



酸浸浓度对高钛酸浸渣光催化活性的影响

雷雪飞^{1,2,3,4,5}, 薛向欣^{2,3,4,5}, 杨 合^{2,3,4,5}, 朱祥剑¹, 李振朋¹

(1. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 秦皇岛 066004;

2. 东北大学 冶金资源与生态环境研究所, 沈阳 110819;

3. 东北大学 辽宁省冶金资源循环科学重点实验室, 沈阳 110819;

4. 东北大学 辽宁省硼资源综合利用工程技术研究中心, 沈阳 110819;

5. 东北大学 硼资源生态化利用技术与硼材料辽宁省高校重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 以低浓度硫酸、高钛渣为原料, 采用高能球磨复合水热法, 在不同酸浸浓度下合成高钛酸浸渣(ALHTS)光催化剂。利用 X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外(FTIR)、扫描电镜(SEM)、氮气吸附-脱附等温线、差热-热重(TG-DTA)、紫外可见漫反射光谱(DRS)和光致发光谱(PL)分析等对 ALHTS 催化剂的结构和性能进行分析和表征。在不同酸浸浓度下, 通过甲基橙的脱色率来评价 ALHTS 催化剂的光催化活性。结果表明: 当酸浸浓度为 20%时, 由于钙钛矿含量较高, ALHTS 催化剂的硫酸钙含量较低, BET 的比表面积最大, 在紫外-可见区域的光吸收能力最大, 电子-空穴对具有较低的再复合率。因此, ALHTS 催化剂有较高的光催化活性。采用汞灯光照 30 min, 不调 pH 时甲基橙废水脱色率达到 87.03%。

关键词: 高钛渣; 水热合成; 酸浸; 光催化氧化; 甲基橙

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

Effects of leaching concentration on photocatalytic activity of acid leaching residue of high titanium slag

LEI Xue-fei^{1,2,3,4,5}, XUE Xiang-xin^{2,3,4,5}, YANG He^{2,3,4,5}, ZHU Xiang-jian¹, LI Zhen-peng¹

(1. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China;

2. Institute of Metallurgical Resource and Environmental Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. Liaoning Key Laboratory of Metallurgical Resource Recycling Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

4. Liaoning Engineering and Technology Research Center of Boron Resource Comprehensive Utilization, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

5. Liaoning Provincial Universities Key Laboratory of Boron Resource Ecological Utilization Technology and Boron Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Acid leaching of high titanium slag (ALHTS) photocatalysts under different acid concentrations were prepared by the high energy ball milling method combining with hydrothermal method using high titanium slag and dilute sulphuric acid as the starting materials. The structure and performance of ALHTS photocatalysts were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption isotherms, TG-DTA, diffuse reflectance spectrophotometry (DRS) and photoluminescence (PL) methods. The photocatalytic activity of ALHTS photocatalysts under different acid

基金项目: 河北省自然科学基金—钢铁联合研究基金资助项目(E2012501012); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N110423003); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB643405); 国家自然科学基金资助项目(51204036)

收稿日期: 2014-06-10; **修订日期:** 2015-01-06

通信作者: 雷雪飞, 副教授, 博士; 电话: 0335-8047521; E-mail: leixuefei69@163.com

concentrations was checked by the photocatalytic oxidation of methyl orange as a model compound under UV-vis light irradiation. The results show that, ALHTS catalysts acid leached by 20% sulphuric acid exhibit the highest photocatalytic activity, which can be attributed to the synergic effect of higher content of perovskite, the largest BET specific surface area and UV-visible absorption capacity, and the lower recombination rate of the electron-hole pairs. The decoloration rate of methyl orange without adjusting pH reaches 87.3% under mercury lamp irradiation for 30 min.

Key words: high titanium slag; hydro-thermal synthesis; acid leaching; photocatalytic oxidation; methyl orange

攀钢每年排放约 300 万 t TiO_2 含量为 20%~25% 的高钛渣,不仅浪费宝贵的钛资源,而且占用大量土地,严重污染环境。若将其像普通高炉渣一样作为建材原料,虽然可以较快消除历史堆积渣,但产品附加值低,同时会造成钛资源大量流失,且 TiO_2 含量超过 10%,会降低混凝土和铺路材料的性能;若将高钛渣作为提取钛白的原料, TiO_2 含量又过低,虽然可以提高钛资源利用率,但是由于高钛渣复杂的矿物组成给各种提钛技术带来了棘手的难题,造成工艺流程复杂,生产效率低,能耗较高,易造成二次污染等问题^[1-4]。常用的酸浸方法有一段酸浸、两段酸浸、混合酸浸等^[3],对于水淬高钛渣,其钛的浸出率较高。但目前堆积如山的高钛渣中绝大部分为自然冷却的非水淬渣,这种高钛渣的酸浸分解行为与水淬渣有明显差异。多年来,虽然对高钛渣的综合利用进行了大量研究,但种种原因都未能实现工业化。因此,对高钛渣需采用多工艺、多途径、多成果并行的方法,才能使其得到合理的开发利用。

