

偏钒酸铵掺杂高钛型高炉渣的光催化性能优化

霍红英

(攀枝花学院钒钛学院, 攀枝花学院国家钒钛检测重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 为了实现以非提钛方法对高钛型高炉渣的综合利用, 利用其含 TiO_2 可制备光催化剂的特点, 以攀钢高钛型高炉渣掺杂偏钒酸铵为原料, 采用多元固相烧结法制备掺杂钒的光催化剂, 在紫外光下, 考察了煅烧温度、掺杂量及煅烧时间对模拟污染物亚甲基蓝溶液降解率的影响, 并用 XRD 对催化剂进行了表征。结果表明, 在煅烧温度 800°C 、偏钒酸铵- TiO_2 质量百分比 45%、煅烧时间 2 h 时, 制备的掺杂光催化剂降解率达到 83.5%, 与未掺杂之前相比, 其降解率提高了 26.9%。

关键词: 高钛型高炉渣; 偏钒酸铵; 光催化剂; 降解率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.06.008

中图分类号: TD983

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2020) 06-0043-05

攀钢高炉渣每年约以 300 万 t 的量产生, 渣场累计堆放已超过 6000 万 t。攀钢高炉渣实际上是一种 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 五元炉渣, 渣中的含量在 21% ~ 23% 左右, 既是一种工业废弃物, 更是富含钛元素的二次资源。针对如何合理利用高钛型高炉渣所含钛资源, 并且是在环境友好的条件下充分利用, 就显得尤为重要。目前的高钛型高炉渣提钛利用方法, 除攀钢集团的氯化法工艺投入生产以外, 其他方法存在成本过高, 不适应市场竞争; 产品不合格, 无法创造价值; 造成新的二次污染等问题^[1]。非提钛方法利用高钛型高炉渣中钛资源, 就成为了一种合理的综合利用方式。

二氧化钛由于光化学性质稳定、无毒、光催化效果好而受到广泛的关注。用纯二氧化钛作为光催化剂已经在很多领域得到应用, 光催化建材、空气净化剂、污水处理设备等都已经问世, 但因成本过高使应用受到限制^[2]。有研究表明^[3-8], 用

经过一定加工处理的含钛炉渣来降解某种惰性颜料、糠醛废水、硝基苯废水等, 具有一定的降解效果。但直接利用高钛型高炉渣制备光催化材料, 其光催化响应较弱, 光催化降解率较低, 不能满足各应用领域的要求。目前研究表明, 在 TiO_2 中有选择性地掺杂适量金属离子对 TiO_2 的光催化性能起到很好的改善作用^[9-12]。因此, 本试验以偏钒酸铵掺杂高钛型高炉渣, 采用多元固相烧结法制备掺杂钒的光催化剂, 在紫外光下, 考察了煅烧温度、掺杂量及煅烧时间对模拟污染物亚甲基蓝溶液降解率的影响。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

试验仪器主要有光化学反应仪 (BOT-GHX- II 型), X 射线衍射仪 (DK7735 型), 箱式电阻炉 (SX2-5-12A 型), 紫外分光光度计 (T-6 型), 离心机 (TD4C 型), 密封式制样粉碎机 (MZ-100 型) 等。

收稿日期: 2020-07-30

基金项目: 攀枝花市人才新政国家钒钛检测重点实验室综合资助项目 (20180816); 四川省大学生创新创业训练计划项目 (S201911360037)

作者简介: 霍红英 (1984-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事钒钛材料分析、科研及教学工作。

试验用高钛型高炉渣取自攀钢高炉。主要试剂有偏钒酸铵（分析纯）、亚甲基蓝（分析纯），溶液均用去离子水配置。

1.2 光催化剂的制备

将高钛型高炉渣（化学成分见表1）用MZ-100密封式粉碎机粉碎至-0.075 mm，取磨细过后的高钛型高炉渣10 g与不同质量比的偏钒酸铵在玛瑙研钵中混合均匀，将混合物置于箱式电阻炉中，于200~900℃下烧结1~5 h，自然冷却，即得到掺杂钒的光催化剂。

