

钴掺杂高钛型高炉渣光催化材料 制备及性能优化

霍红英^{1,2}, 邹 敏¹

(1. 攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 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硝酸钴为原料, 采用液相法掺杂并烧结制备掺杂 Co 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。结果表明: 在煅烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、Co-Ti 质量掺杂比 ($w(\text{Co}):w(\text{Ti})$) 0.03、煅烧时间 2 h 时, 制备的掺杂 Co 光催化剂降解率达到 89.0%, 比未掺杂之前提高了 32.4%。

关键词: 高钛型高炉渣; 硝酸钴; 光催化剂; 降解率

中图分类号: X757, TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)01-0065-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.01.011

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者
聊科研

Preparation and performance optimization of Co-doped high-titanium blast furnace slag as photocatalytic material

Huo Hongying^{1,2}, Zou Min¹

(1. College of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory for Vanadium & Titanium Testing, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In order to realize the comprehensive utilization of high-titanium blast furnace slag without titanium extraction, cobalt doped photocatalyst was prepared via liquid phase method followed by sintering using Pangang high-titanium blast furnace slag and cobalt nitrate as raw materials. The influences of calcination temperature, Co doping amount and calcination time on the degradation rate of simulated pollutant methylene blue solution were investigated under ultraviolet light. The results show that the degradation rate of 89.0% can be obtained for the Co-doped photocatalyst roasted at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h with mass ratio of Co to Ti of 0.03, 32.4% higher than that of the photocatalyst without Co doping.

Key words: high titanium blast furnace slag, cobalt nitrate, photocatalyst, degradation rate

0 引言

攀钢高炉渣既是一种工业废弃物, 更是富含钛元素的二次资源。近几十年来, 高钛型高炉渣固体废弃物资源化利用, 主要加工成矿渣碎石、渣砂等

产品用于建筑行业作为砂、石骨料, 及少量的含铁物料用于铁产品提炼深加工。攀钢含钛高炉渣不仅是一笔可观的战略资源, 也是一笔巨大的财富, 仅仅将其作为建筑材料而不对其中的钛加以利用, 资源浪费是惊人的^[1]。因此, 非提钛方法、高附加值利用

收稿日期: 2020-10-20

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); 攀枝花学院教学研究与改革重点项目(JJ1720-2017); 四川省钒钛材料工程技术研究中心项目(2020-2FTGC-YB-02)。

作者简介: 霍红英(1984—), 女, 副教授, 主要从事钒钛材料分析、科研及教学工作, E-mail: 258116574@qq.com。

高钛型高炉渣中钛资源,就成为一种合理而重要的综合利用方式。

TiO₂ 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。以纯 TiO₂ 作为光催化材料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,但因纯 TiO₂ 大量使用成本过高使应用受到限制^[2]。高炉渣中 TiO₂ 质量分数为 20%~23%,各种元素都是稳定元素,炉渣中的钒和铁使其光催化活性增强,而其他的如钙、镁、铝等的存在基本不影响 TiO₂ 的光催化性能,因此利用它作为光催化降解剂是完全可能的^[3-5]。东北大学杨合等人^[6-7]用处理的含钛炉渣制备催化剂降解某种惰性颜料、糠醛废水等,发现其具有光催化性。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。有研究表明,在 TiO₂ 中有选择性地掺杂适量金属离子对 TiO₂ 的光催化性能起到很好的改善作用^[8-10]。因此,笔者采用液相法,以含钛高炉渣为原料,Co(NO₃)₂·6H₂O 为掺杂离子给体,制备 Co 掺杂含钛高炉渣的光催化剂,用所制备的催化剂进行光催化分解有机物的研究,考察质量掺杂比、煅烧温度、煅烧时间等对光催化性能的影响。

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,北京中仪博腾科技有限公司),X 射线衍射仪(DK7735 型,荷兰帕纳科公司),箱式电阻炉(SX2-5-12A 型,绍兴市上虞道墟科析仪器厂),紫外分光光度计(T-6 型,南京菲勒仪器有限公司),离心机(TD4C 型,常州金坛良友仪器有限公司),密封式制样粉碎机(MZ-100 型,南昌市力源矿冶设备有限公司)磁力搅拌器(RHbasic2S25 型,苏州江东精密仪器有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(101 型,北京永光明医疗仪器厂)等。

