜料的降解效果, 本文作者仅对比分析 Mg71、Mg73 和 Mg75 3 种非晶条带的实验结果。

图 2 所示为直蓝溶液脱色程度随时间的变化结

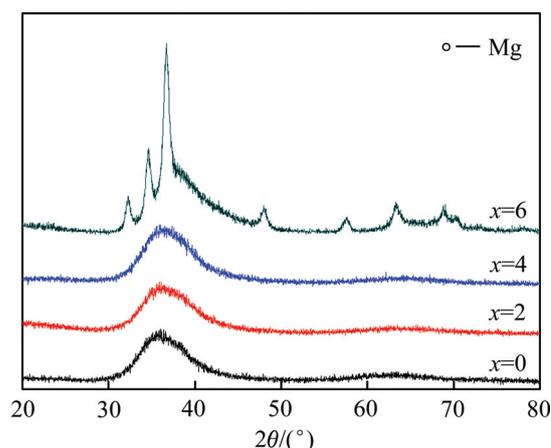


图 1 $\text{Mg}_{71+x}\text{Zn}_{24-x}\text{Ca}_5$ ($x=0, 2, 4$ 和 6) 合金条带的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of as-spun $\text{Mg}_{71+x}\text{Zn}_{24-x}\text{Ca}_5$ ($x=0, 2, 4$ and 6) alloys

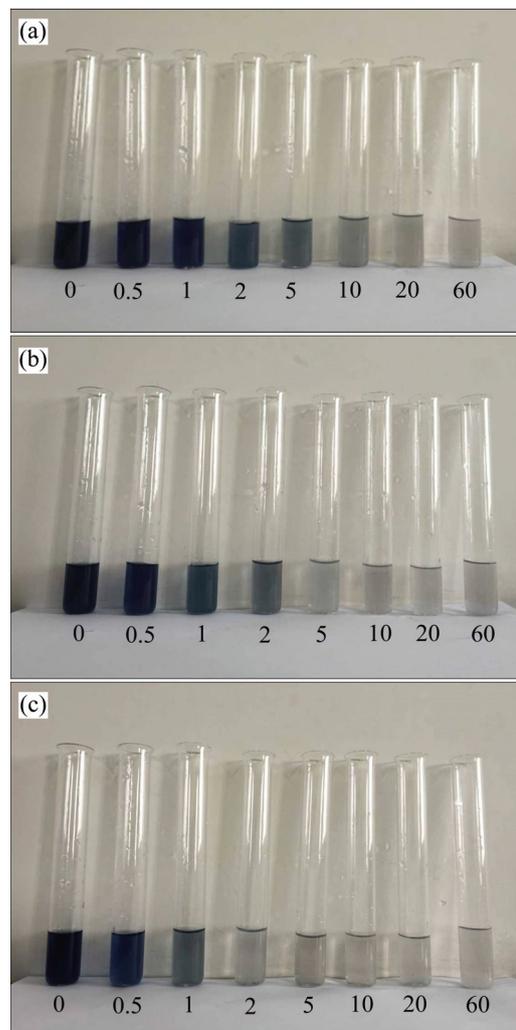


图 2 非晶条带处理直蓝溶液不同时间后的观察结果
Fig. 2 Visual images of DB solution after degraded for different time by Mg71(a), Mg73(b) and Mg75(c) amorphous ribbons

果,图2中各试管下面所标数字为处理时间(min)。对比反应时间为2 min的溶液变化情况发现,Mg71合金所处理的溶液(见图2(a))为浅蓝色,Mg73合金所处理的溶液(见图2(b))还有可以分辨的颜色存在,而Mg75合金所处理的溶液(见图2(c))已经变为澄清的溶液。对比溶液达到澄清状态所需要的时间,发现Mg71合金为20 min,Mg73合金为5 min,而Mg75合金仅为2 min。与采用雾化制备的Mg₇₀Zn₂₅Ca₅(Mg70)非晶粉末4 min实现的脱色效果^[5]相比,Mg73合金的效果低于该合金的,这与粉体具有较大的比表面积有关^[23],而Mg75合金的效果高于该合金的,进一步对比发现,Mg70非晶粉末与直蓝溶液反应30 s后颜色几乎没有明显变化,而本实验中Mg75的非晶条带在直接染料中反应30 s后颜色已经有明显变化,1 min已基本褪色,2 min溶液颜色完全消失,由此说明可以通过提高非晶条带中Mg的含量弥补其表面积不足的问题。

为了方便对比,采用与文献[5, 23]相同浓度(0.2 g/L)直蓝水溶液,考察非晶的降解能力。图3(a)、(b)

