

## 高炉渣基光催化材料在废水处理领域的研究进展

李明阳<sup>1,2</sup>, 张 晨<sup>1</sup>, 梁 锐<sup>1</sup>, 龙红明<sup>1,2</sup>, 高翔鹏<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032;

2. 安徽工业大学, 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243032)

**摘 要:** 高炉渣作为钢铁行业的一类大宗固废, 其高附加值利用一直是相关行业的研究重点, 对钢铁行业的绿色发展具有重要意义。以高炉渣为研究对象, 综述了近 5 年来其作为光催化材料用于污水处理领域的研究进展。介绍了高炉渣的基本情况, 包括其形成组成、作光催化材料的可行性、国内外综合利用现状和综合利用中存在的问题; 简要阐明光催化技术的发展现状, 内容涉及其作用机理、性能改善方式和发展趋势; 说明高炉渣作光催化材料净化废水的研究进展, 并就现有文献对其光催化效率影响因素和提高方式进行了讨论; 最后对高炉渣基光催化材料的处理方式和应用方式进行了归纳总结, 并对其持续性的资源化利用进行了展望。

**关键词:** 高炉渣; 高钛渣; 光催化; 降解; 污染物

中图分类号: X751 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0270-13

网络出版时间: 2022-12-05



## Research Progress of Blast Furnace Slag Based Photocatalytic Materials in Wastewater Treatment

LI Mingyang<sup>1,2</sup>, ZHANG Chen<sup>1</sup>, LIANG Rui<sup>1</sup>, LONG Hongming<sup>1,2</sup>, GAO Xiangpeng<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, Anhui, China)

**Abstract:** Blast furnace slag is a type of bulk solid waste generated by the iron and steel industry. The high value-added utilization of blast furnace slag has been the focus of research in the relevant industries, which is of great significance to the green development of the steel industry. This work focuses on blast furnace slag and reviews the progress of its use as a photocatalytic material for wastewater treatment in the last five years. Firstly, we introduce the basic information of blast furnace slag, such as the formation and mineral composition of blast furnace slag, the feasibility of using it as a photocatalytic material, the current situation of comprehensive utilization at home and abroad, and the problems in comprehensive utilization. Secondly, the current status of photocatalytic technology is briefly explained, covering its mechanism of action, performance improvement methods and development trends. Then, the progress of research on blast furnace slag as a photocatalytic material for wastewater purification is described. The existing literature on the factors affecting its photocatalytic efficiency and ways to improve it are discussed. Finally, the treatment and application of blast furnace slag-based photocatalytic materials are summarized, and its sustainable resource utilization is also prospected.

**Keywords:** blast furnace slag; high titanium slag; photocatalytic; degradation; pollutants

据统计, 中国于 2020 年产生工业固废共 37.87 亿 t, 其中冶金渣占比 18.19%, 为 6.89 亿 t, 成为仅次于尾矿和煤矸石的大宗工业固废<sup>[1]</sup>。冶金渣主

要包含高炉渣、钢渣、含铁尘泥、铁合金渣等废物, 主要用于建筑建设、道路施工、土壤改良、陶瓷改性、海域环境修复、环境净化等领域<sup>[2]</sup>, 还可用于

收稿日期: 2022-08-07。 修订日期: 2022-09-02。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904004)。

第一作者: 李明阳(1985—), 男, 博士, 副教授

Received date: 2022-08-07. Revised date: 2022-09-02.

First author: LI Mingyang (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: my.l@outlook.com

制备矿渣水泥、无机肥料、矿渣棉、微晶玻璃、光催化剂和抗菌材料等。由于受技术条件、经济价值和市场需求量等方面的综合因素制约, 中国的高炉渣多用于制备低值的矿渣水泥<sup>[3]</sup>。攀钢的高钛渣虽然已形成了相关产业链, 但仍存在利用率不足、工艺成本高和经济效益不理想等问题, 其“高温碳化-低温氯化”工艺面临着能源消耗大、成本高和利用率低等问题, 无法适应产业规模化利用<sup>[4]</sup>。因此, 高炉渣的高附加值利用仍需广泛而深入的研究。

光催化技术是一种环境友好、可持续发展、节能环保的技术。在水处理领域, 该技术可应用于净化低生物降解性、高复杂性、高浓度污染物的废水<sup>[5]</sup>。本文综述了近 5 年来高炉渣用于光催化材料制备及其在废水处理领域的研究进展, 对此类催化剂的制备和处理方式进行了归纳和总结, 并对高炉渣基光催化剂的应用前景进行了展望。

## 1 高炉渣概要

### 1.1 高炉渣的形成和组成

高炉渣是高炉炼铁过程中产生的以硅酸盐和铝酸盐为主的熔渣。这些熔渣经过水淬法、半急冷法和热泼法等方式处理后, 形成具有不同性质的成品渣。高炉渣的主要化学成分为 Si、Ca、Mg、Al、Mn 的氧化物, 约占高炉渣总质量的 95%, 一般还含有部分硫化物, 如 MnS、FeS 和 CaS 等, 特殊渣中还含有 TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等成分。高炉渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 主要来自矿石中的脉石, 而助熔剂则是 MgO 与 CaO 的主要来源。由于炼铁原料组成和冶炼生铁种类的不同, 高炉渣的化学成分和矿物组分的波动和变化较大。

含钛高炉渣是高炉冶炼钒钛磁铁矿产生的副产品, 根据其中 TiO<sub>2</sub> 质量分数高低可分为 3 种: 高钛型含钛高炉渣(TiO<sub>2</sub> 质量分数大于 15%)、中钛型含钛高炉渣(TiO<sub>2</sub> 质量分数为 10%~15%)和低钛型含钛高炉渣(TiO<sub>2</sub> 质量分数小于 10%), 分别产生于攀钢、马钢和承钢三大公司<sup>[6]</sup>。以攀钢高钛渣为例, 其主要化学组成与普通高炉渣基本相同, 但由于含有 0.20%~0.25% 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 21%~23% 的 TiO<sub>2</sub>, 导致其矿物组成也呈现较大差异, 主要矿物相为钙钛矿、透辉石、尖晶石和巴依石等; Ti 主要赋存于钙钛矿、Ti(C, N)和透辉石 3 种矿物相中, Si 则主要赋存于透辉石矿物相中。

### 1.2 含钛高炉渣作光催化材料的可行性

含钛高炉渣中含有的 Fe、Mg、Al 等金属离子

和 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等化合物能够有效地提高光催化材料的催化性能。所含的金属离子, 能够形成晶格缺陷而抑制光生电子和空穴的复合, 提高了其催化活性。同时, 还能拓宽光催化剂吸收波长范围至可见光区域(380~800 nm), 提高其太阳光利用率, 实现降低能耗, 节约成本。另外, 含钛高炉渣作为大宗固废价格低廉, 用于制备光催化材料净化废水, 不仅能够以废治废, 解决固废堆存和水污染问题, 还能充分利用二次资源, 为光催化技术的工业化进程提供有效途径。

### 1.3 国内外含钛高炉渣的综合利用

美国、日本、德国及欧洲部分国家已实现了高钛渣的 100%利用。国外高炉炼铁所用的铁矿石一般含有不超过 3%~4% 的 TiO<sub>2</sub>, 冶炼后产生的高炉渣中 TiO<sub>2</sub> 质量分数也相应偏低, 通常为低于 10% 的低钛渣。并且西欧和日本等国家和地区通过研究含钛高炉渣的水泥性能发现, 只有当含钛高炉渣中 TiO<sub>2</sub> 质量分数高于 10% 时, 制备的水泥的强度才会表现出明显的改变, 且水泥强度与 TiO<sub>2</sub> 质量分数呈负相关关系。因此, 国外的高炉渣一般由水泥、混凝土骨料、土建材料和道路路基等方面的消耗, 即可全部得到回收利用, 没有资源综合利用的压力。

与国外高炉渣不同, 中国的高炉渣种类复杂, 除了普通高炉渣和低钛高炉渣外, 还含有大量的高钛型高炉渣。这些高钛渣中 TiO<sub>2</sub> 质量分数可达到 23%~26%, 难以用作水泥原料, 而且含钛矿物相在炉渣中呈弥散分布状, 其平均晶粒约为 10 μm, 采用选矿手段很难将其分离<sup>[7]</sup>。针对含钛高炉渣的资源化综合利用问题, 中国已开展了长达几十年的研究和探索, 就目前的成果而言, 主要分为低值化整体利用和提钛利用, 如图 1 所示。

### 1.4 含钛高炉渣综合利用研究中存在的主要问题

目前, 中国的含钛高炉渣的实际利用中存在的处理量少、利用水平低、处理成本高等问题限制了其综合利用。一方面含钛高炉渣的处理量有限, 共生有用组分利用率低。中国在含钛高炉渣综合利用上做了大量的研究工作, 也取得了诸多成果, 但这些方法多停留在实验室水平上, 在工业上应用的规模还十分有限, 远不能适应攀钢年产近 300 万 t 炉渣的状况。含钛高炉渣可以用来分离提取其中的 Sc, 但 Sc 的用途很少, 也限制了含钛高炉渣的利用<sup>[8]</sup>。利用含钛高炉渣作水泥混合料未能回收利用渣中的 TiO<sub>2</sub>, 造成钛资源的浪费。长期以来攀钢含钛高炉渣钛资源的利用率还不足 3%<sup>[9]</sup>。