试验用高钛型高炉渣取自攀钢高炉。主要试剂有硝酸钴(分析纯)、冰乙酸(分析纯),硝酸(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)粉碎研磨至几十微米级,取 10 g 高钛型高炉渣与水混合均匀,搅拌下加入 4 mol/L 乙酸 5 mL,得溶液 A;将适量 Co(NO₃)₂·6H₂O 与水混合均匀,得溶液 B;将溶液 B

滴入溶液 A 中,滴加完毕,用 1 mol/L 的 HNO₃ 调节体系 pH 至 4~5,搅拌均匀;再在 60 ℃ 水浴下剧烈搅拌 2 h,得悬浊液;将悬浊液置于干燥箱中,90 ℃ 干燥 12 h,烘干固体研磨;置于马弗炉中,于 600~800 ℃ 下煅烧 1~5 h,冷却至室温,研磨至 30~60 μm,得钴掺杂高钛型高炉渣光催化材料。

表 1 高钛型高炉渣的主要成分
Table 1 Main compositions 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 光催化材料降解测试方法

试验采用光催化材料水溶液体系降解测试方法(GB/T 23762—2009)^[11]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 1.2 节制备的光催化剂 0.26 g,在磁力搅拌下使其充分混合并保持流动,暗反应 15 min,使混合液达到吸附—解吸平衡,然后在 500 W 紫外灯照射下(波长 365.0 nm),反应 120 min,取 10 mL 溶液,经 3 000 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

在 Co-Ti 质量掺杂比为 0.03,煅烧时间为 2 h 的条件下,选取煅烧温度 400、600、800 ℃ 下制备的高炉渣光催化剂及未掺杂高炉渣进行 XRD 表征。由图 1 可知,高炉渣及高炉渣光催化剂中二氧化钛主要以钙钛矿的形式存在,由于 Co 的掺杂含量较低,没有出现钴氧化物的衍射峰。当煅烧温度为 800 ℃ 时,钙钛矿的峰强明显减弱,说明此时该物相减少,原因可能是温度升高,二氧化钛由锐钛型转为金红石型。因此,高炉渣光催化剂制备煅烧温度应低于 800 ℃。

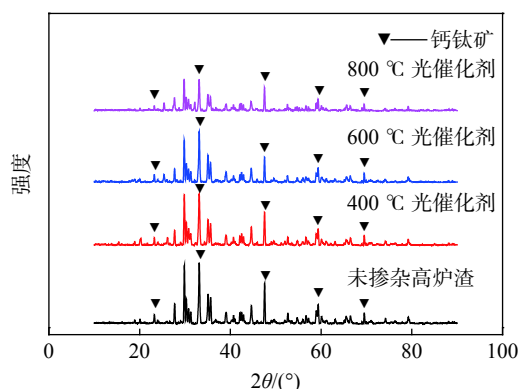


图 1 高炉渣及光催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of blast furnace slag and the photocatalysts

2.2 煅烧温度对高炉渣光催化效果的影响

在 Co-Ti 质量掺杂比为 0.03, 煅烧时间为 2 h 的条件下, 考察在不同煅烧温度下制备的钴掺杂高炉渣光催化剂紫外光光催化降解亚甲基蓝的效果 (见图 2)。由图 2 可知, 随着煅烧温度的升高, 降解率呈 M 型趋势变化, 当煅烧温度为 600 °C 时, 光催化降解率最高, 达到 89.0%, 而 600 ~ 750 °C 都呈下降趋势, 在 800 °C 时有回升, 800 ~ 1 000 °C 时, 又呈下降趋势。当温度为 650 °C 时, 与 600 °C 相比催化降解率降低约 15%; 当温度升至 750 °C 时, 催化降解率降低至约 50%, 催化性能大大降低。

