

# 含钛高炉渣催化剂光催化降解亚甲基蓝

杨合, 薛向欣, 左良, 杨中东

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:** 实验制备了含钛高炉渣光催化剂, 负载于玻璃表面, 通过对水溶液中染料亚甲基蓝的降解实验, 研究了含钛高炉渣的光催化效果, 评价了含钛高炉渣光催化剂与热处理温度、溶液的 pH 值、不同光源、空气流量的影响关系。结果表明, 经处理的含钛高炉渣催化剂具有光催化性, 经 600°C 处理的催化剂的光催化性最好, 适当的 pH 值与空气通入量、提高紫外光强度及缩短光源的波长均有助于染料的降解。

**关键词:** 含钛高炉渣; 光催化; 亚甲基蓝

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)03-0265-04

## 1 前言

1972 年以来, 半导体光催化材料的研究成为治理环境污染的最活跃领域之一, 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<sup>[1,2]</sup>。用纯二氧化钛作为光催化剂已经在很多国家得到应用<sup>[3,4]</sup>, 光催化建材、空气净化机器、污水处理设备等都已经开始问世。但因成本过高使应用受到限制。

作者偶然在实验中发现, 含钛高炉渣具有较好的光催化性能, 并据此提出了自己的处理含钛高炉渣的方法, 制备出了具有光催化性能的材料。

本研究采用经过处理的某公司的含钛高炉渣, 用水溶液中染料亚甲基蓝的降解率考察该炉渣的光催化性, 并讨论了各种因素对其催化活性的影响。

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

**主要仪器:** 光反应器(自制), SW-59 分光光度计(上海分析仪器公司), 紫外线灯, 电磁空气泵, QZJ-254 紫外线强度计(上海顾村光电仪器公司), Sedigraph 5100 粒度分析仪(日本)。

**试剂:** 含钛高炉渣, 染料亚甲基蓝(分析纯), 钛酸四丁脂(分析纯), 无水乙醇(分析纯), 硅酸钠(分析纯), 实验用去离子蒸馏水。

### 2.2 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示。染料亚甲基蓝溶液 100 ml 置于圆形反应器 2( $\phi 150$  mm  $\times 40$  mm)中, 将制备的光催化材料 3 (1 g 催化剂负载于 25 mm  $\times$  12 mm 玻璃薄片上)放在反应器底部, 用电磁泵通入空气, 紫外灯管 1 在反应器的正上方。

将浓度为  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 的染料亚甲基蓝水溶液放入反应器, 开启电磁泵, 以一定速度通入空气。同时用紫外光照射反应器, 通过调节灯管和液面的距离来调节紫外光强度, 并用紫外光强度

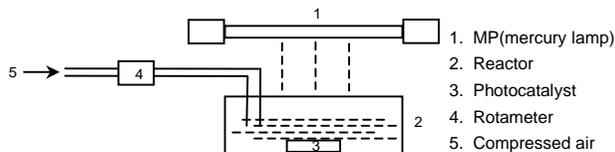


图 1 反应装置示意图  
Fig.1 Schematic diagram of the photocatalytic reaction device

收稿日期: 2003-05-14, 修回日期: 2003-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50274025, 50034010)

作者简介: 杨合(1970-), 男, 内蒙突泉县人, 博士研究生, 冶金资源与环境工程专业; 薛向欣, 通讯联系人。

计测量其强度. 定时取样后, 在分光光度计上测量染料亚甲基蓝水溶液在 352 nm 的吸光度. 根据 Lambert-Beer 定律, 吸光度与吸光物质的浓度成正比, 计算出溶液中染料亚甲基蓝的浓度. 根据降解前后的浓度值, 计算染料亚甲基蓝光催化反应的降解率, 以此来评价该材料的光催化性能.

### 2.3 催化剂的制备及成份

采用某钢铁公司的含钛高炉矿渣(除去渣中的金属铁)磨成超细粉, 加热到不同的温度, 保温 2 h, 冷却后用硅酸钠溶液拌和, 涂覆于玻璃表面, 制成光催化材料, 干燥后待用. 用 Sedigraph-5100 粒度分析仪测试了催化剂的粒度分布, 表明磨过的复合炉渣催化剂的平均粒径为 3  $\mu\text{m}$ , 小于 2  $\mu\text{m}$  的占 20% ( $\omega$ ), 大于 10  $\mu\text{m}$  的不超过 10%. 其化学成份见表 1.

表 1 光催化剂的化学成份  
Table 1 Constituent of photocatalyst (% ,  $\omega$ )

Constituent	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Content	12.88	25.50	8.77	0.94	23.95	15.52

## 3 结果与讨论

### 3.1 光催化剂制备温度对催化活性的影响

为考察灼烧温度对催化剂活性的影响, 在催化剂制备中, 选取 200~1000 $^{\circ}\text{C}$  的温度区间, 以 200 $^{\circ}\text{C}$  为温度间隔选取灼烧温度, 每个灼烧温度下保温 2 h. 紫外光(254 nm)强度为 300  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 光照时间 2 h. 结果表明, 在低于 600 $^{\circ}\text{C}$  时灼烧, 制得的催化剂活性逐渐升高; 温度高于 600 $^{\circ}\text{C}$  时, 随着温度的升高, 催化剂的活性逐渐降低.