和(c)所示的为Mg71、Mg73和Mg75非晶薄带与直蓝溶液作用不同时间后溶液的紫外-可见光光谱曲线。光谱曲线中,可见光波长620 nm处的吸收峰对应直蓝分子偶氮键所形成的共轭结构,这个峰的峰强与溶液中残留的直蓝分子浓度成正比。620 nm处吸收峰的强度逐渐减弱,表明了反应过程中偶氮键的不断断裂以及溶液中直蓝分子浓度的持续降低。谱线强度衰减行为可以用幂指数函数来表征。根据准一级动力学模型^[6, 20], $I = I_0 + I_1 \exp(-t/t_0)$ (式中: I 为吸收峰的约化强度; I_0 和 I_1 是拟合常数; t 是降解时间; t_0 为通过拟合实验数据所获得的初始强度降低到 e^{-1} 时所需的时间,反应效率可以用 t_0 估算)。根据图3(a)~(c)的数据,可以获得如图3(d)所示的曲线,反映速率如表1所列。

由表1可见,Mg75在已有的文献[5, 23]中,显示最高的反应速率。对于偶氮颜料,总的脱色程度,或脱色率是考察的另一项重要指标,根据脱色率计算公式:脱色率=(脱色前色素吸光度-脱色后色素吸光度)/脱色前色素吸光度。以60 min脱色后的吸光度和没有

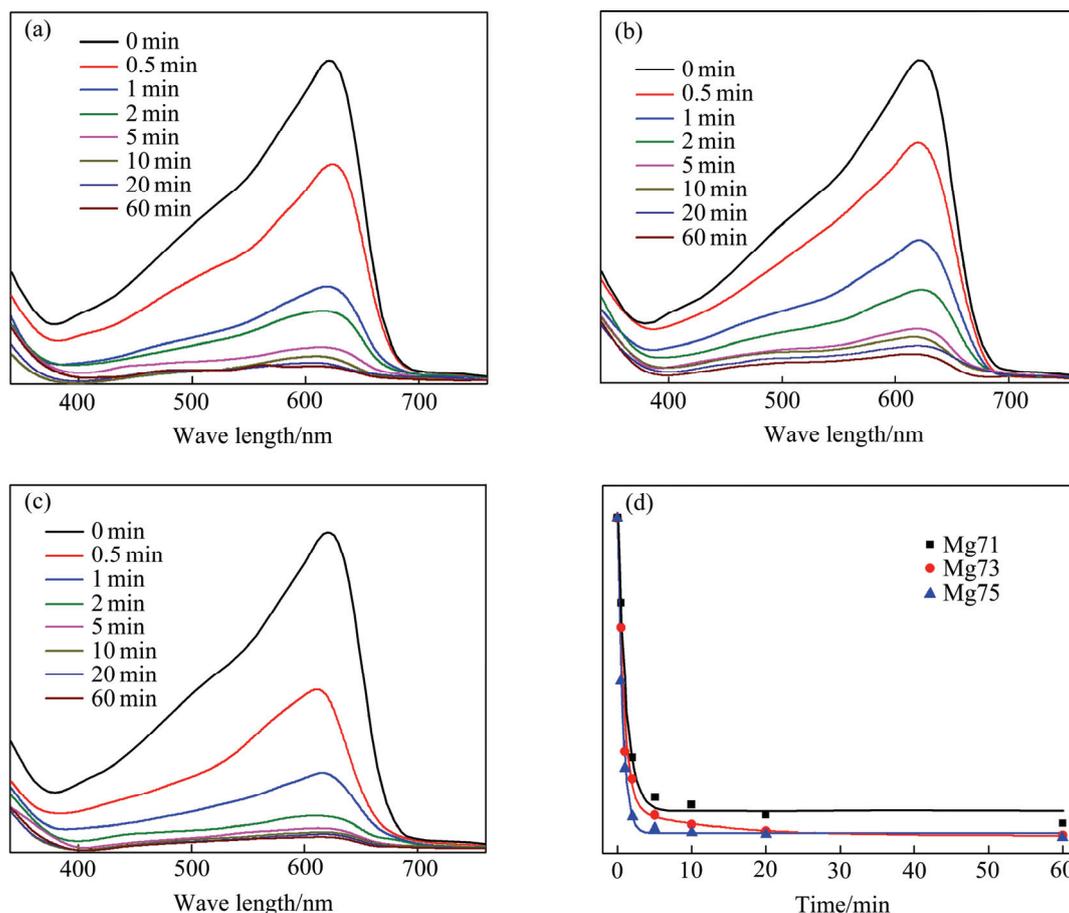


图3 Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca₅(x=0, 2和4)非晶条带与偶氮染料溶液脱色不同时间后紫外-可见光光谱曲线和最大吸光度值随反应时间变化曲线