表1 高钛型高炉渣的主要成分/%

Table 1 Main composition of high titanium blast furnace slag

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	V ₂ O ₅	F
23.16	2.64	24.01	7.47	13.49	27.19	0.82	0.12

1.3 光催化剂降解测试方法

本试验采用光催化材料水溶液体系降解测试方法（GB/T 23762-2009）^[13]来评价光催化剂的活性。具体方法如下：样品测试前，置于紫外灯下照射8 h，确保其表面吸附的有机物被彻底分解。在光催化反应容器中，加入刚配置好的10 mg/L亚甲基蓝溶液650 mL，再加入方法1.2制备的光催化剂0.26 g，在磁力搅拌下使其充分混合并保持流动，然后在汞灯照射下（波长365.0 nm），反应120 min，取2 mL溶液，经3000 r/min离心分离5 min，在紫外分光光度计上，于664 nm处，使用1 cm比色皿，以水调零测量上清液的吸光值，计算亚甲基蓝降解率。计算公式为：

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中， η 为降解率； A_0 为降解前原亚甲基蓝溶液的吸光度； A_t 为光降解t时间后亚甲基蓝溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂XRD表征分析

储绍彬等^[14]对偏钒酸铵热分解进行了深入研究，发现偏钒酸铵在370℃时分解分为V₆O₁₃和

V₂O₅或者是直接生成VO₂，由图1可知，在400℃时，大部分偏钒酸铵生成了V₂O₅。陈桂华等^[15]对钒掺杂二氧化钛的光催化进行研究发现，适量V掺杂能够提高晶格中V⁴⁺含量，而V⁴⁺能够被光生空穴氧化，作为电荷转移物种，从而促进光催化氧化过程，抑制光生电子与空穴的复合，增加了表面空穴浓度，提高二氧化钛的光催化活性；而V⁵⁺氧化物的结构稳定，无法被光生空穴氧化，含量过高会降低催化剂的光催化活性。

取10 g高炉渣和0.69 g偏钒酸铵（掺杂量为30%）混合后，选取烧结温度为400℃、600℃、800℃，烧结时间为2 h，按方法1.2制备高钛型高炉渣光催化剂并进行XRD表征。由图1可知在未掺杂高炉渣中V大多是以VO₂的形式存在。煅烧温度在400℃左右时，光催化剂中的钒是以V₂O₅形式存在的，通过对比水溶液体系降解测试得到的结果（见图2），V₂O₅含量过高，会抑制了光催化剂的光催化活性。煅烧温度在600℃和800℃时，光催化剂中VO₂的峰明显，表明样品中钒大多以VO₂形式存在，对高钛型高炉渣催化剂的光催化活性有着促进作用。

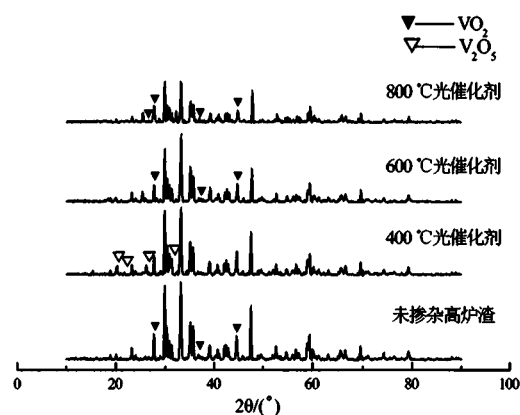


图1 光催化剂中钒氧化物的XRD

Fig. 1 XRD pattern of vanadium oxide in photocatalyst

2.2 煅烧温度对光催化剂活性的影响

选取10 g高炉渣和0.69 g偏钒酸铵（掺杂量为30%）混合后，在不同的烧结温度进行烧结2 h，测定煅烧后光催化剂的降解率。由图2可知，煅

烧温度对催化剂的降解率影响很大,随着温度的不断升高,掺杂钒的光催化剂的降解率呈现M型的趋势,当温度低于220℃时,偏钒酸铵并未分解^[14],因此掺杂后的光催化剂的光催化活性并未发生较大的改变,当温度不断升高,偏钒酸铵开始分解,生成复杂的钒氧化物如 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{VO}_2 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$; 400℃时,因偏钒酸铵受热分解生成 V_2O_5 ,导致掺杂后的光催化剂的光催化活性显著下降;高于800℃时,锐钛型 TiO_2 转变为金红石型 TiO_2 ^[16],导致掺杂后的光催化剂的光催化活性降低。在800℃时,掺杂钒的光催化剂的降解率达到峰值为80.2%,为较优的煅烧温度。