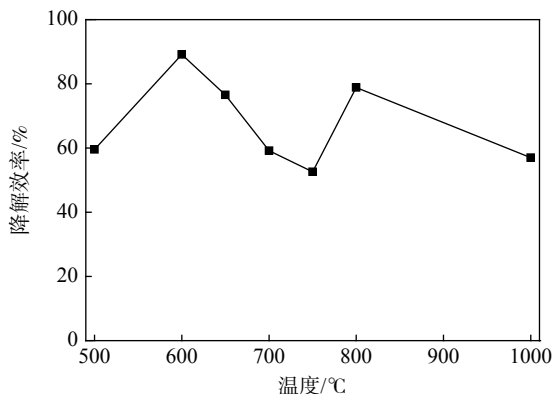


图 2 煅烧温度对光催化剂降解效率的影响

Fig. 2 Effect of calcination temperature on degradation efficiency of the photocatalyst

李琪等^[12]研究发现, 氮元素可以提高光催化剂的分散性, 使得 TiO_2 的比表面积增大, 从而促进光催化剂的光催化活性。因煅烧温度越高, 高炉渣中的 N 元素含量越低, 从而使高炉渣催化剂的光催化活性降低。当温度达到一定水平时, 光催化效果受 N 元素影响将明显减少。这主要是由于以下三个方面的原因: ① TiO_2 晶型的改变与温度有关。锐钛

型 TiO_2 转化为金红石型 TiO_2 的温度是 610 ~ 915 °C, 锐钛型 TiO_2 完全转变为金红石型 TiO_2 , 煅烧温度须高于 1 000 °C^[13]; 且锐钛矿型 TiO_2 比金红石型 TiO_2 具有更高的光催化活性^[14]。温度的升高使得锐钛型 TiO_2 组分减少, 金红石型 TiO_2 组分增多, 导致催化剂光催化活性降低。②因为晶粒尺寸的增大, 当温度增大到 750 °C, 发生晶粒之间的烧结, 导致晶粒尺寸增大, 光催化剂的有效表面积减少。③因为高炉渣中其他元素的影响, 高温下的载体表面的其他金属离子跑到 TiO_2 晶型当中, 而这些离子会对光生电子空穴的分离产生消极作用^[15]。因此, 在试验过程中煅烧温度不应太高, 600 °C 为最优。

2.3 Co 掺杂量对高炉渣光催化效果的影响

在煅烧时间为 2 h, 煅烧温度为 600 °C 的条件下, 考察在不同 Co-Ti 质量掺杂比 ($w(\text{Co}) : w(\text{Ti})$) 下制备的 Co-高炉渣光催化剂紫外光催化降解亚甲基蓝的效果 (见图 3)。

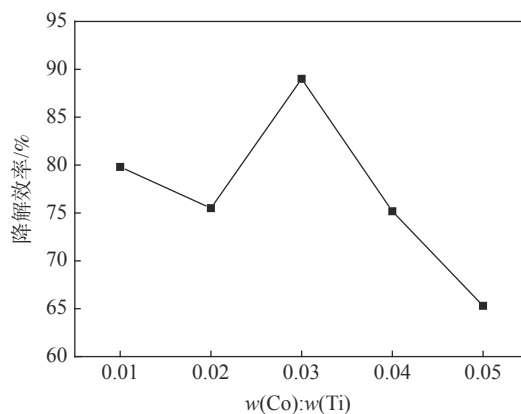


图 3 掺杂比对光催化剂降解效率的影响

Fig. 3 Influence of doping ratio on degradation efficiency of photocatalyst

由试验可知, 未掺杂的高钛型高炉渣的光催化活性为 56.6%。由图 3 可知, 当 Co-Ti 质量掺杂比为 0.01 时, 亚甲基蓝降解效率达到 80% 左右, 比质量掺杂比为 0.02 时高出了约 5%; 这是因为导带的形成能随着 Co 掺杂量的增加而增加, 并且当 Co 掺杂量增加时, 大量的光电子被束缚并且不能穿过禁带跑向价带以下, 因此对紫外线的响应变弱^[16]。质量掺杂比为 0.03 时, 降解效率达最高为 89.0%, 但当其大于 0.03 时, 光催化降解率呈下降趋势。这是因为, 随着 Co 的添加而生成的空位能量升高, 一方面这些空位形成低能态价态很容易造成光生电子复合, 另一方面, 这些空位形成能低, 在这种情况下, 电子-空穴重组变得容易。掺杂的 Co 降低光生电子的