Fig. 3 UV absorption spectra of azo dye solutions decolorized by Mg₇₁(a), Mg₇₃(b) and Mg₇₅(c) amorphous ribbon for different time and decaying behavior of maximum absorbing intensity with time(d)

降解前的吸光度相比较, 可以获得 Mg71、Mg73 和 Mg75 3 种合金的脱色率分别为 91.24%、94.84%和 95.41%(见表 2), 脱色率也同样随 Mg 含量提高而提高。通过对比已有的研究报道^[5, 23-26], 本研究结果无论从偶氮染料的脱色率还是脱色速度都是最优的。

表 1 Mg-Zn-Ca 非晶合金在不同制备条件下反应特征时间比较

Table 1 Comparison of characteristic time (t_0) of degradation for Mg-Zn-Ca amorphous alloys in as-atomized^[4], as-spun (this work) and as-milled sates^[23]

Material	States	t_0 /min
Mg63 ^[5]	As-atomized	11.05
Mg66 ^[5]	As-atomized	5.09
Mg70 ^[5]	As-atomized	0.98
Mg71	As-spun	1.91
Mg73	As-spun	1.21
Mg73 ^[23]	As-milled	0.78
Mg75	As-spun	0.43

表 2 Mg71、Mg73 和 Mg75 非晶条带脱色率对比

Table 2 Comparison of degrading efficiency between Mg71, Mg73 and Mg75 amorphous ribbons

Material	Absorbance before decolor	Absorbance after decolor	Degraded percentage/%
Mg71	1.415	0.124	91.24
Mg73	1.415	0.073	94.84
Mg75	1.415	0.065	95.41

此外, 还考察了非晶条带重复使用次数对直蓝偶氮染料的脱色效果。图 4(a)所示为循环使用 Mg75 非晶条带处理直蓝染料溶液 60 min 后, 溶液的紫外-可见光光谱曲线。为了便于比较, 脱色处理溶液的谱线强度是用原始溶液谱线强度约化处理后获得的, 每次循环初始的直蓝染料浓度不变, 均为每升溶液 200 mg 直蓝溶液, 同时非晶条带的投放数量也相同, 即 100 mL 溶液投放 2 g 循环使用的非晶条带。从图 4(a)中可以看出, 非晶条带重复使用 4 次时, 对溶液保持较好的处理效果。而在第 5 次和第 6 次使用时, 处理后溶液的谱线强度分别降低 72%和 48%。为了进一步说明这种效果, 图 4(b)给出了处理后溶液的谱线峰相对强度随非晶条带循环使用次数的变化关系, 其中强度为 1 的为原始溶液谱线强度, 如图 4(b)中左上角所标注。可见, 随非晶条带循环次数增加, 对偶氮染料脱色效

果降低, 特别是在 4 次循环后, 谱线强度增加较快。如果以谱线强度降低值表征降解能力, Mg75 在循环使用 4 次时, 仍保持降解能力不低于 80%。

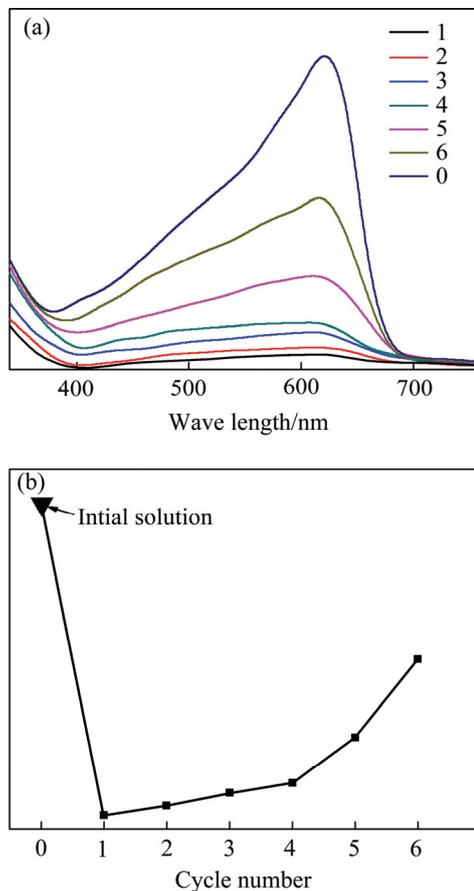


图 4 Mg75 非晶条带循环使用六次对直蓝溶液处理 1h 的紫外-可见光光谱曲线和谱线相对强度随循环次数的变化

Fig. 4 UV absorption spectrums of azo dye solutions decolorized for 1 h by cycle used Mg75 amorphous ribbon(a) and decaying behavior of maximum absorbing intensity with cycle numbers(b) (Number 0 in Fig. 4(b) represents initial solution, and 1, 2, 3, 4, 5, 6 represent cycle used number)