近年来,薛向欣课题组^[5-9]对高钛渣的生态化利用方法进行了系统研究,提出将高钛渣整体作为光催化材料、植物营养材料及抗菌材料等。与纯物质制备的钙钛矿型光催化剂相比,高钛渣有着更复杂的化学组成和缺陷结构,渣中 TiO_2 是弥散分布于钙钛矿、攀钛辉石、富钛透辉石及少量的碳氮化钛多种矿物相中,其复杂的化学组成在很大程度上影响着其光催化活性。由于高钛渣极低的成本及丰富的储量,对其紫外-可见光催化性能的研究不仅能极大地提高高钛渣在环保领域的应用新价值,而且还为光催化降解有机污染物提供了一种崭新的低成本、高附加值的生态化利用方法及思路。本文作者在整体利用的基础上,结合生态化利用和酸浸提钛两种方法的优点,进一步精细化利用高钛渣,将获得的滤渣及滤液分别作为光催化原料制备光催化剂。采用低浓度酸浸-高能球磨复合水热法,以酸浸获得的滤渣为原料,经过低温煅烧获得了钙钛矿型 ALHTS 催化剂。通过 X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外(FTIR)、扫描电镜(SEM)、氮气吸附-脱附等温线、差热-热重

(TG-DTA)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis)和光致发光谱(PL)分析等手段对 ALHTS 催化剂的结构和性能进行分析和表征,从而探讨其在紫外-可见光下的光催化氧化性能。

1 实验

1.1 ALHTS 光催化剂的制备

以高钛渣为原料(成分见表 1),制备 ALHTS 光催化剂。将高钛渣清洗、烘干、破碎、球磨、过筛后备用。实验采用 500 mL 三口烧瓶作为反应容器。首先将烧瓶置于恒温电热套中,其 3 个开口分别作为加样口和温度计、冷凝管插口。量取一定体积、浓度的硫酸加入三口烧瓶中,通入冷凝水开始搅拌,待温度升到设定值时,按一定的酸渣比将称好的高钛渣加入反应容器中,反应一段时间后,将反应液真空抽滤。滤渣烘干后,将其放到马弗炉中 300 °C 煅烧 3 h,然后随炉冷却至室温得到 ALHTS_x 光催化剂,其中 x 为酸浸浓度($x=20\%$ 、 40% 、 60% (质量分数))。表 2 所列为 $\text{ALHTS}_{20\%}$ 、 $\text{ALHTS}_{40\%}$ 和 $\text{ALHTS}_{60\%}$ 催化剂的化学成分,从表 2 中可看出,随着酸浸浓度增大,高钛酸浸渣中钛、钙、硅、铝、镁、铁、锰的含量降低,氧和硫的含量增加。

1.2 ALHTS 光催化剂的性能与表征

采用 ARL Optim'x 型 X 射线荧光光谱仪(XRF,瑞士 SID-Elemental 生产)分析催化剂的成分;采用 XD-3 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Shimadzu 生产)测定催化剂的相结构;采用 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国 Thermo Nicolet 生产)测定催化剂的组成;采用 SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM,日本 Shimadzu 生产)分析催化剂的表面形貌;采用 Tristar-3000 型比表面积及介孔孔隙分析仪(美国 Micromeritics 生产)测定催化剂的 BET 比面积及孔径分布;采用 DTG-60H 热分析仪(日本 Shimadzu 生产)进行试样的热重分析测试。

表 1 高钛渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of high titanium slag (mass fraction, %)

Ti	Ca	O	Si	Al	Mg	Fe	Mn	S	Cr
13.96	18.63	39.06	12.94	6.86	4.79	1.78	0.60	0.32	0.10

表 2 ALHTS_x 的化学成分

Table 2 Chemical composition of ALHTS_x

Sample	Mass fraction/%									
	Ti	Ca	O	Si	Al	Mg	Fe	Mn	S	Cr
ALHTS _{20%}	10.00	14.51	48.08	9.60	2.63	1.85	0.75	0.19	12.14	0.06
ALHTS _{40%}	7.97	14.18	52.68	9.07	2.51	1.53	0.64	0.14	12.29	0.05
ALHTS _{60%}	5.79	11.05	59.25	5.54	2.05	1.39	0.23	0.10	13.15	0.06