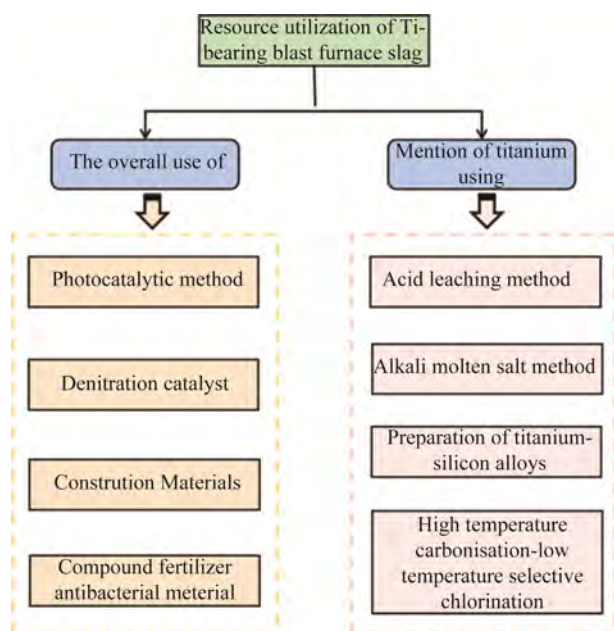


图1 含钛高炉渣资源化利用分类图

Fig. 1 Classification diagram of resource utilization of titanium-containing blast furnace slag

另一方面其综合利用水平低,工艺过程复杂,存在二次污染<sup>[10]</sup>。用含钛高炉渣制取  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  虽能回收利用渣中的钛等资源,但其工艺流程复杂,使用了大量的酸、氯气、碳和能源,且有新的废弃物产生。这一方面提高了生产成本,也造成了严重的环境污染,因此限制了这些工艺的应用。由于含钛高炉渣中  $\text{TiO}_2$  品位低,每吨钛白粉的生产成本相当于用高钛渣生产钛白粉成本的 2~3 倍,且产品的纯度不高,所以推广应用前景并不乐观<sup>[11]</sup>。

含钛高炉渣的处理成本高,产品附加值低。用含钛高炉渣制取  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  等工艺成本高,产品的经济竞争力较低,难以立项投产;用含钛高炉渣作水泥混合料是将含钛高炉渣作为工业废弃物进行的低等利用研究,不属于高附加值开发利用研究<sup>[12]</sup>。所以,寻求含钛高炉渣高附加值的利用途径仍然是今后研究的主要方向<sup>[13]</sup>。

## 2 光催化技术的发展

### 2.1 光催化机理

自从 1972 年 Fujishima 教授发现在  $\text{TiO}_2$  电极上,光照能促进水分解,针对  $\text{TiO}_2$  基材料光催化利用的研究迅速发展,并取得了一系列重大研究进展。而  $\text{TiO}_2$  基材料也因具有含量丰富且无毒、稳定、廉价和耐光腐蚀等特点,成为光催化领域中应用中最广泛的半导体材料。

$\text{TiO}_2$  禁带宽度约为 3.2 eV,导致单纯的  $\text{TiO}_2$  只

能在紫外线(UV)区域内吸收能量。当其吸收的光子能量大于  $\text{TiO}_2$  带隙能,低能价带(VB)上的电子将受到激发,跃迁至高能导带(CB),形成电子( $e^-$ ),同时在 VB 上生成带正电荷的空穴( $h^+$ ),从而产生了电子-空穴对(光生载流子)。 $\text{TiO}_2$  光催化剂应用于分解甲醛、染料、苯系有害物质,分解水产氢以及还原  $\text{CO}_2$ 。在空间电场作用下, CB 中的电子传递到催化剂表面,与吸附在表面的  $\text{O}_2$  发生还原反应,生成氧离子自由基  $\cdot\text{O}_2^-$ 。而 VB 中的空穴与表面吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  进行氧化反应,形成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。这些活性基团能有效降解有机污染物,将其氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等清洁产物<sup>[14-15]</sup>。光催化分解水,氧化反应涉及空穴与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{H}^+$  离子,还原反应涉及电子分解水及与  $\text{H}^+$  离子进一步反应还原生成  $\text{H}_2$ <sup>[16-17]</sup>。 $\text{CO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  光催化剂表面被还原为甲酸、甲醇、乙醇等化合物<sup>[18]</sup>。具体的光催化作用原理,如图 2 所示。

### 2.2 光催化性能改善方式

目前,光催化系统普遍面临着可见光利用率低、电荷复合速率快以及光生载流子迁移能力低等问题。为了提高光催化量子效率,研究人员对此进行了大量的探索,得出的改进策略可归纳为 3 个方面:光催化材料的纳米结构工程、其它成分的引入和多技术耦合<sup>[19-20]</sup>。

光催化材料的纳米结构工程即通过热处理等方式控制材料的晶体结构,制备出具有一定量子尺寸效应的纳米颗粒,通过降低光生电子-空穴的复合速率,提高材料的光催化性能<sup>[21]</sup>。其它成分的引入包括金属元素<sup>[22]</sup>和非金属元素掺杂<sup>[23]</sup>、异质结构造<sup>[24-25]</sup>、载体复合<sup>[26]</sup>等。这些改性方式通过增加材料的光吸收能力和目标污染物的吸收量、降低电荷复合速率、加快光生载流子的迁移速率的方式,有效提高  $\text{TiO}_2$  半导体光催化剂的活性。 $\text{TiO}_2$  上掺杂金属元素包括过渡金属( $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Co}$ )和稀有金属( $\text{Nd}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{La}$ )等,金属元素充当电子受体,可以抑制光生载流子的复合,也可以作为中间剂促进电子转移到导带上。掺杂非金属( $\text{S}$ 、 $\text{N}$  等)能提高半导体的光催化活性,并有效拓宽可见光吸收范围。结合双元素进行  $\text{TiO}_2$  的共掺杂能保证光催化活性从而加快界面反应速度。宽带隙和窄带隙半导体进行复合形成异质结,空穴和光生电子在半导体之间转移,降低电荷复合速率,半导体催化剂光吸收范围也从紫外光区扩展至可见光区。载体复合是利用溶胶-凝胶法、浸涂法、化学接枝法等负载方法,将玻璃、陶瓷材料、聚氨酯泡沫等载体与光催化剂复合,可

以克服  $\text{TiO}_2$  光催化剂应用时团聚流失的问题, 利用载体增加催化剂的接触面积能保证其光催化反应的效率和活性, 是固定化负载光催化的重要环节。多技术耦合是利用非接触外场(即热场、磁场、微波场和超声场)作外驱动源来促进有效的载流子分离<sup>[27]</sup>,

改善电荷输运, 在保持材料固有活性的同时, 显著提高光催化的综合催化性能; 此外, 还包括压电催化耦合光催化制备压电光催化材料, 通过极化电场作用, 有效调节载流子的产生、分离、传输和复合的过程。

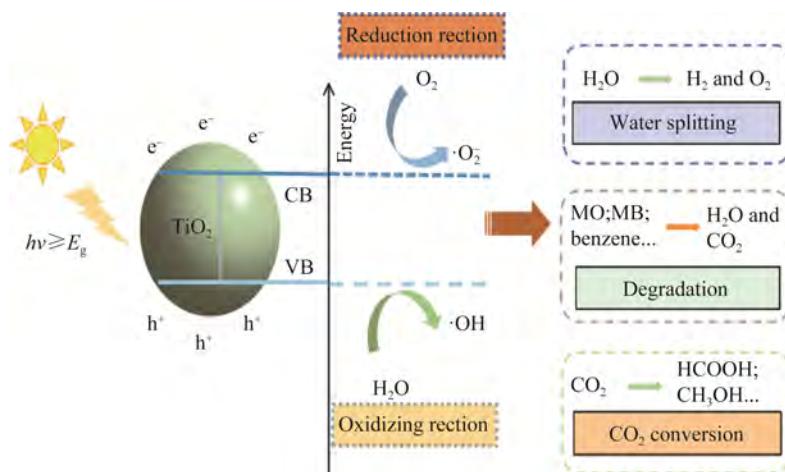


图 2 半导体光催化剂作用机理图

Fig. 2 Diagram of the action mechanism of semiconductor photocatalyst

### 3 高炉渣光催化材料应用研究现状

为了实现高炉渣资源利用的最大化, 研究者们根据其含钛量和矿相组成的不同, 探索出了不同的处理方式, 扩大了关于高炉渣光催化材料的多元化应用范围, 包括高炉渣制备光催化剂载体和光催化剂, 为高炉渣的高附加值应用提供了很好的参考。