图 5 所示为与偶氮染料作用 60 min 后 $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2$ 和 4)非晶条带的 XRD 谱。由图 5 可知, $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2$ 和 4)在 $2\theta=30^\circ\sim 40^\circ$ 处, XRD 谱乃呈现出非晶态合金所具有的典型漫散射峰, 而无明显的晶态相衍射峰, 说明非晶合金在降解过程中, 结构基本没有改变。但是, 与原衍射峰详细对比发现, 使用过的非晶条带衍射峰中存在一些干扰峰(如箭头所示位置), 说明非晶条带表面状态有所改变。

为了进一步分析非晶条带表面状态的改变, 采用 SEM 和 EDS 对使用 60 min 的条带表面进行表征, 如

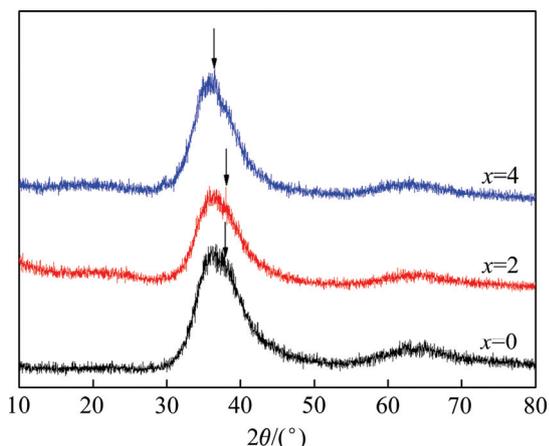


图5 $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2$ 和 4) 非晶条带对偶氮颜料降解 60 min 后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns for $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2$ and 4) amorphous ribbons used for 60 min in azo dye solutions

图6所示。图6(a)和(b)所示分别为反应前后的条带表面形貌，图6(c)和(d)所示为成分面分析的结果。发现原始条带表面光洁无特征，而反应后条带表面不仅存在生长形态各异的白色块状附着物，而且还增加了氮元素。图7所示为反应前条带的元素面扫描结果。其中，图7(a)所示为元素的平均扫描结果，而图7(b)~(d)所示分别为Mg、Zn、Ca单一元素的扫描结果，可见

元素为均匀分布。

图8所示为反应前后条带表面各元素的面分布。由图8(a)和(b)可以看到，反应后的非晶条带表面，镁元素存在整体富集现象。由图8(c)可知，Ca元素存在局部富集现象，即非晶条带表面的白色块状附着物富集Ca，而基体中Ca和Zn元素均有一定的减少(见图8(c)和(d))，同时表面存在反应产物氮元素(见图8(e))。这与球磨制备的非晶粉末^[23]在降解后所表现的Mg降低而Zn、Ca增加的结果是不一致的，而与气体雾化法所制备的非晶粉末^[5]在降解后表面元素的变化趋势是一致的。这说明材料存在的状态可能影响降解机制，这方面有待进一步研究。图6(b)中白色块状物中的元素含量分析如表3所列，可以推断表面物质为Ca、Na和Mg的氧化物或/和氢氧化物。而Na、O等元素以矿化物形式沉积在非晶表面。这些物质不能形成二次污染。因此，Mg-Zn-Ca处理偶氮废水是一种环境友好方法。废水脱色是由于Mg的还原作用使偶氮键断裂的结果^[5]。

值得指出的是，零价Mg本身具备高效处理各种有机废水的能力^[6]，但由于其与水快速反应所造成的过度消耗，而不能有效被利用。以非晶态存在的零价Mg，在水中具有很大的惰性^[5, 23]，同时还具有高的价带和扩展的空带结构，不仅提高了其在水中的耐用时间，同时提高了其电子的活性^[15]，因此，比晶态的零