光催化降解实验在 XPA-7 型多试管同时搅拌反应仪中进行(南京胥江机电生产), 反应器中心设有一只 500 W 的汞灯, 在灯和反应液之间用石英冷阱隔开, 利用循环冷却水保持反应液温度基本恒定。称取一定量催化剂, 加入含有甲基橙溶液的试管中, 通过磁力搅拌维持试管中催化剂处于悬浮状态。在光催化反应过程中, 每隔 10 min 取样一次。样品经离心后, 采用 UV-2550 紫外-可见分光光度计测定上清液的吸光度, 并根据标准曲线换算成为相应的浓度。通过甲基橙脱色率来评价催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 ALHTS_x 催化剂结构表征

图 1 所示为不同酸浸浓度的 ALHTS 催化剂的 XRD 谱。从图 1 可见, 在不同酸浸浓度获得的 ALHTS_x 催化剂具有相同的晶相组成, 由钙钛矿(CaTiO₃)、透辉石(攀钛透辉石和富钛透辉石)、硫酸钙组成, 其钙钛矿特征峰所对应的 2θ 为 33.14°和 47.68°, 分别对应于钙钛矿的(121)和(202)面。从图 1 中可看出, 随着酸浸浓度的提高, 硫酸钙的特征峰强度越来越高; 透辉石的特征峰强度越来越低, 这是因为其中铝、镁、钙等酸溶性组分浸出导致的。钙钛矿的特征峰强度变化比较特殊, 当酸浸浓度由 20%增大到 40%时, 钙钛矿特征峰强度升高; 而当酸浸浓度升高到 60%时, 钙钛矿特征峰的强度又明显降低。这是因为钙钛矿比较难浸出^[3], 当酸浸浓度较低时(酸浸浓度为 20%), 由于钙钛矿镶嵌于攀钛透辉石和富钛透辉石中, 所以酸浸液先与透辉石发生酸解反应, 当透辉石反应完全后, 钙钛矿才开始发生酸解反应^[3, 10-12]。而随着酸浸浓度升高到 40%时, 一方面, 钙钛矿酸解反应生成微溶的硫酸钙附着在高钛渣颗粒表面, 会阻碍酸解反应的发

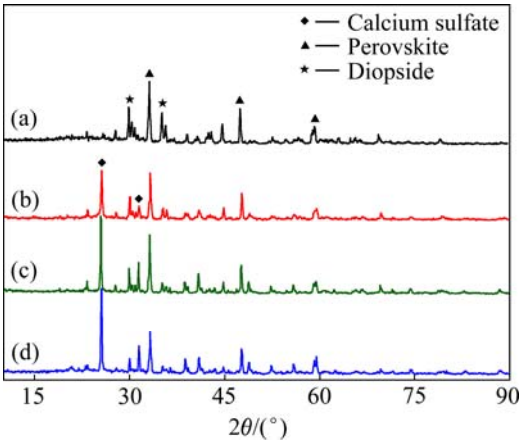


图 1 不同酸浸浓度的 ALHTS 催化剂的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of ALHTS photocatalysts with different leaching concentrations: (a) ALHTS₀; (b) ALHTS_{20%}; (c) ALHTS_{40%}; (d) ALHTS_{60%}

生^[10-12]; 另一方面, 浸出的钛发生水解反应, 这些都降低了钛的浸出率, 导致渣中钙钛矿的特征峰强度升高; 当酸浸浓度进一步升高到 60%时, 酸浸浓度的提高抑制了钛的水解, 使更多 TiO₂ 以 TiO²⁺形式存在于浸出液中^[11-12], 从而导致渣中钙钛矿的特征峰强度降低。

图 2 所示为不同酸浸浓度的 ALHTS_x 催化剂的 FTIR 谱, 其中在 550 cm⁻¹ 处为钙钛矿的特征峰; 在 460 和 800~1050 cm⁻¹ 处为透辉石的特征峰; 在 591、613、679、1123 和 1161 cm⁻¹ 处为硫酸钙的特征峰^[13]; 在 1640 cm⁻¹ 处为 H—O—H 的弯曲振动峰, 与吸附水有关; 在 3000~3600 cm⁻¹ 处的宽峰为缔合 OH 基团的伸缩振动峰, 与表面羟基和吸附水有关。因此, FTIR 谱图结果与 XRD 分析结果一致, ALHTS_x 催化剂都是由钙钛矿、透辉石、硫酸钙组成。

图 3 所示为不同酸浸浓度的 ALHTS_x 催化剂的 SEM 像。由图 3 可知, 随着酸浸浓度增大, 高钛渣表

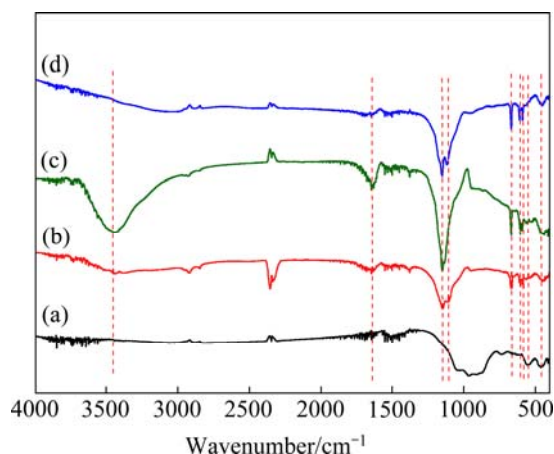


图2 不同酸浸浓度 ALHTS 催化剂的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectra of photocatalysts with different leaching concentrations: (a) ALHTS₀; (b) ALHTS_{20%}; (c) ALHTS_{40%}; (d) ALHTS_{60%}