分离能并实现了大量的紫外光吸收,但是由于电子-空穴对在空位上的复合却导致量子产率低下。因此,光催化剂的催化活性与 Co 掺杂量不存在正比相关性,Co 最佳的掺杂量 Co-Ti 质量掺杂比为 0.03。

2.4 煅烧时间对高炉渣光催化效果的影响

在煅烧温度为 600 ℃, Co-Ti 质量掺杂比为 0.03 的条件下,考察在不同煅烧时间下制备的 Co-高炉渣光催化剂紫外光催化降解亚甲基蓝的效果。

由图 4 可知,随着煅烧时间的增加,催化剂的光催化降解效率是先升高后降低的过程,煅烧时间为 2 h 时,降解效率达到最高。适宜的煅烧时间,Co 有足够时间掺杂到 TiO₂ 晶体结构中,晶格被拉伸变形,空位拉伸增多,使光电载流子和空位复合率有所下降,大量的载流子因不能与空位复合而得到充分利用。同时,长时间保温煅烧,促使晶粒继续长大,晶粒过于粗大使得光催化剂的有效表面积大大降低。因此煅烧适当时间,将晶粒尺寸控制在一定范围,才使得光催化效率尽可能提高。综上考虑,最佳煅烧时间为 2 h。

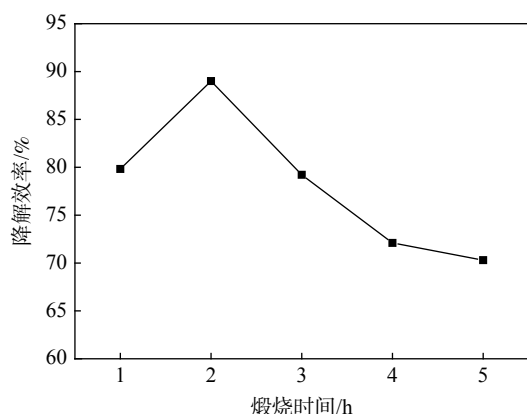


图 4 煅烧时间对光催化剂降解效率的影响

Fig. 4 Effect of calcination time on degradation efficiency of photocatalyst

2.5 正交试验分析

为了进一步确定光催化剂制备条件对降解效率的影响及最优的制备方案,选取煅烧温度、煅烧时间和 Co 掺杂量($w(\text{Co}) : w(\text{Ti})$)为因素,每个因素选

取三个水平,选用 L₉ 表,进行了正交试验,试验结果及分析见表 2。由表 2 可知,三个因素对降解效率的影响依次是:煅烧温度>Co 掺杂量>煅烧时间;试验的最优方案是 B₁A₂C₂,即煅烧温度 600 ℃, $w(\text{Co}) : w(\text{Ti})$ 为 0.03,煅烧时间 2 h。空列的极差小,考虑为试验误差。

表 2 正交试验结果与分析
Table 2 Results and analysis of orthogonal tests

试验号	A $w(\text{Co}) : w(\text{Ti})$	B煅烧温度/℃	空列	C煅烧时间/h	降解效率/%
1	1(0.02)	1(600)	1	1(1)	75.26
2	1(0.02)	2(700)	2	2(2)	70.53
3	1(0.02)	3(800)	3	3(3)	65.21
4	2(0.03)	1(600)	2	3(3)	79.22
5	2(0.03)	2(700)	3	1(1)	70.22
6	2(0.03)	3(800)	1	2(2)	79.20
7	3(0.04)	1(600)	3	2(2)	75.18
8	3(0.04)	2(700)	1	3(3)	60.28
9	3(0.04)	3(800)	2	1(1)	70.25
k_1	70.33	76.55	71.58	71.91	
k_2	76.21	67.01	73.33	74.97	
k_3	68.57	71.55	70.20	68.24	
极差R	7.64	9.54	3.13	6.73	
因素主→次				BAC	
最优方案				B ₁ A ₂ C ₂	