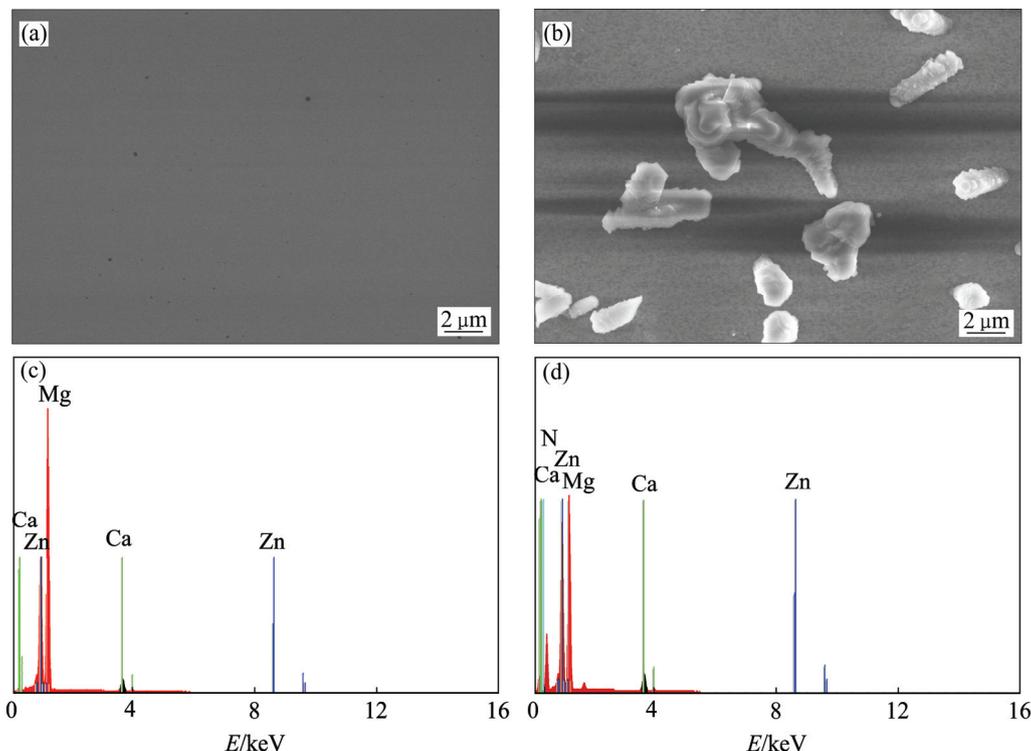


图6 Mg75条带反应前及与DB溶液反应1 h后的表面形貌与元素EDS分析

Fig. 6 Surface morphologies and elemental EDS analysis of Mg75 ribbon before (a), (c) and after (b), (d) 1 h reaction with DB solution

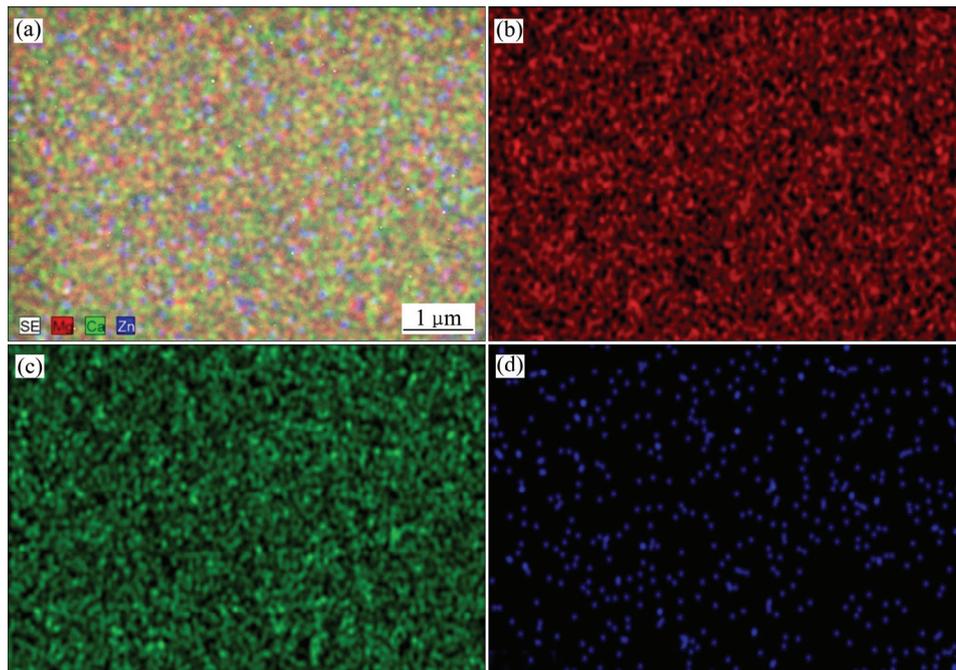


图 7 Mg75 条带与 DB 溶液反应前不同元素平均面扫描和 Mg、Ca、Zn 元素的面扫描

Fig. 7 Surface scanning images of Mg75 ribbon before reaction with DB solution indicating distribution of different elements(a) and individual element of Mg (b), Ca (c) and Zn (d)