#### 3.1 高炉渣制备光催化载体

**3.1.1 地质聚合物前驱体** 地质聚合物是由  $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  通过共氧原子连接而成, 呈现出稳定的三维网状无定型结构, 因其  $\text{CO}_2$  排放量低、硬化快、机械强度高、耐热性好和成本较低的特点而备受关注, 被认为是一种绿色凝胶材料<sup>[28]</sup>。地质聚合物用作光催化载体无需过滤即可实现简单固液分离, 具有更高的可回收性、可重复使用性和更可控的催化剂模式, 还能有效避免纳米粒子聚集, 拓宽光催化剂光响应的波长范围, 是近年来高炉渣综合利用的研究前沿和高附加值利用的新途径之一。特别是在大规模的实际应用中, 高炉渣地质聚合物光催化剂在制备上具有经济优势, 其可回收性提高了可持续利用性。

张力<sup>[29]</sup>以粒化高炉矿渣、 $\text{NaOH}$  和导电炭黑 (CCB) 为原料制备碱激发矿渣基导电复合胶凝材料 (ASCCC), 并将其作为载体合成了一种  $\text{CaWO}_4/\text{ASCCC}$  复合催化材料用以降解染料。表征

结果表明,  $\text{CaWO}_4$  负载能够在一定程度上调控 ASCCC 催化剂的孔结构, 而 CCB 掺入 ASCCC 能大幅提高其光降解性能, 且染料的降解率随着催化剂的电导率的升高而增大。继续采用响应面设计方法考察影响降解率的主要因素, 发现用量由大到小依次为: 催化剂用量、 $\text{CaWO}_4$  负载量、染料浓度。由于  $5\text{CaWO}_4/\text{ASCCC}$  的禁带宽度最小, 光催化活性最好, 在催化剂用量为 0.6 g、染料浓度为 40 mg/L 的紫外光照条件下, 可将染料完全降解。

Zhang 等<sup>[30]</sup>对粒化高炉渣进行碱活化处理, 制备成凝胶状材料, 并与偏钨酸铵反应, 首次合成了一种新型环保的  $\text{CaWO}_4/\text{CSH}$  (水化硅酸钙) 纳米复合材料。表征结果为,  $5\text{CaWO}_4/\text{CSH}$  的中孔体积百分率最高和对碱性紫 5BN 染料降解率最高, 分别为 94.17% 和 90.29%, 且光降解反应属于二级反应动力学, 表明出良好的吸附能力和光催化能力。进一步探究降解机制发现,  $\text{CaWO}_4$  和 CSH 网络之间形成耦合效应, 提高了生电子-空穴对的分离效率, 在紫外光照射下产生的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 将染料最终氧化成无害的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等无机物。

随后, Zhang 等<sup>[31]</sup>又采用石墨烯掺入、缩聚、离子交换和浸渍四步法合成了一种新型负载  $\text{ZnO}$  的石墨烯增强碱活化矿渣地质聚合物 ( $\text{ZnO}/\text{GASG}$ ) 纳米复合材料, 通过太阳能制氢和废水处理对  $\text{ZnO}/\text{GASG}$  的光催化性能进行了评价。在太

阳光照下, 15ZnO/GASG 复合材料的光催化活性最高, 碱性紫 5BN 染料废水降解率为 95.7%。研究发现, 石墨烯的掺入提高了 ZnO/GASG 光激发电子空穴对的分离效率, 而光生空穴和羟基自由基在碱性紫 5BN 染料的光催化降解中起主导作用。

Ji 等<sup>[32]</sup>采用一种简便的方法制备了一种新型可见光驱动的垃圾基负载型地质聚合物光催化剂。通过地质聚合, 成功地将 CdS 纳米粒子负载到地质聚合物薄片, 并确定了原料(CdS、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、饮用水处理残渣、粒化高炉矿渣)的最佳配比。结果表明, 负载质量分数为 4% 的 CdS 的废弃地质聚合物在水溶液中对有机染料的光催化性能最好, 且对地质聚合物基体结构没有显著影响。在光催化过程中, 地质聚合物薄片为 CdS 纳米颗粒提供了一种易于回收和重复使用的载体, 可有效分离光生电荷。在该样品中, 光生电子-空穴对的复合和 CdS 的光腐蚀被减少, 从而有效地提高了负载地质聚合物的可重用性。

**3.1.2 提硅利用** 高炉渣中 TiO<sub>2</sub> 的质量分数一般高于其它冶金渣, 是一种潜在的硅源。基于高炉渣的高产量和低资源化利用率, 研究者们通过提取高炉渣中的 Si 制备不同结构的复合光催化剂前体, 如具有高比表面积和高吸附能力的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒、有序介孔二氧化硅纳米材料和水合硅酸钙, 不仅开拓了高炉渣新的利用途径, 还降低了光催化剂的制备成本。

Dhmees 等<sup>[33]</sup>采用化学法从高炉渣中提取 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒(NPs), 从放射性硝酸盐废液中提取 CeO<sub>2</sub> NPs 后, 再利用沉淀法和煅烧法制备了 SiO<sub>2</sub>@CeO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒。在紫外光条件下, 通过对亚甲基蓝(MB)的光降解处理, 评价了 SiO<sub>2</sub>@CeO<sub>2</sub> 的光催化活性。结果显示, 550 °C 退火后的 SiO<sub>2</sub>@CeO<sub>2</sub> 拥有高比表面积、高孔容和小粒径, 并因此促成了其高吸附性, 再加上负载 CeO<sub>2</sub> 层优异的电子-空穴分离效率, 多方面协同作用使其具备了对 MB 高达 99.1% 的降解率。

Amdeha 等<sup>[34]</sup>以高炉矿渣(BFS)和硅酸钠(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)为原料合成了 MCM-41, 并以电弧炉烟尘(EAFD)中的锌为原料合成了 ZnO 和 ZnS。随后, 在 MCM-41 上超声化学负载 ZnO/ZnS, 制备成 ZnS-ZnO/MCM-41 纳米复合材料, 并测试其 Cr(IV) 光还原性能。实验结果表明, ZnS-ZnO/MCM-41 的光还原活性相比于 ZnO 和 ZnO/MCM-41 更佳, 在紫外光照射下, 180 min 内可以实现 94% 的 Cr(VI) 光还原率, 且光催化还原机制主要受·OH 的影响。

4 次循环使用后, 光还原率略有下降为 84.7%, 表明该催化剂具有一定的光稳定性。

Shi 等<sup>[35]</sup>将高炉矿渣作为成本低廉和来源丰富的 SCS(矿渣硅酸钙)前驱体, 新合成了 TiO<sub>2</sub>/SCS 复合光催化材料, 并对其结构性能进行了表征。通过降解常见的有机污染物亚甲基蓝(MB)、甲基紫(MV)和甲基橙(MO), 来比较 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/SCS 和 TiO<sub>2</sub>/PCS (PCS:纯硅酸钙)的吸附性能和光催化性能。结果显示, SCS 中弱结合的 Ca<sup>2+</sup>和其他金属离子进入到了溶液后, 形成了呈电负性的硅酸盐网络, 能有效吸附阳离子分子(MB、MV), 而对阴离子分子(MO)的吸附能力较弱。此外, SCS 更高的表面积促使 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒在 SCS 载体上具有良好的分散性, 有效减少颗粒聚集, 进而增强了 TiO<sub>2</sub> 的光子吸收能力。紫外光条件下, TiO<sub>2-60</sub>/SCS(TiO<sub>2</sub> 质量分数为 60 %)光催化活性最高, 其吸附率和去除率分别高出纯 TiO<sub>2</sub> 1.3%和 11.1%, 可将有机分子最终矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。TiO<sub>2-60</sub>/SCS 对 MB 的降解速率最大, 高达 96.2%, 降解过程遵循准一级速率定律, 且在 4 次循环实验后仍能保持约 95% 的高降解效率, 表现为性能良好的 TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂。

**3.1.3 整体利用** 高炉渣除了以地质聚合物和提硅的方式应用于光催化材料的制备外, 还可以通过改变本体结构进行改性, 以增强高炉渣的催化剂负载能力, 促进复合光催化材料的光响应能力的提高, 如制备矿渣棉和高炉渣纤维等。刘志刚等<sup>[36]</sup>采用高炉渣纤维(BFSF)为载体, 氟碳清漆(FEVE)为黏结剂, TiO<sub>2</sub> 为光催化剂, 通过浸渍涂覆法制备 TiO<sub>2</sub>/FEVE/BFSF 复合材料, 并以其对 MB 的光降解率考察其光催化活性。研究结果显示, TiO<sub>2</sub> 均匀地分布在该复合材料表面。另外, 强黏结剂 FEVE 的加入能够使 BFSF 构成网络结构, 增加了 TiO<sub>2</sub> 的负载量。其表面含有的大量·OH, 还能和 TiO<sub>2</sub> 产生键合作用, 增强 TiO<sub>2</sub> 负载的牢固性, 保持了复合材料在实验过程中的完整性。因此, FEVE 的添加提高了复合材料的光催化活性。紫外光照 180 min, 复合材料对 MB 的降解率达到了 94.8%, 循环利用 4 次后, 降解率仍有 65%, 表现出可观的光催化性能。

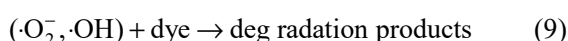
综上所述, 用于制备光催化剂载体的高炉渣均为普通高炉渣或低钛高炉渣, 多以制备地质聚合物和提硅的方式进行处理, 且通常作为光催化基底材料以提高光催化粒子的分散性和目标污染物吸附量, 进而有效分离光生载流子, 改善单纯光催化剂对光的利用率和污染物的去除能力, 提高光催化剂