在温度低于 600 $^{\circ}\text{C}$  时, 渣中 TiO<sub>2</sub> 的晶型为锐钛矿型, 高于 600 $^{\circ}\text{C}$  时向金红石型转变, 光催化活性降低.

### 3.2 与纯 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的比较

以钛酸四丁脂为原料, 在乙醇中水解制得 TiO<sub>2</sub> 纳米光催化材料. 将纯 TiO<sub>2</sub> 光催化剂(加热至 600 $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 30 min, 此热处理制度下光催化活性最好)与高炉渣光催化剂(加热至 600 $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 2 h)分别负载于玻璃片上, 进行染料亚甲基蓝光催化实验, 紫外光(254 nm)强度为 300  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 催化降解 1 h, 分析染料亚甲基蓝的残余浓度, 可得纯 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的光催化降解率为 88%, 炉渣催化剂的光催化降解率为 24%, 约是纯 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的 27%. 可见含钛高炉渣是一种较好的光催化剂, 经过处理可以代替价格较高的纯 TiO<sub>2</sub> 作为光催化材料.

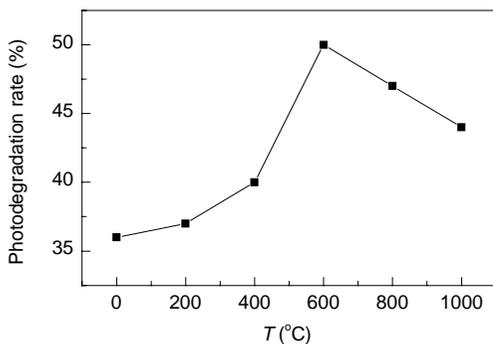


图 2 亚甲基蓝的降解率与光催化剂处理温度的关系  
Fig.2 Relationship between photodegradation rate of MB solution and heat-treatment temperature of catalyst

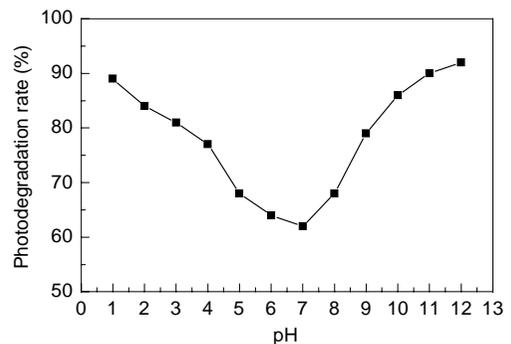


图 3 亚甲基蓝溶液的降解率与 pH 的关系  
Fig.3 Relationship between photodegradation rate of MB solution and pH value

### 3.3 pH 值对降解率的影响

选用 600°C 制备的催化剂, 紫外光(254 nm)强度为  $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 光照时间为 3 h, 用稀盐酸和 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值, 结果如图 3 所示. 由图可见在酸性条件和碱性条件下有利于水溶液中染料亚甲基蓝的降解.

pH 值影响光催化材料表面特性、表面吸附和化合物的存在形态<sup>[5]</sup>. 在低 pH 条件下, 催化剂表面吸附的主要是  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  与光催化剂作用, 生成  $\text{OH}^\cdot$  和  $\text{H}^\cdot$ . 这将有利于光生电子向催化剂表面迁移, 与表面吸附的  $\text{O}_2$  反应, 不仅抑制了电子与空穴的复合, 使光生电子和空穴得到有效利用, 而且光生电子与  $\text{O}_2$  反应是  $\text{OH}^\cdot$  的一个来源, 由于  $\text{OH}^\cdot$  是强氧化剂, 其标准电极电位  $\psi^0=2.80 \text{ V}$ , 对反应物几乎无选择性.

### 3.4 紫外光强度对降解率的影响

图 4 是水溶液中染料亚甲基蓝在不同强度的紫外光(254 nm)照射下, 降解率和紫外光强度的关系. 选用 600°C 制备的催化剂, 光照时间为 90 min. 可以看出, 在一定的光强度范围内, 随着紫外光强度的增强, 光催化作用提高, 催化剂受激发产生的电子-空穴对增加, 使更多的电子-空穴对向催化剂表面转移, 与吸附在催化剂表面的染料分子及其分解生成的中间小分子发生反应, 从而提高了降解率<sup>[6]</sup>.