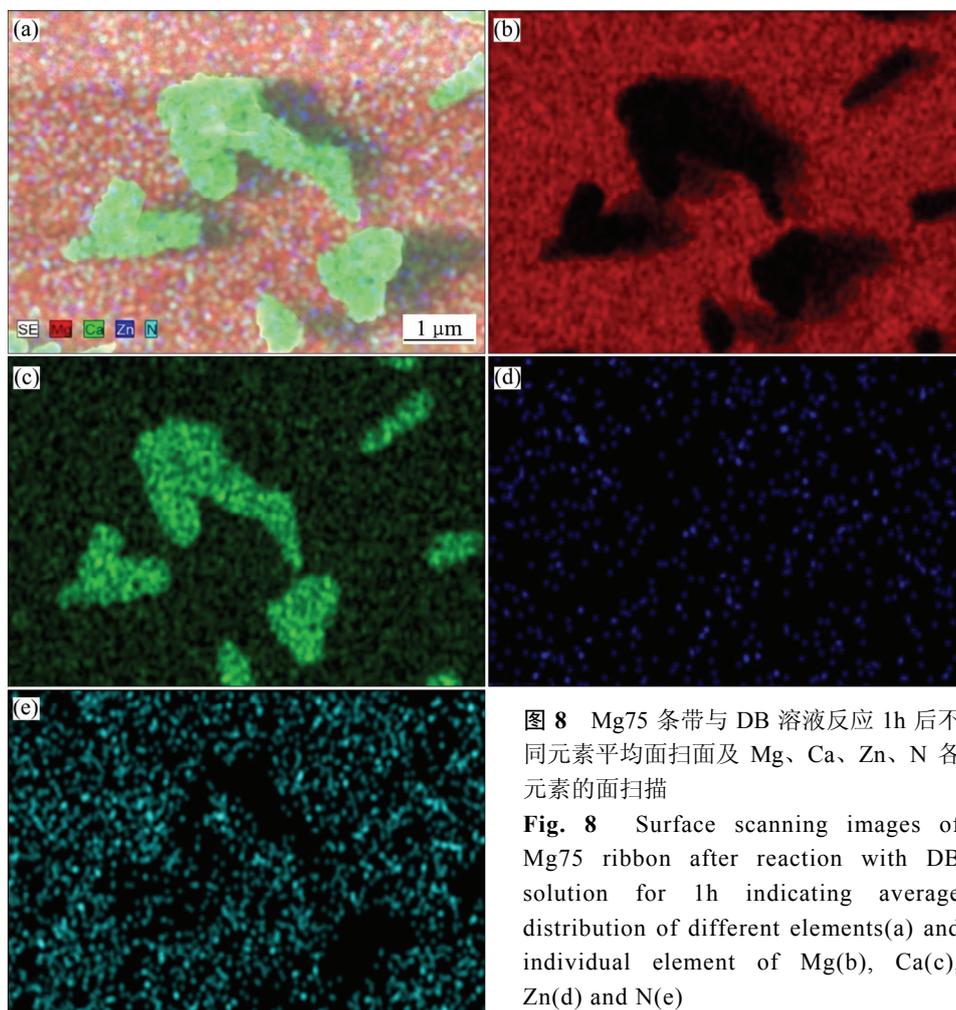


图 8 Mg75 条带与 DB 溶液反应 1h 后不同元素平均面扫描及 Mg、Ca、Zn、N 各元素的面扫描

Fig. 8 Surface scanning images of Mg75 ribbon after reaction with DB solution for 1h indicating average distribution of different elements(a) and individual element of Mg(b), Ca(c), Zn(d) and N(e)

价 Mg 具有更高的处理效率和更好的处理效果^[5, 23]。零价 Mg 电子活性的增加, 可迅速为降解过程提供电子, 加速催化反应的进行。非晶态催化剂所催化的反应主要是氢化反应及电催化反应, 在反应过程中, 染料分子中的偶氮键—N=N—生氢化断裂而生成无色物质^[25-26]。

表 3 反应产物元素分析

Table 3 Elements analysis of reaction product

Element	Mass fraction/%	Mole fraction/%	Error/%
O	54.78	57.66	10.03
C	22.41	31.42	4.81
Ca	18.25	7.67	0.65
Na	2.31	1.69	0.25
Mg	2.24	1.56	0.21