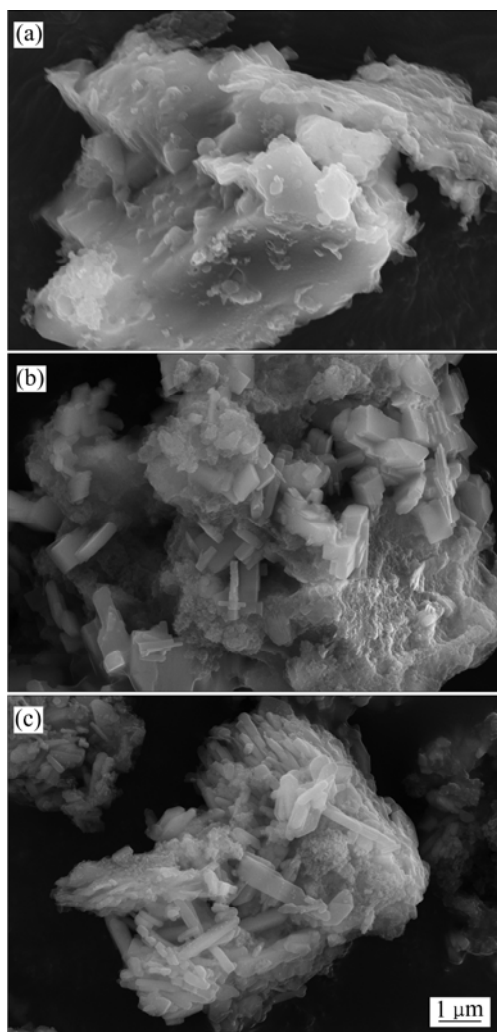


图3 不同酸浸浓度 ALHTS 催化剂的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of photocatalysts with different leaching concentrations: (a) ALHTS_{20%}; (b) ALHTS_{40%}; (c) ALHTS_{60%}

面形貌发生了较大变化, 由于各物种溶解速度的差异, 在高钛渣表面形成凹凸不平的结构, 且酸浸浓度越大, 这种结构越明显。由 XRD 分析可知, 凹槽是攀钛透辉石和富钛透辉石快速溶解后留下的, 随着攀钛透辉石和富钛透辉石的进一步溶解, 高钛渣逐渐破裂成小颗粒(见图 3(b)和(c)), 小颗粒中的主要物相可能是酸解反应速度慢的钙钛矿^[13]。

图 4 和 5 分别为不同酸浸浓度的 ALHTS_x 催化剂的氮气吸附-脱附曲线和脱附孔体积分布曲线。根据 IUPAC 标准规定, 4 个样品的曲线形状都是典型的 IV 型等温线, 滞后环为 H3 型。ALHTS₀、ALHTS_{20%}、ALHTS_{40%} 和 ALHTS_{60%} 催化剂的比表面积分别为 17.07、43.9、36.6、8.18 m²/g。4 个样品等温线的吸附体积在相对压力 p/p_0 为 0.4~0.99, 有较大气体凝聚量且垂直相距较近, 介孔较规则, 通常是片状(板状)粒子形成的狭缝型孔^[14](见图 3)。由图 5 中样品的孔体积分布可知, 不同酸浸浓度获得的 ALHTS_x 催化剂的孔径随酸浸浓度的增大而先降低再增大, ALHTS₀、ALHTS_{20%}、ALHTS_{40%}、ALHTS_{60%} 的平均孔半径分别为 4.80、3.89、6.72、14.11 nm。因此, 酸浸浓度增大时(>20%), ALHTS 催化剂的比表面积降低、平均孔半径增大。这是由于当催化剂是多孔性的, 总表面积主要由内表面(细孔的内壁)提供, 外表面可忽略不计, 孔径越小, 数目越多时比表面积越大^[14]。而高钛渣是自然冷却渣, 表面光滑且致密, 因此, ALHTS₀ 比表面积较小, 平均孔径较大(4.8 nm)。