的可回收性和重复使用性。

### 3.2 高炉渣制备光催化剂

**3.2.1 高炉渣提钛制备光催化剂** 含钛高炉渣中含有的钛元素是其具有光催化活性的主要原因。尤其是攀钢的含钛高炉渣,  $\text{TiO}_2$  质量分数可达 20%~26%。经过近半个世纪的研究, 虽然已逐渐形成完整的产业链, 但对钛的利用率不高, 亟需开展新技术的研发工作。

在选择性富集钙钛矿相方面, 含钛高炉渣中钛的矿相结构十分复杂, 主要赋存在钙钛矿中。因此, 通常采用选择性析出钙钛矿相来富集含钛高炉渣中的 Ti 组分。由于本征结构的  $\text{CaTiO}_3$  一般活性不高, 通过掺杂过渡金属离子能够改善其在紫外-可见光下的光响应能力<sup>[37]</sup>。 $\text{CaTiO}_3$  的主要活性物质为  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ , 相关反应表示如式(1)~式(9)<sup>[38-40]</sup>。



张静等<sup>[41]</sup>通过对高炉渣酸浸和碱浸获得富钙钛矿型高炉矿渣(PS)。对比仅经过酸浸的高炉矿渣(OS), 发现 PS 的光响应效果要胜于 OS。一方面是因为 PS 的表面积要更大, 能够吸附更多的污染物; 另一方面是因为钙钛矿相增多, 且其中所含的 Fe 和 Mg 致使 PS 的晶格畸变, 从而诱导产生了更多缺陷, 有效抑制了光生电子-空穴的复合。研究表明, 最佳实验条件下(PS 投加量 0.5 g/L、MO 浓度 10 mg/L、pH=3, 紫外-可见光照时间 5 h)的光催化降解率可达 97.06%, 且 PS 循环使用 3 次后, 其光催化性能仅降低了 6.31%, 说明 PS 具备一定的光催化降解有机污染物能力。

王琨等<sup>[42]</sup>通过选择性析晶( $\text{CaTiO}_3$  优势析出)-碱激发的方法, 制备出  $\text{CaTiO}_3$ -多孔地质聚合物的复合材料。试验结果表明, 析晶温度 1400℃、保温 1 h 能够促进  $\text{CaTiO}_3$  的优势析出, 而剩余氧化物以玻璃相形式存在。制备出的  $\text{CaTiO}_3$ -多孔地质聚合物材料同时具备了  $\text{CaTiO}_3$  高光催化活性与多孔地质聚合物比表面积大的优点, 对亚甲基蓝具有优异

的吸附效果, 最大吸附量可达 60.4 mg/g, 3 h 光降解条件下对亚甲基蓝的去除率可达 94.5%, 在治理有机污染领域有良好的应用前景。

在含钛高炉渣提钛方面, 目前国内的提钛工艺流程可分为湿法提钛和火法提钛(图 3), 前者在设备和生产成本、能源消耗量、有价金属综合利用率等方面略有优势, 但耗酸量、设备腐蚀速率、废液和废渣处理等难题始终制约着湿法提钛的工业化发展。

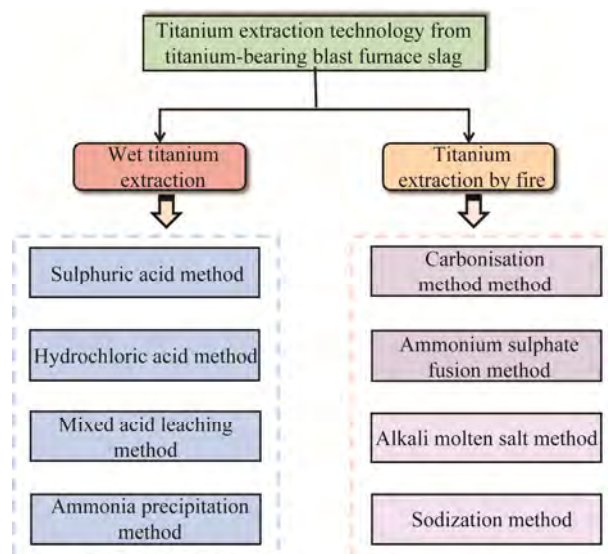


图 3 含钛高炉渣提钛技术分类图<sup>[43]</sup>

Fig. 3 Classification diagram of titanium extraction technology from titanium-containing blast furnace slag<sup>[43]</sup>

Zhou 等<sup>[44]</sup>以含钛高炉矿渣(Ti-BFS)为原料, 在 Ti-BFS 的 HCl 浸出中加入不同量的 HF, 生成  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  质量比从 1.1 到 3.7 不等的  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  复合材料。所合成复合材料对罗丹明 B(RhB)表现出不同的光降解能力, 当  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  的质量比为 1.1~1.2 时, 可去除 95% 的 RhB。正电性的染料在负电性的二氧化硅表面吸附, 同时在有效二氧化钛表面光降解, 进而有效去除 RhB。

Zhou 等<sup>[45]</sup>以含钛高炉矿渣(Ti-BFS)为原料, 采用酸解-碱沉淀法结合热解法制备了煅烧  $\text{TiO}_2$  负载层状双氢氧化物( $\text{TiO}_2\text{-CLDHS}$ )。在研究过程中, 以 Ti-BFS 为原料制备了 3 种负载  $\text{TiO}_2$  的 LDH, 并通过热解策略进一步用于  $\text{TiO}_2\text{-CLDHS}$  的制备, 并探究了  $\text{TiO}_2\text{-CLDHS}$  对砷的吸附和光催化效率。研究表明: CLDHS 对天然地下水中 As(III)和共存腐殖酸均有较大的吸附能力, 且吸附主要以表面络合作用、离子交换作用和插层作用完成, 另外在 UV

催化条件下, OH 在  $\text{TiO}_2\text{-CLDHs}$  氧化 As(III) 中起关键作用。

Song 等<sup>[46]</sup>提出了一种热处理-沉淀的方法, 通过形成含 Ti 的 MgAl 层状双氢氧化物(TMA-LDH)来回收含钛高炉渣。得到的产物表现出明显不同于原始 MA-LDH 的可见光响应, 这是由原始炉渣中的 Fe 掺杂引起的。它的介孔纳米结构也为质量和载流子传输提供了更多的微通道。结果表明, Ti 掺入对四环素(TC)的降解表现出良好的光催化活性, 60 min 的去除率可达 88%, 降解效率约为 Ti-BFS 的 2.9 倍, 比 MA-LDH 提高 44%。这也表明 Ti 的加入具有协同促进作用。机理研究表明, Ti 的加入调节了原始 LDH 的电子结构, 使其具有更多的活性位点, 并有利于自由基的形成, 从而提高了光催化氧化能力。

Song 等<sup>[47]</sup>以 Ti-BFS 为原料, 制备了一种新型

高效的类水滑石光催化材料(CeTL), 并将其应用于抗生素的可见光催化降解。结果表明, 光照 90 min 后, 优化后的 CeTL 对 TC 的降解率达 92.8%。相对分子质量为  $1.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^3$  g/mol 的可溶性有机物对降解速率的抑制作用最大。Ce 的引入促进了纳米孔结构的形成, 增加了比表面积( $302.58 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 有效地促进了晶格中表面活性氧和氧空位的发展, 从而降低了光电子的激发能, 扩大了光谱响应范围。此外, Ce 作为光电子转移的介质, 成功地分离了导带(CB)中的还原光电子和价带(VB)中的氧化空穴, 分别与  $\text{O}_2$  和  $\text{OH}^-$  生成  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$ 。这些活性物质攻击吸附在 CeTL 表面的 TC 分子, 将其降解为小分子, 提高了 CeTL 的抗菌活性, 如图 4 所示。良好的吸附能力和增强的 CeTL 协同可见光催化作用, 实现了对 TC 的有效去除。

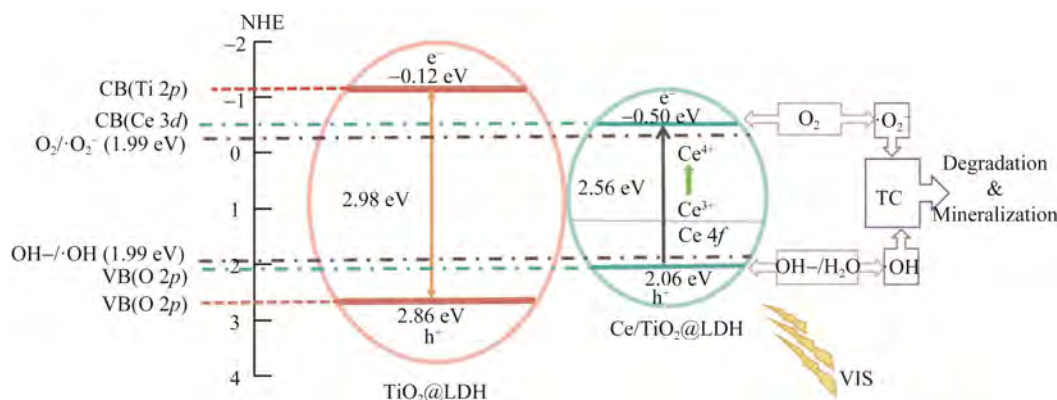


图4 CeTL 光催化降解 TC 的反应机理

Fig. 4 Diagram of reaction mechanism of CeTL photocatalytic degradation of TC

3.2.2 元素掺杂高炉渣制备光催化剂 金属或非金属离子掺杂  $\text{TiO}_2$  是开发新型  $\text{TiO}_2$  基光催化剂的常用方式之一, 通过减少光生电子-空穴复合和扩展光吸收区域来提高  $\text{TiO}_2$  的催化特性<sup>[48]</sup>。纯  $\text{TiO}_2$ 、掺杂金属和非金属的  $\text{TiO}_2$  光催化机理如图 5 所示<sup>[49]</sup>。由于掺杂元素在主体晶格中的位置不同, 不同的掺杂元素对电子或空穴的作用效果也随之存在差异。而掺杂元素的配位环境不仅受掺杂元素的性质(如离子半径和浓度)的影响, 还受合成方法的影响<sup>[50]</sup>。