3 结论

1) $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2, 4$ 和 6) 合金在 $x \leq 4$ 时, 能形成厚度为 20~25 mm 的非晶条带, 而 $x=6$ 条带存在晶态相。

2) $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2$ 和 4) 非晶条带对浓度为 200 mg/L 直蓝颜料废水的降解速率和降解能力随 Mg 含量的提高而提高, 反应前后条带的非晶结构基本不变, 表面反应产物为矿化物质。

3) $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ 非晶条带循环使用 4 次时, 对偶氮颜料废水的处理能力没有明显的改变, 而循环使用 6 次时, 对偶氮颜料的降解能力降低到原始态的 48%。

REFERENCES

[1] YANG J F, BIAN X F, YUAN M L, BAI Y W, LIU Y, FAN J P, LU X Q, SONG K K. Excellent degradation performance of azo dye by metallic glass/titanium dioxide composite powders[J]. Sol-Gel Science and Technology, 2013, 2(67): 362-367.

[2] RIERA-TORRES M, GUTIERREZ M C. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 1(156): 114-120.

[3] LU X, YANG B, CHEN J H, SUN R. Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and up flow biological aerated filter process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 241-245.

[4] YANG Z L, LU X W, ZHOU W Z, WANG Y, GAO Y, CHEN T. Fabrication and characterization of poly(ferric chloride)

polyamine flocculant and its application to the decolorization of reactive dyes[J]. Material Science, 2014, 49(14): 4962-4972.

[5] ZHAO Y F, SI J J, SONG J G, YANG Q, HUI X D. Synthesis of Mg-Zn-Ca metallic glasses by gas-atomization and their excellent capability in degrading azo dyes[J]. Material Science and Engineering B, 2014, 181: 46-55.

[6] PATEL R, SURESH S. Decolourization of azo dyes using magnesium-palladium system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137: 1729-1741.

[7] KALME S D, PARSHETTI G K, JADHAV S U, GOVINDWAR S P. Biodegradation of benzidine based dye Direct Blue-6 by Pseudomonas desmolyticum NCIM 2112[J]. Bioresource Technology, 2007, 98: 1405-1410.

[8] DENG Z, ZHANG C, LIU L. Chemically dealloyed MgCuGd metallic glass with enhanced catalytic activity in degradation of phenol[J]. Intermetallics, 2014, 52: 9-14.

[9] YANG J F, BIAN X F, BAI Y W, LÜ X Q, WANG P. Rapid organism degradation function of Fe-based alloys in high concentration wastewater[J]. J Non-Crystalline Solids, 2012, 358: 2571-2574.

[10] INOUE A, TAKEUCHI A. Recently development and application products of bulk glassy alloys[J]. Acta Mater, 2011, 59(6): 2243-2267.

[11] GOLDEN K, HONG X, TANG S. Nano-moulding with amorphous metals[J]. Nature, 2009, 457: 868-872.

[12] PETER W H, BUCHANAN R A, LIU C T, LIAW P, HORTON J A. Localized corrosion behavior of a zirconium-based bulk metallic glass relative to its crystalline state[J]. Intermetallics, 2002, 10: 1157-1162.

[13] INOUE A. Stabilization of metallic super-cooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Mater, 2000, 48(1): 279-306.

[14] MARCELO C, RYAN C S, DING S Y, KUMAR G, SCHROERS J, TAYLOR A D. Bulk metallic glass nanowire architecture for electrochemical applications[J]. ACS NANO, 2011, 5(4): 2979-2983.

[15] ZHANG C Q, ZHANG H F, LÜ M Q, HU Z Q. Decolorization of azo dye solution by Fe-Mo-Si-B amorphous alloy[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(33): 1703-1706.

[16] WANG J Q, LIU Y H, CHEN M W, XIE G Q, LOUZGUINE-LUZGIN D V, INOUE A, PEREPEZKO J H. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(12): 2567-2570.

[17] 邱克强, 王 猛, 张洪兵, 柏笑君, 任英磊, 张 涛. Cu 对 Mg-Zn-Ca 合金非晶形成能力与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 677-681.

QIU Ke-qiang, WANG Meng, ZHANG Hong-bing, BAI Xiao-jun, REN Ying-lei, ZHANG Tao. Effect of Cu on glass forming ability and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(4): 677-681.