图 6 所示为 ALHTS_{20%} 催化剂的 TG-DTA 谱。由图 6 可知, 当煅烧温度达到 900 °C 时, ALHTS_{20%} 催化剂的质量损失为 15.3% 左右。对比 TG 和 DTA 谱发现, 102.3 °C 的吸热峰对应于催化剂所吸附的 H₂O 发生脱附; 而 300~900 °C 的吸热峰对应于催化剂所吸附的硫酸盐发生分解反应及表面羟基发生脱附, 会导致催化剂质量损失的增加。一般认为催化剂表面羟基的脱附会导致表面活性位置减少, 从而降低污染物的吸附数量, 导致污染物的降解率减少^[15]。此外, 随着温度的升高, ALHTS_{20%} 催化剂的质量持续减少, 这是由于催化剂所含杂质过多, 导致温度升高后质量减少。

紫外-可见漫反射光谱所对应的光学吸收一般由带间跃迁、化学杂质或缺陷跃迁和带内跃迁共同影响。目前, 普遍认为导带与价带之间的带间跃迁会产生较陡的吸收边, 而位于吸收边附近的宽的吸收肩带则由禁带中的缺陷能级产生^[16]。图 7 所示为不同酸浸浓度 ALHTS_x 催化剂的紫外可见吸收光谱。由图 7 可见, 随着酸浸浓度的增大(>20%), ALHTS_x 催化剂在紫外

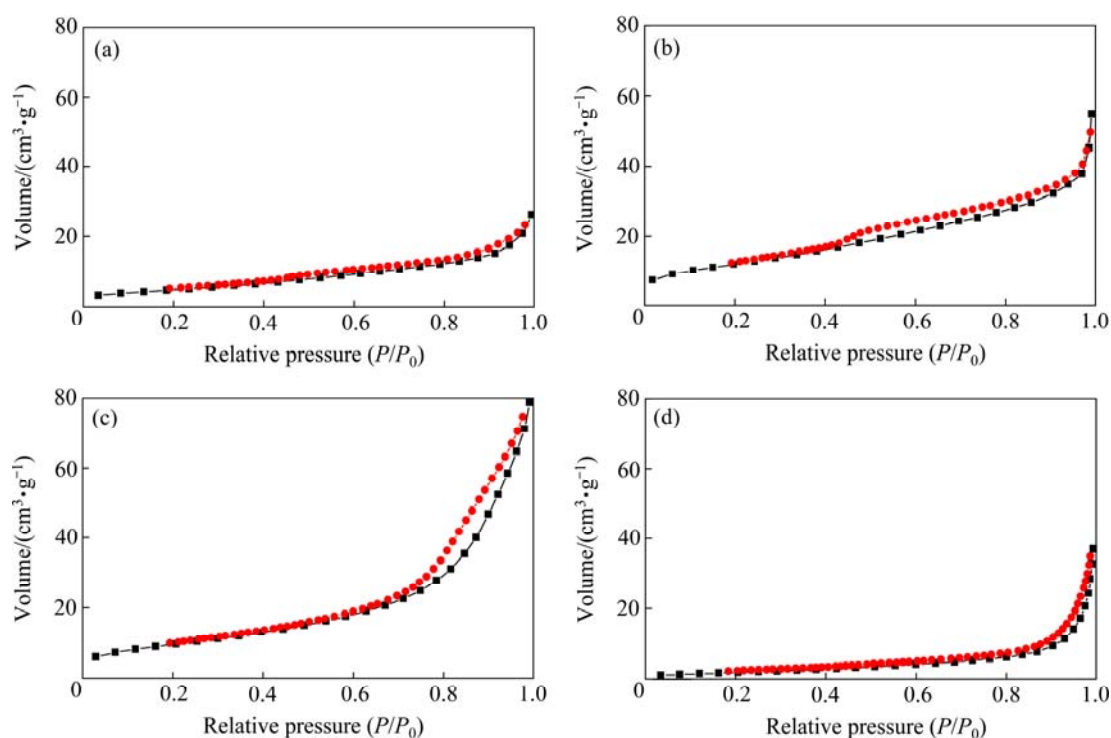


图 4 不同酸浸浓度的 ALHTS_x 催化剂的氮气吸附-脱附曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherm curves of ALHTS_x catalysts with different leaching concentrations: (a) ALHTS_0 ; (b) $\text{ALHTS}_{20\%}$; (c) $\text{ALHTS}_{40\%}$; (d) $\text{ALHTS}_{60\%}$