#### 1) 金属掺杂

在  $\text{TiO}_2$  中掺杂 V、Cr、Mn 和 Ni 等过渡金属元素, 能够增多目标污染物的吸附量和光生电子-空穴对数量, 从而提高可见光照射下的光催化活性<sup>[51]</sup>。过渡金属的电子与  $\text{TiO}_2$  的导带(CB)或价带(VB)之间发生电荷转移, 将会导致过渡金属掺杂导致光吸收区由紫外向可见光转移。

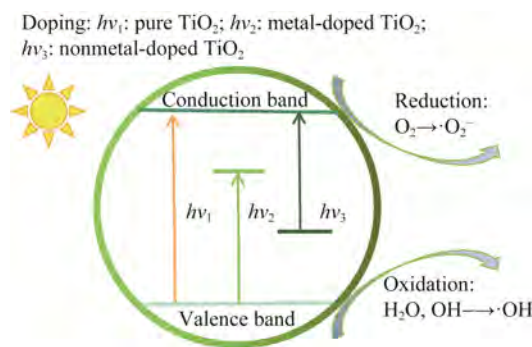


图5 纯  $\text{TiO}_2$ 、掺杂金属和非金属的  $\text{TiO}_2$  光催化机理

Fig. 5 Mechanism diagram of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis with pure  $\text{TiO}_2$ , doped metal and non-metal

张士秋<sup>[52]</sup>采用高温固相法, 以  $\text{MnO}_2$  为改性剂处理攀钢含钛高炉渣制备了改性的  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 并考察了催化剂用量、模拟废液 pH 值和光照时间等因素对其光催化降解  $\text{Cr}^{6+}$  的影响。实验结果显示,  $800^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 可使该光催化材料中出现对紫外光区

域有较好光响应的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 。将 0.40 g/L 光催化剂置于  $\text{pH}=1.62$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  浓度为 10mg/L 的模拟废水中, 光照处理 1 h 后, 对模拟废水中  $\text{Cr}^{6+}$  的降解率可达 89.17%。

霍红英等<sup>[53-54]</sup>以攀钢高钛型高炉渣为原料, 采用不同的制备手段, 分别进行钒、钴、镍的单元素掺杂及氮-钒的共掺杂, 考察了在紫外光下煅烧温度、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<sup>[55]</sup>, 如表 1 所示, 可以发现共掺杂的改性效果明显优于单元素掺杂, 能够大幅提高含钛高炉渣的光催化活性<sup>[56]</sup>。

### 2) 非金属掺杂

由于金属掺杂的光催化材料热稳定性差, 且存在载流子复合的可能性<sup>[57]</sup>, 非金属原子掺杂  $\text{TiO}_2$  近年来备受关注<sup>[58]</sup>。

周秀艳等<sup>[59]</sup>将硝酸铵掺入攀钢含钛高炉废渣中,

在 300 °C 煅烧 2 h, 改变了高炉渣的矿物成分或矿相结构, 获得氮掺杂含钛高炉渣催化剂(N-TBFS<sub>5.0-300</sub>)。通过研究 N-TBFS<sub>5.0-300</sub> 降解吸附  $\text{Cr(VI)}$  的影响因素发现, 由大到小分别为:  $\text{pH}$  值、反应时间、光催化剂用量、溶液  $\text{Cr(VI)}$  初始浓度。在室温和白炽灯照射下, 将 0.1 g 的 N-TBFS<sub>5.0-300</sub> 投入  $\text{pH}=1.5$ 、重铬酸钾溶液浓度为 20 mg/L 的模拟废水中进行 3 h 的反应处理, 对  $\text{Cr(VI)}$  降解吸附率高达 97.80%。

刘畅<sup>[60]</sup>以攀钢含钛高炉渣为原料, 制备了氮掺杂含钛高炉渣(N-TBBFS)光催化材料。通过对比实验发现, TBBFS<sub>5-300</sub> 对  $\text{Cr(VI)}$  的光催化还原的效果最佳。进一步研究反应条件对催化剂光催化性能的影响得出, 在  $\text{pH}=1.5$ 、紫外光照 6 h 条件下, N-TBFS<sub>5-300</sub> 可将模拟废水中的  $\text{Cr(VI)}$  全部光催化还原, 且随着搅拌速率的提高和  $\text{Cr(VI)}$  浓度的降低加快  $\text{Cr(VI)}$  的还原。

表 1 不同元素掺杂高钛渣降解 MB

Table 1 Degradation of MB by high titanium slag doped with different elements

| Doping element | Preparation method                         | Calcination temperature/°C | Doping content                                                     | Calcination time/h | Degradation rate/% | Increment rate/% |
|----------------|--------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| V              | Multivariate solid phase sintering method  | 800                        | $w(\text{V}):w(\text{Ti})=0.45$                                    | 2                  | 83.5               | 26.9             |
| Co             | Liquid phase doping and sintering          | 600                        | $w(\text{Co}):w(\text{Ti})=0.03$                                   | 2                  | 89.0               | 32.4             |
| Ni             | Liquid phase method and calcination method | 500                        | $w(\text{Ni}):w(\text{Ti})=0.02$                                   | 2                  | 80.0               | 26.0             |
| N、V            | Solid-state method                         | 300                        | $w(\text{N}):w(\text{Ti})=0.30$<br>$w(\text{V}):w(\text{Ti})=0.45$ | 2                  | 97.0               | 47.0             |

w is mass fraction.

### 3) 其它改性方式

除了以上介绍的提钛和掺杂 2 种方式外, 研究人员还通过引入磁场、吹制矿渣棉和冶金焙烧进行高炉渣的改性, 以期改善其光催化活性。

李强<sup>[61]</sup>研究了磁场对含钛高炉渣光催化性能的影响, 发现磁处理能够选择性的促进高炉渣中某些晶面的有序性, 改变钙钛矿和透辉石的微观结构, 降低高炉渣样品在短波区域的吸光能力。含钛高炉渣粉经过 800 °C 焙烧处理后, 在紫外光照下降解 MB 溶液, 当磁场强度为  $4.76 \times 10^6$  A/m 时, 光催化活性最好, 而当增加到  $9.52 \times 10^6$  A/m 时, 则会降低高炉渣的光催化能力。

刘荣等<sup>[62]</sup>选用由含钛高炉渣吹制而成的高钛渣基矿渣棉, 以甲醛溶液为反应物进行光催化降解实验, 探究高钛渣基矿渣棉对甲醛的光催化降解能力。结果表明, 高钛渣基矿渣棉纤维的物相中含有钙钛矿; 纤维平均直径为 0.93  $\mu\text{m}$ ; 高钛渣基矿渣棉纤维主要氧化物组成为碱性金属氧化物, 其中  $\text{TiO}_2$

的质量分数为 32.99%; 在 254 nm 的紫外光照射下能产生电子-空穴对, 说明纤维具有光催化性能; 高钛渣基矿渣棉中起催化作用的是钙钛矿。在室温条件下, 投加量为 1.0 g、反应时间为 10 min、紫外光强度为 2.5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  时对 400 mL 浓度为 8.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  甲醛溶液的光催化降解能力最好, 甲醛的总去除率为 23.61%, 光催化降解率为 8.96%, 占总去除率的 37.84%。

You 等<sup>[63]</sup>以高炉渣为原料, 通过在不同温度下进行粉末烧结制备出了具有光催化性能的 EBFS 陶瓷。在 1 000~1 150 °C 烧结的陶瓷中, 相的组成发生了巨大的变化, 但在 1 150~1 200 °C 条件下处理的样品中保持不变, 正好揭示了各相相对质量分数的变化。研究发现 RhB 的光催化催化降解速率强烈依赖于含铁透辉石的相对质量分数, 在 EBFS-1180 陶瓷中达到最大值。在这种陶瓷中, 含铁透辉石在  $\text{pH}=2$  的紫外光照射下可降解高达 77% 的 RhB, 24 h 后的酸腐蚀率仅为 0.03%, 表明 EBFS-1180 陶瓷具