[18] 邱克强, 柏笑君, 尤俊华, 任英磊. Mg-Zn-Ca 块体非晶合金及

- 其强度可靠性[J]. 沈阳工业大学学报, 2010, 32(2): 131-135.
- QIU Ke-qiang, BAI Xiao-jun, YOU Jun-hua, REN Ying-lei. Mg-Zn-Ca bulk metallic glasses and fracture strength reliability[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2010, 32(2): 131-135.
- [19] 邱克强, 杨君宝, 尤俊华, 任英磊. Mg-Zn-Ca 合金的非晶形成能力及力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1828-1833.
- QIU Ke-qiang, YANG Jun-bao, YOU Jun-hua, REN Ying-lei. Glass-forming ability and mechanical properties for Mg-Zn-Ca alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1828-1833.
- [20] 任英磊, 吴妍惠, 孙晶, 邱克强, 张涛. 镁基非晶合金复合材料的长周期结构形成规律[J]. 沈阳工业大学学报, 2010, 32(4): 370-374.
- REN Ying-lei, WU Yang-hui, SUN Jing, QIU Ke-qiang, ZHANG Tao. Formation of long-period order structure in Mg-based amorphous matrix composite[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2010, 32(4): 370-374.
- [21] 袁广银, 章晓波, 牛佳林, 陶海荣, 陈道运, 何耀华, 蒋垚, 丁文江. 新型可降解生物医用镁合金 JDBM 的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2476-2488.
- YUAN Guang-yin, ZHANG Xiao-bo, NIU Jia-lin, TAO Hai-rong, CHEN Dao-yun, HE Yao-hua, JIANG Yao, DING Wen-jiang. Research progress of new type of degradable biomedical magnesium alloys JDBM[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2476-2488.
- [22] YU Song, WANG Xiao-hu, CHEN Yi-gang, ZHENG Qi, ZHANG Xiao-nong, ZHAO Chang-li, ZHANG Shao-xiang, YAN Jun. In vitro and in vivo evaluation of effects of Mg-6Zn alloy on tight junction of intestinal epithelial cell[J]. Transactions. Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 3760-3766.
- [23] WANG J Q, LIU Y H, CHEN M W, LOUZGUINE-LUZGIN DV, INOUE A, PEREPEZKO J H. Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders[J]. Scientific Reports, 2012, 5: 1-3.
- [24] SHU H Y, CHANG M C, YU H H, CHEN W H. Reduction of an azo dye Acid Blue-24 solution using synthesized nanoscale zero-valent iron particles[J]. Colloid Interface Science, 2007, 314: 89-97.
- [25] AGRAWAL A, TRATNYEK P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30: 153-160.
- [26] CAO J, WEI L, HUANG Q, WANG L, HAN S. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution[J]. Chemosphere, 1999, 38: 565-571.

Degrading ability and recycle use characteristics of Mg-Zn-Ca amorphous ribbons in azo dye solution treatment

REN Ying-lei¹, YUE Chun-yu¹, WANG Ting-feng¹, QIU Ke-qiang^{1,2}, LI Rong-de^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;

2. State Key Laboratory for Light Metals of Liaoning, Shenyang 110870, China)

Abstract: Ribbons with composition of $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2, 4$ and 6) were prepared by melt-spun method. The influence of Mg content in the investigated alloys on amorphous structure formation, the decolorization ability and the recycle used times of the amorphous ribbons in degrading the direct blue (DB) azo wastewater were investigated. The results show that amorphous ribbons with thickness of 20-25 μm can be obtained when $x \leq 4$ for $Mg_{71+x}Zn_{24-x}Ca_5$ ($x=0, 2, 4$ and 6) alloys. The degrading rate and decolorization percentages increase with the Mg content for the amorphous ribbons when they act with the DB solution. Wherein, the degradation time when the solution become clear is 2 min, the characteristic time used to indicate the degrading rate is only 0.47 min, and the decolorization percentages calculated by absorbance rate is 95.41% for the $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ amorphous ribbon. Furthermore, the amorphous structure is basically unchanged after the reaction for 60 min in wastewater for the ribbon, and the reacted products on the surface of the ribbons is the mineralization substance, which does not have the pollution characteristics. $Mg_{75}Zn_{20}Ca_5$ amorphous ribbons can be recycled at least 4 times while maintaining the degradation capacity of not less than 80%.

Key words: Mg-Zn-Ca; amorphous ribbon; direct blue azo dye; degradation ability; decolorization percentage; recycling use

Foundation item: Project(2011CB606301) supported by the National Basic Research Development Program of China; Project(20132102110005) supported by Doctoral Fund of Ministry of Education of China

Received date: 2015-10-23; **Accepted date:** 2016-03-28

Corresponding author: QIU Ke-qiang; Tel: +86-24-25499927; E-mail: kqqu@163.com

(编辑 王超)