由试验可知,未掺杂的高钛型高炉渣的光催化活性为56.6%,与图2对比可知,只有在400℃时,掺杂钒的光催化剂比未掺杂的高钛型高炉渣要低,这是因为 V_2O_5 含量过高抑制了光催化剂的光催化活性而造成的。

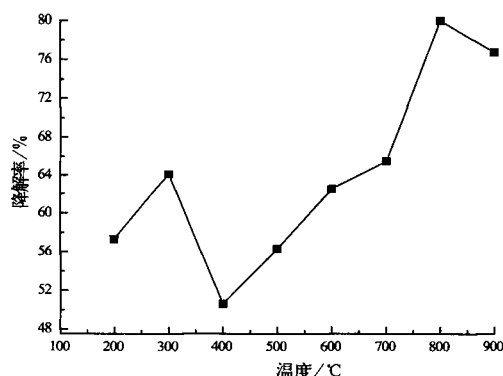


图2 降解率随温度的变化

Fig. 2 Variation of degradation rate with temperature

2.3 掺杂量对光催化剂活性的影响

选取不同偏钒酸铵掺杂量的试验样品,在800℃下进行煅烧,煅烧时间为2h,通过光催化材料水溶液体系降解测试催化剂的降解率。

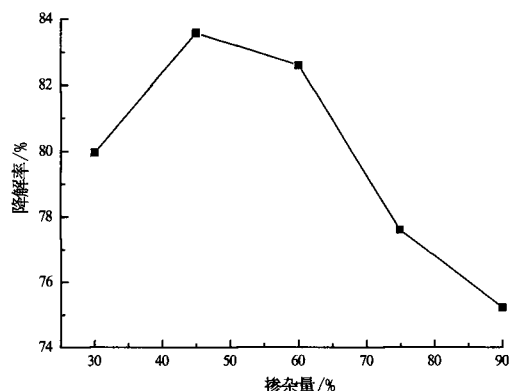


图3 降解率随掺杂量的变化

Fig. 3 Variation of degradation rate with doping amount

由图3可知,在温度一定的条件下,随着偏钒酸铵掺杂量的增加,催化剂的降解率是先升高,达到一定峰值后又逐渐降低的趋势。在掺杂量为45%时,催化剂的降解率达到峰值为83.5%,为最优的掺杂量。由试验结果可知,光催化活性并不是随着掺杂量的增大而增大,适量的钒可以有效地提高光催化剂的光催化活性,而含量过高会导致光催化活性下降。

2.4 煅烧时间对光催化剂活性的影响

选取掺杂量为45%,煅烧温度为800℃,在不同烧结时间下考察煅烧时间对催化剂降解率的影响。掺杂后的光催化剂的光催化活性随煅烧时间的增加,先增加后减少,最后趋于平稳。这是由于煅烧时间过短会导致光催化剂表面残留部分掺杂物,使得光催化剂的光催化活性较低;煅烧时间过长会破坏 TiO_2 的组织结构,降低 TiO_2 的比表面积,从而降低了光催化活性^[17]。

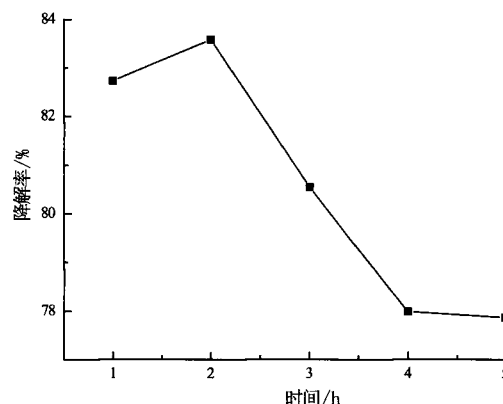


图4 降解率随煅烧时间的变化

Fig. 4 Variation of degradation rate with calcination time

由图 4 可知,在煅烧时间为 2 h,催化剂的降解率达到峰值为 83.5%,为较优的煅烧时间。

3 结 论

(1) 由 XRD 表征可知,钒的氧化物以 V^{5+} 存在时,对高钛型高炉渣催化剂的光催化活性有一定的抑制作用;以 V^{4+} 存在时,对其有光催化活性有促进作用。