有在酸性环境中降解污染物的能力。

Wang 等<sup>[64]</sup>通过紫外吸收和降解实验,研究了冶金转化后的高钛渣对废水中有机腐殖酸的降解能力。高钛渣经 1200 °C、120 min 的冶金转化,转化为具有尖晶石型结构和光催化性能的钛酸锰。当细粒钛酸锰的投加量为 1.5 g/L,腐殖酸浓度为 10 mg/L 时,钛酸锰对腐殖酸的降解率达到 48% 以上。此研究为高钛渣的环境修复提供了一种高附加值的处理方法。

高炉渣制备光催化剂的原料均为含钛高炉渣,一般以提钛和元素掺杂的处理方式进行光催化剂制备,也存在对引入外场、改变形态结构和焙烧处理等新处理方法的探索。提钛主要以富集钙钛矿相和提取钛元素为主,元素掺杂则多以过渡金属元素掺杂,对非金属掺杂和共掺杂的研究极少。就元素掺杂系列的光催化剂而言,其光降解效率受元素掺杂量和煅烧温度共同影响,随着煅烧温度的增加,催化剂的晶相组成保持不变,但颗粒烧结团聚,将导致活性位点一定程度的减少;另外,适量的掺杂可加强催化剂对光子的吸收能力,而过多的掺杂会占据部分活性位点,反而导致催化效率降低。

## 4 光催化效率的影响因素和提高方式

### 4.1 影响因素

高炉渣基光催化材料的催化活性受到多方面因素的影响,仅从催化反应角度来看,影响因素涉及催化材料性质和反应环境 2 个方面。

4.1.1 催化材料性质影响 就催化材料方面,需要考虑材料的吸附性、光降解性和可循环利用性,即与材料本身的比表面积、孔隙度和有效光催化成分含量等内容有关,由相对吸附量、光催化速率和可重复利用次数进行效果评估。吸附过程先于光催化过程发生,是目标污染物与有效光催化成分充分接触的基础,从污染物吸附和光生电子-空穴的复合率 2 方面作用于光催化过程,决定了光催化过程中物质传输的速度,并对后续的光催化氧化/还原污染物有明显的影

响。污染物的吸附主要受光催化材料的比表面积、孔隙率和表面性质及反应体系中无机盐离子和 pH 值等因素的影响。高比表面积有助于增加催化剂颗粒在载体上的分散度,有效减少粒子聚集,增强催化剂的光子吸收能力,而高孔隙度的材料具有更多的活性位点和传输通道,能够有效地抑制光生电子-空穴对的复合,并有助于光子和污染物进入活性位

点<sup>[65]</sup>,进而提高材料的光催化活性。如呈三维网状结构的地质聚合物和圆柱状六边形单维孔结构的 MCM-41 均具有高比表面积、可调孔隙、宽孔隙和一定的水热稳定性,是良好的表面吸附剂。

光催化材料的表面电荷性质同样影响着材料的吸附性能,会形成选择性吸附现象,导致光催化材料的处理效果不理想。如具有高比表面积的 SCS,是由弱键合金属离子释放到溶液中而形成的带有电负性的硅酸盐网络,能够高效吸附带正电的阳离子污染物 MB,却因静电排斥难以吸附带负电的 MO,导致 MO 的降解效率低。

4.1.2 反应环境影响 反应环境包括反应体系的温度、光照条件、反应时间、催化剂用量、污染物初始浓度、pH 值和无机盐离子等内容,且对于不同的光催化材料而言,受各个因素影响的程度也不一样。周秀艳等<sup>[59]</sup>研究 N-TBFS<sub>5.0-300</sub> 降解吸附 Cr(VI) 的效果,各实验因素影响顺序由大到小分别为: pH 值、反应时间、光催化剂用量、溶液 Cr(VI) 初始浓度。本文检索的论文范围内,反应温度多为室温,光源种类分为太阳光、紫外光和可见光 3 种,反应时间一般不超过 3 h。Li 等<sup>[27]</sup>制备的 CaTiO<sub>3</sub>-多孔地质聚合物吸附 MB 的过程为热力学自发过程,升高温度不利于吸附进行。而光源种类的不同则是考虑到不同组分有效光催化成分的光响应范围存在差异。反应时间、催化剂用量和污染物初始浓度也并非和光催化效率成完全正比关系,反而相互受限,存在饱和情况,但在适宜范围内,反应时间越长、催化剂用量越多、初始浓度越高,目标污染物去除效果越明显,即光催化效率越高。

反应体系中的 pH 值变化会改变光催化剂表面电荷的特征、聚集体的尺寸形成以及化合物的吸附行为<sup>[66]</sup>,分解或重构污染物,导致光诱导活性基团失活。实例如下:

1) 改变光催化剂: 在酸性条件下, ZnS-ZnO/MCM 光催化剂有利于 Cr(VI) 的还原反应<sup>[35]</sup>。此时, Cr 主要以 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 或 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的形式存在,氧化能力大于 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[67]</sup>。而在较高的 pH 值下,表面呈负电性,与负的铬酸盐离子之间存在静电斥力,难以吸附。此外, Cr (OH)<sub>3</sub> 在光催化剂表面的沉积还会减小催化剂与反应物的接触面积,降低光催化效率。

2) 分解或重构污染物: MO 作为一种有机弱酸,在不同的 pH 值下会发生部分解离或分子结构重排,随着 pH 值的升高,甲基橙会由醌式逐渐向偶氮式转变<sup>[68]</sup>。降解率随 pH 值的上升而下降,说明甲基

橙的醌式结构比偶氮式结构更易被活性自由基氧化至深度降解矿化,且在低 pH 值条件下会强化 PS 表面质子化,有利于光生电子向光催化剂表面转移,光生电子和空穴的复合被抑制,易于提高光催化剂的光催化性能<sup>[42]</sup>。

3) 光诱导活性基团失活: 在可见光区,随着 pH 值的增加,由于高 pH 值条件下产生的  $\text{OH}^-$  与  $\cdot\text{OH}$  发生反应,导致  $\cdot\text{OH}$ <sup>[69]</sup> 失活, CeTL 的光降解效率降低。实际处理的废水中成分复杂,其中的无机盐离子会对光催化的降解效率产生不确定的影响。利用 Ce/TiO<sub>2</sub>@LDH 降解 TC 时,添加  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  都会抑制 TC 的降解效率。 $\text{NH}_4^+$  易与光生电子结合,但随着  $\text{NH}_4^+$  的增加,抑制作用逐渐减弱,反而有利于  $\text{e}^-$  的捕获和  $\text{h}^+$  的生成,促进 TC 的降解。而  $\text{PO}_4^{3-}$  无论浓度高低都能抑制 TC 的降解。这与  $\text{PO}_4^{3-}$  光解形成的  $\cdot\text{OH}$  有关,它表现出很强的氧化降解 TC 的能力。可以看出,随着  $\text{PO}_4^{3-}$  的增加, $\text{PO}_4^{3-}$  和 TC 竞争 CeTL 表面的活性位点,且  $\text{PO}_4^{3-}$  的竞争强于 TC。因此, $\text{PO}_4^{3-}$  的参与抑制了 TC 在可见光下的光催化效率<sup>[32]</sup>。此外,如文献报道,其他阴离子( $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ )也表现出类似的抑制作用,其抑制作用由小到大分别为:  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ <sup>[70]</sup>。

## 4.2 改善方式

改善高炉渣基光催化材料的光催化活性,可从催化材料改性和反应条件优化 2 方面着手。催化材料方面,对于普通或低钛高炉渣而言,需要充分利用理化性质和成本上的优势,制备成高比表面积、高孔隙率、稳定性强和可循环利用的光催化剂载体,作为辅助材料来增大复合光催化材料的吸附能力,并降低光生电子和空穴的复合率,从而改善光催化剂的催化性能。

对于高钛渣来说,需要兼顾吸附和光催化双重性能。不仅要保证一定的吸附能力,还要具备良好的光响应能力。考虑到应用成本和利用率问题,最好采用高钛渣整体利用,通过改性或辅加非接触性外场的方式进行催化剂性能活化。至于反应条件方面,则需要基于对反应过程和参与变量的了解,进行大量试验探索并总结经验,可采用正交实验或响应面优化实验等方式选取最佳实验条件。

## 5 结论和展望

1) 中低钛高炉渣制备载体: 普通或低钛高炉渣价格低廉,可通过制备地质聚合物或富硅材料用于光催化载体,以增大光催化剂和目标污染物的接触

面积,提高光诱导载流子的传输速度,降低光生电子和空穴的复合率,进而改善光催化剂的催化活性。

2) 高钛渣的提钛及改性研究: 高钛渣提钛制备光催化剂存在成本高、污染大、其它有价元素未合理利用问题,提钛的综合利用率不理想。通过掺杂改性的高钛渣光催化性能显著提高。可掺杂的特殊组分包括导电物质、金属元素和非金属元素等,能够加速光生电子的传输,使光生电子-空穴对得到有效分离,从而提高催化速率。过渡金属掺杂成本高、热稳定性低,而非金属元素掺杂又会导致光催化材料在可见光下的量子效率远低于紫外光下。因此,共掺杂光催化剂具有良好的研究前景。