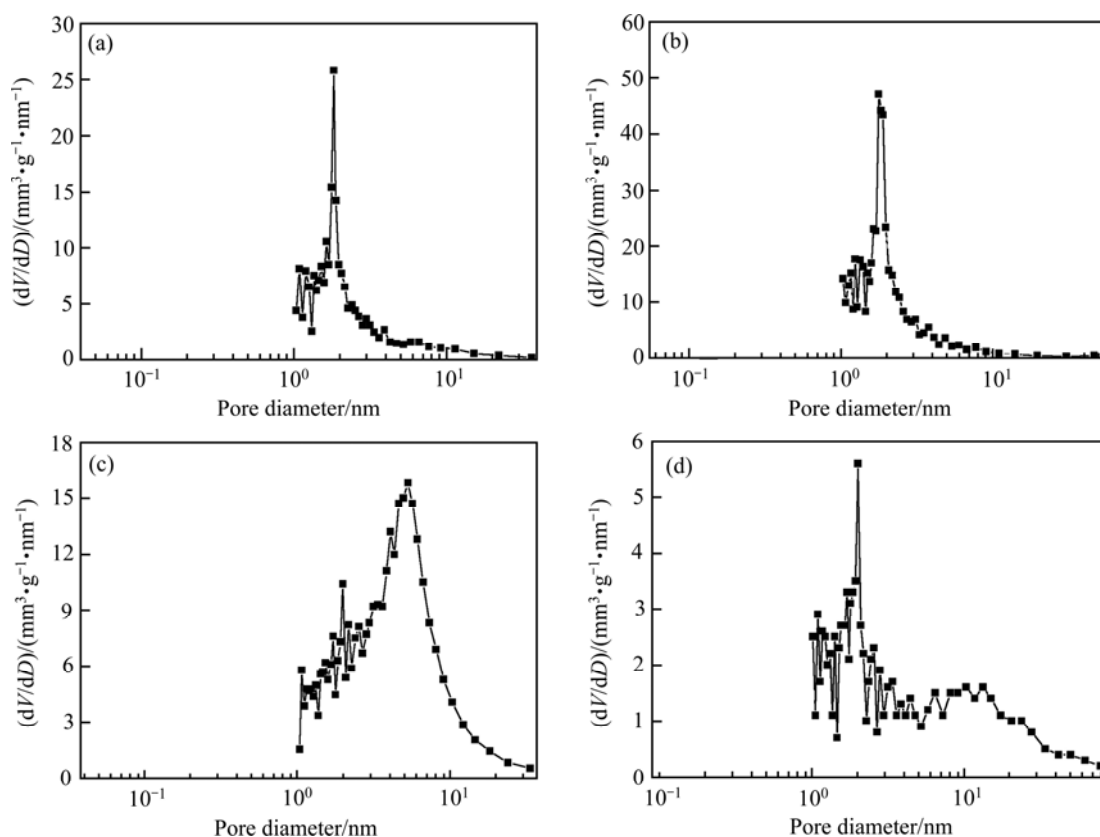
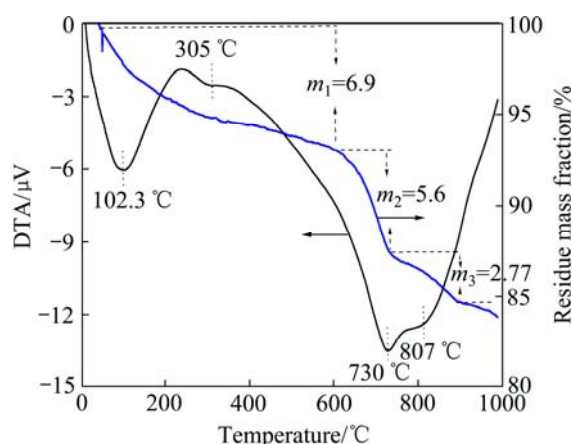
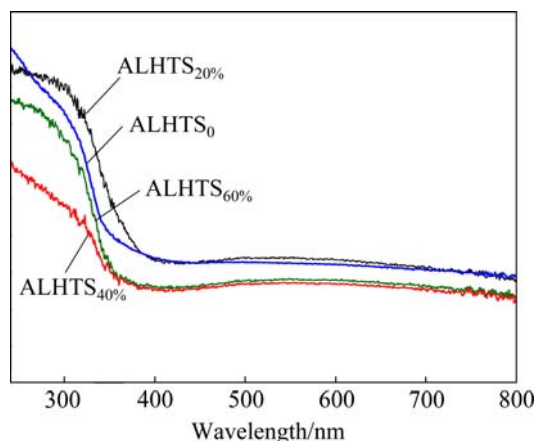


图 5 不同酸浸浓度的 ALHTS_x 催化剂的脱附孔体积分布曲线

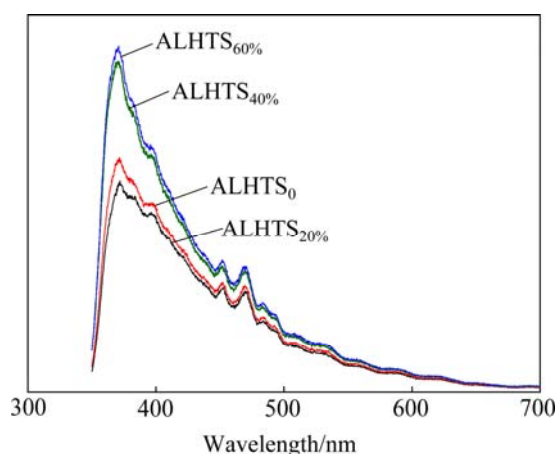
Fig. 5 Pore size distribution curves of ALHTS_x catalysts with different leaching concentrations: (a) ALHTS_0 ; (b) $\text{ALHTS}_{20\%}$; (c) $\text{ALHTS}_{40\%}$; (d) $\text{ALHTS}_{60\%}$