(2) 制备掺杂偏钒酸铵高钛型高炉渣催化剂的较优条件:煅烧温度 800℃、偏钒酸铵- TiO_2 质量百分比 45%、煅烧时间 2 h,此时光催化降解率达到 83.5%,与未掺杂之前相比,其降解率提高了 26.9%。

参考文献:

- [1] 仇圣桃,张明博,李建新,等.含钛高炉渣资源化综合利用研究现状与展望[J].钢铁,2016,51(7):1-8.
- [2] Qiu Sh T, Zhang M B, Li J X, et al. Research Status and Prospect of Comprehensive Utilization of Titanium Bearing Furnace Slag[J]. Iron and Steel, 2016,51 (7): 1-8.
- [3] 林婵. TiO_2 纳米材料的制备改性及其光催化性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2014.
- [4] Lin Ch. Preparation,Modification of TiO_2 Nanomaterials and Their Photocatalytic Performance Study[D].Qingdao:Ocean University of China,2014.
- [5] 杨合,薛向欣,左良,等.含钛高炉渣催化剂光催化降解亚甲基蓝[J].过程工程学报,2004(3):265-268.
- [6] Yang H, Xue X X, Zou L,et al. Photocatalytic Degradation of Blue with Blast Furnace Slag Containing Titania[J].The Chinese Journal of Process Engineering,2004(3):265-268.
- [7] 卢正希.含钛高炉渣光催化降解硝基苯废水[D].沈阳:东北大学,2010.
- [8] Lu Zh X. Photocatalytic Degradation of Nitrobenzene Wastewater with Titania-containing Slag[D].Shenyang: Northeastern University,2010.
- [9] 马兴冠,马志孝,杨合,等.含钛高炉渣光催化降解糠醛废水[J].环境保护科学,2009,35(5):15.
- [10] Ma X G, Ma Zh X, Yang H, et al. Experimental Study on the Degradation of the Furfural Waste Water with Titaniferous Blast Furnace Slag[J].Environmental Protection Science,2009,35(5):15.
- [11] 季凌晨.以含钛高炉渣为基质的人工湿地对生活污水中氮磷去除性能研究[D].南京:南京师范大学,2017.
- [12] Ji L Ch. Removal of Nitrogen and Phosphorus from Domestic Wastewater by Constructed Wetland Based on Ti-bearing Blast Furnace Slag[D].Nanjing:Nanjing Normal University,2017.
- [13] Lu H H, Li L, Wu X R, et al. A Novel Conversion of Ti-bearing Blast-furnace Slag into Water Splitting photocatalyst with Visible- light Response[J].Metallurgical and Materials Transactions:B,2013,(44):1317-1321.
- [14] Gong X J, Jia F, Liu R, et al. Study on Preparation and Photocatalytic Activity of Photocatalyst Made from Ti-bearing Blast Furnace Slag[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014,(526):33-38.
- [15] 王辉,薛向欣,杨合,等. V^{5+} 掺杂含钛高炉渣光催化抗菌材料的制备及抗菌性能研究[J].钢铁钒钛,2009,30(4):6-10.
- [16] Wang H, Xue X X, Yang H, et al. Study of Preparation of V^{5+} Doped Titanium-bearing Blast Furnace Slag and Its Antibacterial Capability[J].Iron Steel Vanadium Titanium,2009,30(4):6-10.
- [17] 张士秋,王维清.锰改性含钛高炉渣光催化剂降解废水中的 Cr^{6+} [J].金属矿山,2017(5):181-184.
- [18] Zhang Sh Q, Wang W Q. Manganese Nodilied Ti-bearing Blast Furnace Slag Type Photocatalyst Degrade Cr^{+6} in Waste Water[J].Metal Mine,2017(5):181-184.
- [19] 周密,杨合,卜二军,等.掺杂稀土金属对含钛高炉渣光催化性能影响[J].钢铁,2010,45(10):90-94.
- [20] Zhou M, Yang H, Piao E J, et al. Effect of Rare Earth Metal Doping on Photocatalytic Performance of Titania-bearing Blast Furnace Slag[J].Iron and Steel,2010,45(10):90-94.
- [21] Li Y, Yue Y, Que Z Q, et al. Preparation and Visible-light Photocatalytic Property of Nanostructured Fe-doped TiO_2 from Titanium Containing Electric Furnace Molten Slag[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials,2013,20(10):1012-1020.
- [22] 中国国家标准化管理委员会,GB/T 23762-2009 光催化材料水溶液体系净化测试方法[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [23] Standardization Administration of China, GB/T 23762-2009 Test Method for Purification of Aqueous Solution Systems of Photocatalytic Materials[S].Beijing:China Standard Press,2010.
- [24] 储绍彬,周丽珍,王忠敏.偏钒酸铵热分解研究[J].过程工程学报,1991,03(1):69-70.
- [25] Chu S B, Zhou L Z, Wang Z M. A Study of Thermal Decompositon of Ammonium Metavanadate [J].The Chinese Journal of Process Engineering,1991,03(1):69-70.
- [26] 陈桂华,梁华定,葛昌华,等.钒掺杂纳米二氧化钛的制备及光催化活性研究[J].人工晶体学报,2010,39(5):1243-1248.
- [27] Chen G H, Liang H D, Ge Ch H, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of Vanadium-doped nano- TiO_2 [J].

Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(5): 1243-1248.

[16] 魏雨. 二氧化钛的制备、光催化性能及其形成机理研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2018.

WEI Y. Study on Preparation, Photocatalytic Properties and Formation Mechanism of TiO_2 [D]. Changchun: Jilin University, 2018.

[17] 王宏, 李艺红, 陈金垒. 煅烧时间对多孔 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合光催化材料的影响 [J]. 沈阳理工大学学报, 2012, 31(3): 50-54.

Wang H, Li Y H, Chen J L. Effects of Calcination Temperature on Properties of Porous $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Photocatalyst [J]. Transactions of Shenyang Ligong University, 2012, 31(3): 50-54.

Optimization of Photocatalytic Performance of Ammonium Metavanadate Doped High Titanium Blast Furnace Slag

Huo Hongying

(College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, State Key Laboratory for Vanadium & Titanium Testing, Panzhihua University, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: In order to realize the comprehensive utilization of high titanium type blast furnace slag by non-extracting titanium method, the high titanium type blast furnace slag doped with ammonium metavanadate was used as raw materials for preparing photocatalyst. The effects of calcination temperature, doping amount and calcination time on the degradation rate of simulated pollutant Methylene blue solution were investigated under ultraviolet light, and the catalyst was characterized by XRD. The results showed that the degradation rate of the doped photocatalyst reached 83.5% at 800 °C, 45% of ammonium metavanadate- TiO_2 and 2 h, and the degradation rate was increased by 26.9% compared with that before doping.

Keywords: High Titanium blast furnace slag; Ammonium metavanadate; Photocatalyst; Degradation rate

////////////////////////////////////
(上接 99 页)

Comparison of Sampling Methods for Investigation of Vanadium-titanium Magnetite Tailings Resources -- Taking Hongge Tailings Pond as an Example

Li Xiaoyu^{1,2,3}, Zhu Zhimin¹, Zhou Jiayun^{1,2}, Li Yingdong¹, Chen Chao^{1,2}

(1. Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China; 2. Application Technology Innovation Center of Rare Earth Resources, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China; 3. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: According to the analysis of characteristics of tailings resources, by combining with all the research samples about Hongge tailings and through the comparison of the tailings resource investigation and the advantages and disadvantages of the two sampling methods, the results show that generalized survey samplings cannot fully reflect the features of the tailing resources, but the detailed survey sampling can give arrive at the bottom of the tailings and central, which can objectively reflect the features of whole tailing resources. Therefore, Detailed survey sampling are suggested on the premise of funding permssion.

Keywords: Vanadium-titanium magnetite; Tailings; Resource survey; Sampling method