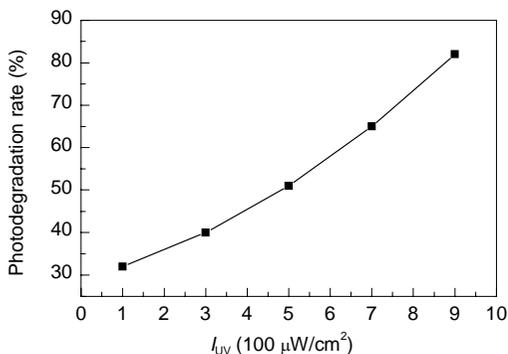


图 4 紫外光强度与亚甲基蓝降解率的关系

Fig.4 Degradation rate of MB vs. different UV light intensities

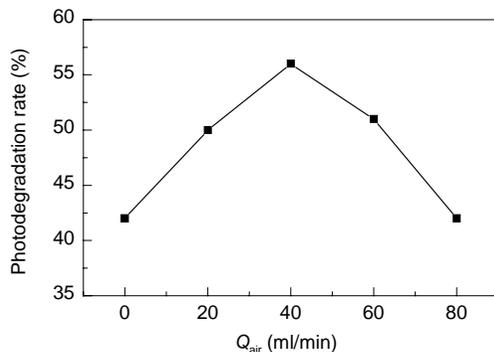


图 5 空气流量与亚甲基蓝降解率的关系

Fig5 Effect of air flow rate on the degradation solution

### 3.5 不同波长紫外光源对降解率的影响

实验用波长分别为 254 和 365 nm 且功率为 12 W 的紫外灯对亚甲基蓝溶液进行光催化降解, 波长为 254 nm 的光强度为  $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 波长为 365 nm 的光源调至相同的液面距离, 选用 600°C 制备的催化剂, 降解时间为 2 h. 波长为 254 和 365 nm 的光源下的降解率分别为 50%和 33%.

同是紫外灯, 波长越短的光源对催化降解的效率就越高. 实验时, 两种波长的紫外光源与反应器距离是等同的, 波长越短的光源其光子的能量  $h\nu$  就越大, 光催化降解溶液中亚甲基蓝时产生的电子-空穴对就越多, 当然其催化活性就越好.

### 3.6 空气流量对降解率的影响

图 5 是亚甲基蓝降解率与空气流量之间的关系. 选用 600°C 制备的催化剂, 254 nm 紫外光强度为  $300 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 光照时间为 2 h. 可以看出, 随着空气流量的增加, 亚甲基蓝的降解率呈先升后降趋势, 在空气流量  $Q=40 \text{ ml}/\text{min}$  时, 其降解率最大. 溶液中的  $\text{O}_2$  是电子俘获剂, 可以有效地转移催化剂在光激发下产生的电子, 抑制电子与空穴的复合, 提高光催化剂对光的利用率. 同时,

吸附在催化剂表面的  $O_2$  所形成的  $O_2^-$  也是一种很重要的氧化剂, 可以使亚甲基蓝或中间体发生氧化反应, 因此在亚甲基蓝水溶液中通入空气可以提高催化剂的催化活性. 但是通入空气过多, 则会使小气泡聚并成大气泡, 降低了气液的接触面积, 同时大气泡上升时减弱了紫外光的照射强度, 使催化剂的活性降低.

## 4 结 论

(1) 含钛高炉渣对染料亚甲基蓝有光催化作用, 经  $600^\circ\text{C}$  处理 1 h 的光催化活性最好, 对染料亚甲基蓝的降解率可达纳米  $TiO_2$  催化剂的 27%.

(2) 含钛高炉渣对染料亚甲基蓝的光催化降解与染料溶液的酸碱性、空气通入量、光源的波长和光强度有关. 中性条件降解率最差, 通入空气可提高降解率, 但超过一定通气量其降解率降低, 随着紫外光强度增加降解率增大, 且在短波长(254 nm)处降解率更大.

### 参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental Application of Semiconductortalysis [J]. Chem. Rev., 1995, 95(1): 69–74.
- [2] Choi W, Termin A, Hoffman M R. The Role of Metallic Dopants in Quantum-sized  $TiO_2$ : Correlation Between Photocareactivity Charge Recombination Dynamics [J]. J. Phys. Chem., 1994, 98(51): 13669–13679.
- [3] 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞, 等.  $TiO_2$  光催化反应及其在废水处理中的应用 [J]. 化学进展, 1998, 10(4): 349–361.
- [4] 藤屿昭. 光触媒開発の最新動向 [J]. 工业材料, 2002, 50(7): 18–21.
- [5] 吴凤清, 阮圣平, 李晓平, 等. 纳米  $TiO_2$  的制备、表征及光催化性能的研究 [J]. 功能材料, 2001, 32(1): 69–71.
- [6] Nicola J P, Michael R H. Mathematical Model of a Photocatalytic Fiber-optic Cable Reactor for Heterogeneous Photocatalytic [J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(3): 398–404.

## Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Blast Furnace Slag Containing Titania

YANG He, XUE Xiang-xin, ZUO Liang, YANG Zhong-dong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

**Abstract:** Experimental studies have been made on photocatalytic degradation of methylene blue in an aqueous solution by means of treated blast furnace slags containing  $TiO_2$ . Dependences of photocatalytic degradation on pH of solution, strength of light, air flow rate were discussed in detail. The results indicate that the reaction rate was increased with increasing UV light intensity, advisable pH value and proportionate air flow rate. The degradation rate of dye by 254 nm UV light was dramatically higher than that by 365 nm UV light, and the best degradation effect was obtained after heat-treated at  $600^\circ\text{C}$  for slag.

**Key words:** blast furnace slag containing titania; photocatalysis; methylene blue