3) 高炉渣基光催化材料目前多用于试验染料废水的净化,降解效果显著,多可循环利用,是极具潜力的光催化材料。高炉渣用于废水处理的高附加值利用仍主要存在于实验室的理论应用层面,目前还无法实现工业化的大规模推广,所以仍需要不断完善现有的处理技术,探究高炉矿渣资源化利用的新途径,开发高炉矿渣高附加值的新产品,推动中国环境保护政策的实施和钢铁企业的可持续发展。

## 参考文献:

- [1] 刘宪敏. 我国工业固废综合利用现状及进展分析[J]. 资源节约与环保, 2021(2): 95-96.  
LIU Xianmin. Res Conser Environ Protect (in Chinese), 2021(2): 95-96.
- [2] 王吉凤, 付恒毅, 闫晓彤, 等. 钢渣综合利用研究现状[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6): 77-82.  
WANG Jifeng, FU Hengyi, YAN Xiaotong, et al. Chin Nonferr Metall (in Chinese), 2021, 50(6): 77-82.
- [3] 张俊, 严定鑑, 齐渊洪, 等. 钢铁冶炼渣的处理利用难点分析[J]. 钢铁, 2020, 55(1): 1-5.  
ZHANG Jun, YAN Dingliu, QI Yuanhong, et al. Iron Ste(in Chinese), 2020, 55(1): 1-5.
- [4] 霍红英, 李瑞萍. 高钛型高炉渣光催化材料研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(4): 36-41.  
HUO Hongying, LI Ruiping. Multipurpose Util Mineral Resour (in Chinese), 2020(4): 36-41.
- [5] GUO Y, QI P, LIU Y. A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2017 International Conference on Environmental and Energy Engineering (IC3E 2017), Suzhou, 2017: 012025.
- [6] 李强. 强磁场对含钛高炉渣及组分在微观结构和吸光性能方面影响的研究[D]. 辽宁: 东北大学, 2018.  
LI Qiang. Study on the Influence of high magnetic field on the microstructure and light absorption properties of Ti-containing blast furnace slag and its components (in Chinese, dissertation). Liaoning:

- Northeastern University, 2018.
- [7] 戴泽航, 管登高, 陈明铭. 攀枝花高钛型高炉渣综合利用现状[J]. 浙江化工, 2017, 48(11): 42–44.  
DAI Zehang, GUAN Denggao, CHEN Mingming. Zhejiang Chem Ind(in Chinese), 2017, 48(11): 42–44.
- [8] 陈启福. 攀钢高炉渣提取  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  扩大试验[J]. 钢铁钒钛, 1995(3): 64–68.  
CHEN Qifu. Iron Steel Vanad Titan (in Chinese), 1995(3): 64–68.
- [9] 李俊翰, 邱克辉, 龚银春. 攀钢含钛高炉渣中钛组分的提取及综合利用进展[J]. 四川化工, 2010, 13(2): 21–25.  
Li Junhan, Qiu Kehui, Gong Yinchun. Sichuan Chem Ind(in Chinese), 2010, 13(2): 21–25.
- [10] 蒲龙映, 彭青松, 李乐军. 含钛高炉渣综合利用研究现状与展望[J]. 环境生态学, 2022, 4(Z1): 106–110.  
Pu Longying, Peng Qingsong, Li Lejun. Envir Eco (in Chinese), 2022, 4(Z1): 106–110.
- [11] 闫柏军, 董自慧. 一种利用含钛高炉渣制备二氧化钛的方法[P]. CN Patent, 111333108A. 2020–06–26.  
Yan Bojun, Dong Zihui. A method for preparing titanium dioxide from Ti-containing blast furnace slag[P]. CN Patent, 111333108A. 2020–06–26.
- [12] 刘帅, 张宗旺, 张建良, 等. 高钛型高炉渣钛提取工艺研究现状及发展展望[J]. 中国冶金, 2020, 30(3): 1–7.  
Liu Shuai, Zhang Zongwang, Zhang Jianliang, et al. Chin Metall (in Chinese), 2020, 30(3): 1–7.
- [13] 薛向欣, 杨合, 姜涛. 含钛高炉渣生态化利用的新思路与新方法[M]. 科学出版社, 2016.
- [14] YANG X, SUN H, LI G, et al. Fouling of  $\text{TiO}_2$  induced by natural organic matters during photocatalytic water treatment: Mechanisms and regeneration strategy[J]. Appl Catal B: Environmental, 2021, 294: 120252.
- [15] SALEHIAN S, MEHDIPOUR M H, Fotovat F, et al. Photocatalytic  $\text{TiO}_2@ \text{MIL-88A}(\text{Fe})/\text{polyacrylonitrile}$  mixed matrix membranes: Characterization, anti-fouling properties, and performance on the removal of natural organic matter[J]. Chemosphere, 2022, 302: 134893.
- [16] HAN M, ZHU S, LU S, et al. Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications[J]. Nano Today, 2018, 19: 201–218.
- [17] SUN M, ZHOU Y, YU T. Synthesis of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NiO}$ -carbon microsphere composites for Co-reduction of  $\text{CO}_2$  by photocatalytic hydrogen production from water decomposition[J]. J Cleaner Prod, 2022, 357: 131801.
- [18] LUÉVANO-HIPÓLITO E, TORRES-MARTÍNEZ L M, FERNÁNDEZ-TRUJILLO A. Ternary  $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{Zeolite}$  composite obtained from volcanic ash for photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction and  $\text{H}_2\text{O}$  decomposition[J]. J Phys Chem Solids, 2021, 151: 109917.
- [19] LI X, WANG W, DONG F, et al. Recent advances in noncontact external-field-assisted photocatalysis: From fundamentals to applications[J]. ACS Catal, 2021, 11(8): 4739–4769.
- [20] LIU Z, YU X, LI L. Piezopotential augmented photo-and photoelectro-catalysis with a built-in electric field[J]. Chin J Catal, 2020, 41(4): 534–549.
- [21] 马晓光, 张曼, 张文慧, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  的合成与应用进展[J]. 赤峰学院学报:自然科学版, 2022, 38(6): 4–8.  
Ma Xiaoguang, Zhang Man, Zhang Wenhui, et al. J Chifeng Univ: Nat Sci Ed(in Chinese), 2022, 38(6): 4–8.
- [22] 王佳赫, 刘大勇, 刘伟, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化抗菌应用的研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(4): 629–646.  
Wang Jiahe, Liu Dayong, Liu Wei, et al. J Appl Chem(in Chinese), 2022, 39(4): 629–646.
- [23] MIYOSHI A, KUWABARA A, MAEDA K. Effects of Nitrogen/Fluorine Codoping on Photocatalytic Rutile  $\text{TiO}_2$  Crystal Studied by First-Principles Calculations[J]. Inorg Chem, 2021, 60(4): 2381–2389.
- [24] 师杰, 沈子杨. 纳米  $\text{TiO}_2$  改性水泥基混凝土复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料学报/工能材料学报, 2022, 53(6): 6100–6105.  
Shi Jie, Shen Ziyang. J Func Mater (in Chinese), 2022, 53(6): 6100–6105.
- [25] KHAMRAI J, DAS S, SAVATEEV A, et al. Mizoroki–Heck type reactions and synthesis of 1, 4-dicarbonyl compounds by heterogeneous organic semiconductor photocatalysis[J]. Green Chem, 2021, 23(5): 2017–2024.
- [26] XIONG J, LIANG Y, CHENG H, et al. Preparation and Photocatalytic Properties of a Bagasse Cellulose-Supported Nano- $\text{TiO}_2$  Photocatalytic-Coupled Microbial Carrier[J]. Materials, 2020, 13(7): 1645.
- [27] LI N, TU Y, WANG K, et al. Construction of a Photo-thermal-magnetic coupling reaction system for enhanced  $\text{CO}_2$  reduction to  $\text{CH}_4$ [J]. Chem Eng J, 2021, 421: 129940.
- [28] ZHENG L, WANG W, GAO X. Solidification and immobilization of MSWI fly ash through aluminate geopolymerization: Based on partial charge model analysis[J]. Waste Manage, 2016, 58: 270–279.
- [29] 张力. 新型碱激发矿渣基导电复合胶凝材料的制备及其催化性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.  
Zhang Li. Study on the preparation and catalytic performance of a new alkali Excited slag based Conductive Composite cementitious material (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [30] ZHANG Y J, ZHANG L, ZHANG K, et al. Synthesis of eco-friendly  $\text{CaWO}_4/\text{CSH}$  nanocomposite and photocatalytic degradation of dyeing pollutant[J]. Integr Ferroelectr, 2017, 181(1): 113–122.
- [31] ZHANG Y J, HE P Y, YANG M Y, et al. Renewable conversion of slag to graphene geopolymer for  $\text{H}_2$  production and wastewater treatment[J]. Catal Today, 2020, 355: 325–332.
- [32] JI Z, ZHANG Y, QI X, et al. Low-cost and facile fabrication of recyclable and reusable waste-based geopolymer for visible-light photocatalysis degradation[J]. J Cleaner Prod, 2021, 310: 127434.
- [33] DHMEES A S, RASHAD A M, ELIWA A A, et al. Preparation and characterization of nano  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$  extracted from blast furnace slag and uranium extraction waste for wastewater treatment[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 7309–7317.
- [34] AMDEHA E, MOHAMED R S, DHMEES A S. Sonochemical Assisted Preparation of  $\text{ZnS-ZnO}/\text{MCM-41}$  based on Blast Furnace Slag and Electric Arc Furnace Dust for Cr (VI) Photoreduction[J]. Ceram Int, 2021, 47(16): 23014–23027.