3 结论

1)采用液相法掺杂 Co 制备高钛型高炉渣光催化剂,可大大增强其光催化活性,光催化降解效率最高可达 89.0%,比未掺杂之前提高了 32.4%。

2)制备 Co 掺杂高钛型高炉渣光催化剂的最佳工艺条件是:煅烧温度 600 ℃, $w(\text{Co}) : w(\text{Ti})=0.03$,煅烧时间 2 h;其中煅烧温度影响最大,其次是 Co 掺杂量,煅烧时间影响最小。

参考文献

- [1] Huo Hongying, Liu Guoqin, Zou Min, *et al.* Discussion for comprehensive utilization of Pangang high titanium blast furnace slag[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(S1): 134–137.
(霍红英, 刘国钦, 邹敏, 等. 攀钢高钛型高炉渣综合利用探讨[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(S1): 134–137.)
- [2] Lin Chan. Preparation, Modification of TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic performance study[D]. Qingdao: Ocean

- University of China, 2014.
(林婵. TiO₂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.)
- [3] Shi Lili. Experimental study on physical chemistry characteristics of titanium-bearing blast furnace slag[D]. Guiyang: Guizhou University, 2009.
(施丽丽. 含钛高炉渣物理化学特性的实验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2009.)
- [4] Yang Li, Yi Yue, Que Zaiqing, *et al.* Preparation and visible-light photocatalytic property of nanostructured Fe-doped TiO₂ from titanium containing electric furnace molten slag[J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2013, 20(10): 1012–1020.
- [5] Guo Yu, Jin Yujia, Wu Hongmei, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of supported TiO₂ photocatalytic material[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, (6): 1677–1681.
(郭宇, 金玉家, 吴红梅, 等. 负载型二氧化钛光催化材料的制备及其光催化性能研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, (6): 1677–1681.)
- [6] Yang He, Xue Xiangxin, Zuo Liang, *et al.* Photocatalytic degradation of blue with blast furnace slag containing titania[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2004, (3): 265–268.
(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.)
- [7] Ma Xingguan, Ma Zhixiao, Yang He, *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.
(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.)
- [8] Wang Hui, Xue Xiangxin, Yang He, *et al.* Study of preparation of V⁵⁺ doped titanium-bearing blast furnace slag and its antibacterial capability[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2009, 30(4): 6–10.
(王辉, 薛向欣, 杨合, 等. V⁵⁺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.)
- [9] Zhang Shiqiu, Wang Weiqing. Manganese nodified Ti-bearing blast furnace slag type photocatalyst degrade Cr⁶⁺ in waste water[J]. *Metal Mine*, 2017, (5): 181–184.
(张士秋, 王维清. 锰改性含钛高炉渣光催化剂降解废水中的Cr⁶⁺[J]. *金属矿山*, 2017, (5): 181–184.)
- [10] Zhou Mi, Yang He, Piao Erjun, *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.
(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.)
- [11] 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.
(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.)
- [12] Li Qi, Han Lijuan, Liu Gang, *et al.* Synthesis, characterization and degradation performance of V-N-TiO₂ nanoparticle photocatalysts[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 15(6): 1073–1080.
(李琪, 韩立娟, 刘刚, 等. 钒-氮共掺杂TiO₂的合成、表征及光催化性能[J]. *环境化学*, 2013, 15(6): 1073–1080.)
- [13] Fu Chunlin, Wei Xiwen. Recent advances in the crystalline phase transition of titania[J]. *Materials Review*, 1999, (3): 3–5.
(符春林, 魏锡文. 二氧化钛晶型转变研究进展[J]. *材料导报*, 1999, (3): 3–5.)
- [14] Wei Yu. Study on preparation, photocatalytic properties and formation mechanism of TiO₂[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
(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.)
- [15] Huihong Lü, Ning Li, Xingrong Wu, *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.
- [16] XiangJun Gong, Feng Jia, Rong Liu, *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.