图6 ALHTS_{20%}催化剂的TG-DTA曲线Fig. 6 TG-DTA curves of ALHTS_{20%} photocatalysts图7 不同酸浸浓度 ALHTS_x 催化剂的紫外可见吸收光谱Fig. 7 UV-Vis diffuse reflectance spectra of ALHTS_x catalysts at different leaching concentrations

及可见区域的光吸收能力先减小再增大, 且催化剂的吸收边向紫外光方向发生了红移, 其中 ALHTS_{20%} 催化剂在紫外及可见区域的光吸收能力最强。

图8所示为不同酸浸浓度 ALHTS_x 催化剂的光致发光光谱。由图8可见, 室温下, 用 325 nm 的激发波长激发所产生的 ALHTS_x 催化剂的光致发光光谱显示出 369 nm 有很明显的峰, 还有 4 个比较弱的峰位于 398、451、470 和 484 nm, 这些峰对应的禁带宽度分别为 3.36、3.12、2.75、2.64 和 2.56 eV。而报道的 TiO₂ 禁带宽度为 3.11~3.32 eV^[17]。由图8可见, 随酸浸浓度的增大, 峰强度随之增大; 虽然 ALHTS_{40%} 和 ALHTS_{60%} 的峰强度基本无差别, 但 ALHTS_{40%} 和 ALHTS_{60%} 的峰强度远大于 ALHTS_{20%} 的峰强度。一般认为光致发光谱是由受激发的电子-空穴对的再复合造成的, 较低的光致发光谱强度表明: 在光的照射下,

催化剂中的电子-空穴对具有较低的再复合率, 因而具有较高的光催化活性^[17]。此外, 由于 ALHTS_x 催化剂有着复杂的化学成分, 这些化学成分会产生复杂的能级结构, 因此很难解释清楚它的光致发光光谱。在可见区域存在发光峰, 产生了与 ALHTS_x 催化剂特殊的缺陷特征相关的辐射跃迁的产生, 说明 ALHTS_x 催化剂带隙中存在施主或受主能级。由于 ALHTS_x 催化剂具有较宽的光谱响应范围, 使其有望成为一种前景可观的可见光催化剂。

图8 不同酸浸浓度 ALHTS_x 催化剂的光致发光光谱Fig. 8 Photoluminescence spectra of ALHTS_x catalyst at different leaching concentrations

2.2 ALHTS_x 光催化活性

无光照条件下 ALHTS_x 催化剂对甲基橙的吸附效果可以忽略不计。图9所示为不同酸浓度 ALHTS_x 催化剂的脱色率。在有光照条件下, 随着酸浸浓度的提高, ALHTS_x 催化剂的光催化活性先增大再逐渐降低, 其中 ALHTS_{20%} 的催化活性最高, 在相同反应条件下 (未调 pH), 甲基橙光催化 30 min 后的脱色率达到 87%。从 XRD 分析可知, 酸浸浓度对 ALHTS_x 催化剂的晶相组成没有影响, 但是改变了催化剂中各矿物含量, 钙钛矿随着酸浸浓度的增大而先增大再减小。虽然 ALHTS_{40%} 催化剂中钙钛矿的特征峰强度最大 (见图 1), 但在此浓度下, 硫酸钙的特征峰强度也显著增强, 而酸解反应生成微溶的硫酸钙附着在高钛渣颗粒表面, 抑制了 ALHTS_{40%} 催化剂的光催化活性, 导致 ALHTS_{40%} 光催化效率明显降低 (见图 9)。而 ALHTS_{20%} 催化剂中, 硫酸钙的特征峰强度较低, 而钙钛矿的特征峰强度较大, 硫酸钙的抑制作用还不明显; 从图 3 可知, 随着酸浸浓度的增大, 高钛渣表面形貌发生了较大变化, 由于各物种溶解速度的差异, 在高钛渣表面形成凹凸不平的结构, 且酸浸浓度越大, 这

种结构越明显。ALHTS_{20%}、ALHTS_{40%}和 ALHTS_{60%} 催化剂的比表面积随着酸浸浓度增大而减小, ALHTS_{20%}的比表面积最大。由于多相催化反应发生在催化剂表面上,一般说,催化剂表面积越大,其上所含有的活性中心越多。由图 7 可知,随着酸浸浓度降低,ALHTS_x 催化剂在紫外及可见区域的光吸收能力先减小再增大,且催化剂的吸收边向紫外光方向发生了红移,ALHTS_{20%}催化剂在紫外及可见区域的光吸收能力最强。由图 8 可知,随酸浸浓度的减小,峰强度减小,较低的光致发光谱强度意味着在光的照射下,催化剂中的电子-空穴对具有较低的再复合率。综上所述,ALHTS_{20%}催化剂具有较高的光催化活性。