- [35] SHI J, KUWAHARA Y, AN T, et al. The fabrication of  $\text{TiO}_2$  supported on slag-made calcium silicate as low-cost photocatalyst with high adsorption ability for the degradation of dye pollutants in water[J]. *Catal Today*, 2017, 281: 21–28.
- [36] 刘志刚, 李庆龙, 王广昊, 等. 高炉渣纤维负载水性氟碳清漆和  $\text{TiO}_2$  光催化材料的制备与表征[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(3): 60–67.
- LIU Zhigang, LI Qinglong, WANG Guanghao, et al. *J North Chin Uni Sci Tech (Nat Sci Edi) (in Chinese)*, 2019, 41(3): 60–67
- [37] ZHANG H, GANG C, Li Y, et al. Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped  $\text{CaTiO}_3$ [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2713–2716.
- [38] LITTER M I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems[J]. *Appl Catal B: Environmental*, 1999, 23(2/3): 89–114.
- [39] EB A, EM A, RS A, et al. Aniline mineralization by AOP's: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes[J]. *Appl Catal B*, 1998, 16(1): 31–42.
- [40] 沈壮壮. 钛酸钙基微粉制备及光催化性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
- SHEN Zhangzhang. Preparation and photocatalytic performance of calcium titanate based micropowders(in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou University, 2016.
- [41] 张静, 胡文远, 石小璐, 等. 富钙钛矿型高炉矿渣的光催化性能[J]. 西南科技大学学报, 2018, 33(3): 25–30.
- ZHANG Jing, HU Wenyuan, SHI Xiaolu, et al. *J Southwest Uni Sci Tech(in Chinese)*, 2018, 33(3): 25–30.
- [42] 王琨, 朱丽云, 李鹏, 等. 含钛高炉渣制备  $\text{CaTiO}_3$ -多孔地质聚合物光降解吸附材料[J]. 中国冶金, 2022, 32(4): 113–120.
- WANG Kun, ZHU Liyun, LI Peng, et al. *Chin Metal (in Chinese)*, 2022, 32(4): 113–120.
- [43] 居殿春, 武兆勇, 张荣良, 等. 含钛高炉渣提钛技术研究现状及展望[J]. 现代化工, 2019, 9(S1): 104–107.
- JU Dianchun, WU Zhaoyong, ZHANG Rongliang, et al. *Mod Chem Ind(in Chinese)*, 2019, 9(S1): 104–107.
- [44] ZHOU J, HOU H, LIN M, et al. Photocatalytic performance of  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  composite via F-assisted restructure of Ti-bearing slag[J]. *Desalin Water Treat*, 2018, 132(NOV.): 157–166.
- [45] ZHOU H, AI J, GAO H, et al. Removal of arsenic in groundwater using Slag based calcined layered double hydroxides (CLDHs) with dual functions of adsorption and photo-catalysis[J]. *Colloids Surf A*, 2020, 604: 125300.
- [46] SONG N, CAI Y, SUN L, et al. Efficient Recycling Blast Furnace Slag by Constructing Ti-Embedded Layered Double Hydroxide as Visible-Light-Driven Photocatalyst[J]. *Materials*, 2022, 15(4): 1514.
- [47] SONG Z, GAO H, LIAO G, et al. A novel slag-based  $\text{Ce/TiO}_2$ @ LDH catalyst for visible light driven degradation of tetracycline: performance and mechanism[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 901: 163525.
- [48] DAI G, HUANG B, YU J. Fabrication and Characterization of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst  $\text{Ag/AgCl/TiO}_2$  Nanotube Arrays[J]. *J Phy Chem C*, 2009, 113(37): 16394–16401.
- [49] ZANGENEH H, ZINATIZADEH A, HABIBI M, et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 26: 1–36.
- [50] YUAN J, WANG E, CHEN Y, et al. Doping mode, band structure and photocatalytic mechanism of B-N-codoped  $\text{TiO}_2$ [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(16): 7335–7342.
- [51] WEI X A, XJ A, XI L A, et al. Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials - ScienceDirect[J]. *J Cleaner Prod*, 2021, 284: 124773.
- [52] 张士秋. 锰改性含钛高炉渣光催化剂降解废水中的  $\text{Cr}^{6+}$ [J]. 金属矿山, 2017, V46(5): 181–184.
- ZHANG Shiqiu. *Metal Mine(in Chinese)*, 2017, V46(5): 181–184.
- [53] 霍红英. 偏钒酸铵掺杂高钛型高炉渣的光催化性能优化[J]. 矿产综合利用, 2020, (6): 43–47.
- HUO Hongying. *Multipurpose Util Mineral Resour (in Chinese)*, 2020, (6): 43–47.
- [54] 霍红英, 邹敏. 钴掺杂高钛型高炉渣光催化材料制备及性能优化[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(1): 65–69.
- HUO Hongying, ZOU Min. *Vanad Titan Steel (in Chinese)*, 2021, 42(1): 65–69.
- [55] 霍红英. Ni 掺杂含钛高炉渣制备光催化剂及其性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(2): 64–69.
- HUO Hongying. *Rare Metals ccm Carb (in Chinese)*, 2022, 50(2): 64–69.
- [56] 霍红英, 同艳维. 钒-氮共掺杂含钛高炉渣光催化优化研究[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(1): 74–79.
- HUO Hongying, TONG Yanwei. *Iron Steel Vanad Titan (in Chinese)*, 2022, 43(1): 74–79.
- [57] JIANG D, XU Y, HOU B. Synthesis of visible light-activated  $\text{TiO}_2$  photocatalyst via surface organic modification[J]. *J Solid State Chem*. 2007, 180(5): 1787–1791.
- [58] PATTANAYAK P, SINGH P, BANSAL N K, et al. Recent Progress in Perovskite Transition Metal Oxide-based Photocatalyst and Photoelectrode Materials for Solar-Driven Water Splitting[J]. *J Environ Chem Eng*, 2022: 108429.
- [59] 周秀艳, 刘畅, 雷雪飞. 氮掺杂含钛高炉渣的矿物特征及降解吸附性能研究[J]. 金属矿山, 2017(12): 169–173.
- ZHOU Xiuyan, LIU Chang, LEI Xuefei. *Metal Mine (in Chinese)*, 2017(12): 169–173.
- [60] 刘畅. 氮掺杂含钛高炉渣处理  $\text{Cr(VI)}$  废水的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- LIU Chang. Study on the treatment of  $\text{Cr(VI)}$  wastewater by nitrogen doped Ti-containing blast furnace slag (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [61] 李强. 强磁场对含钛高炉渣及组分在微观结构和吸光性能方面影响的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- LI Qiang. Study on the Influence of high magnetic field on the microstructure and light absorption properties of Ti-containing blast furnace slag and its components (in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University, 2018.
- [62] 刘荣, 沈鑫宇, 杨锡红, 等. 高钛渣基矿渣棉对甲醛的光催化降解性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(7): 7052–7059.
- LIU Rong, SHEN Xinyu, Yang Xihong, et al. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2021, 52(7): 7052–7059.

- [63] YOU H, SUN H, LI Y, et al. Ceramics from Ti-extraction blast furnace slag and their crystalline phase, microstructure, and photocatalytic performance[J]. *Front Mater*, 2021, 8: 652009.
- [64] WANG Y, SU S, LIU B, et al. Study on the Degradation Behavior of Organic Humic Acid from the Wastewater by Refractory High-Titanium Slag After Metallurgical Transformation, Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2022: Springer, Cham, 2022: 71–80.
- [65] SHIVAKUMARA C, SARAF R, BEHERA S, et al. Scheelite-type  $\text{MWO}_4$  (M= Ca, Sr, and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties[J]. *Mater Res Bull*, 2015, 61: 422–432.
- [66] KUBUROVIC N D, GOLUBOVIC A, TODOROVIC Z, et al. Photocatalytic degradation of wastewater polluted by MTBE using titanium-dioxide and doped titanium-dioxide[C]. *The 4th Lasme/wseas Inter Confer Water Reso, Hydraulics & Hydrology (WHH'09)*, 2009: 19–24.
- [67] WANG L, ZHANG C, GAO F, et al. Algae decorated  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  hybrid nanofiber membrane with enhanced photocatalytic activity for Cr (VI) removal under visible light[J]. *Chem Eng J*, 2017, 314: 622–630.
- [68] 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 天然闪锌矿可见光催化还原甲基橙的实验研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(4): 304–308.
- LI Yan, LU Anhuai, WANG Changqiu. *Bull Miner, Petrol Geochem (in Chinese)*, 2006, 25(4): 304–308.
- [69] NEZAMZADEH-EJHIEH A, KHORSANDI M. Heterogeneous photodecolorization of Eriochrome Black T using Ni/P zeolite catalyst[J]. *Desalination*, 2010, 262(1–3): 79–85.
- [70] CHEN G, LIN C, CHEN L, et al. Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(11): 1046–1055.