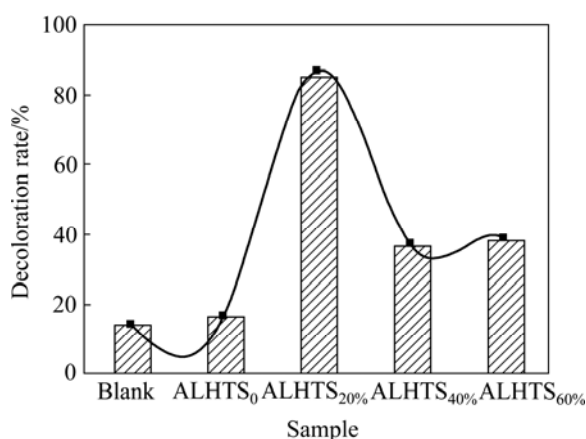


图 9 不同酸浸浓度 ALHTS_x 催化剂的脱色率

Fig. 9 Photocatalytic oxidation efficiency of methyl orange by ALHTS_x catalyst at different leaching concentrations

3 结论

1) 在不同酸浸浓度下制备 ALHTS_x 催化剂, ALHTS_x 催化剂由钙钛矿、透辉石(攀钛透辉石和富钛透辉石)、硫酸钙等多种物相组成。

2) 随着酸浸浓度的增大(>20%), ALHTS_x 催化剂表面凹凸不平的结构越明显, 其比表面积减小, ALHTS_{20%}的比表面积最大, 同时, ALHTS_x 催化剂在紫外及可见区域的光吸收能力先减小再增大, 光致发光谱强度增大。

3) 由于 ALHTS_{20%}的钙钛矿含量较高、比表面积最大、在紫外-可见区域的光吸收能力最大且电子-空穴对具有较低的再复合率, 因此, ALHTS_{20%}具有较高的光催化活性。

REFERENCES

- [1] 霍红英, 刘国钦, 邹敏, 马光强. 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.
HUO Hong-ying, LIU Guo-qin, ZOU Min, MA Guang-qiang. Discussion for comprehensive utilization of Pangang high titanium blast furnace slag[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(S1): 134-137.
- [2] 李玉海, 娄太平, 隋智通. 含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 719-722.
LI Yu-hai, LOU Tai-ping, SUI Zhi-tong. Selective enrichment of Ti component in Ti-bearing blast furnace slag and precipitation behavior of perovskite phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 719-722.
- [3] 熊瑶, 李春, 梁斌, 谢军. 盐酸浸出自然冷却含钛高炉渣[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 557-563.
XIONG Yao, LI Chun, LIANG Bin, XIE Jun. Leaching behavior of air cooled Ti-bearing blast-furnace slag in hydrochloric acid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 557-563.
- [4] 张悦, 王思佳, 薛向欣. 氨水沉淀法由含钛滤液提取二氧化钛[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3345-3349.
ZHANG Yue, WANG Si-jia, XUE Xiang-xin. Recovery of titanium dioxide from titanium-bearing solution by using ammonium as precipitant[J]. CIESE Journal, 2012, 63(10): 3345-3349.
- [5] LEI X F, XUE X X. Preparation of perovskite type titanium-bearing blast furnace slag photocatalyst doped with sulphate and investigation on reduction Cr(VI) using UV-Vis light[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(3): 928-933.
- [6] LEI X F, XUE X X, YANG H. Preparation of UV-visible light responsive photocatalyst from titania-bearing blast furnace slag modified with (NH₄)₂SO₄[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1771-1777.
- [7] YANG H, BAI L L, BU E J, ZHOU M, XUE X X. Effect of transition metal ions dopants on photocatalytic properties of Titania-bearing blast furnace slag[J]. Advanced Materials Research, 2010, 113/114(3): 2105-2109.
- [8] 王辉, 薛向欣, 杨合, 李述贤. 高温固相法制备钒掺杂含钛高炉渣光催化抗菌材料[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 414-417.
WANG Hui, XUE Xiang-xin, YANG He, LI Shu-xian. Study of preparation of vanadium oxide modified titanium-bearing blast furnace slag and its antibacterial activity[J]. Functional Materials, 2010, 41(3): 414-417.
- [9] 张悦, 杨合, 薛向欣. 由含钛高炉渣合成复合肥料及甜菜栽培实验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(12):

- 1721-1723.
- ZHANG Yue, YANG He, XUE Xiang-xin. Synthesis of compound fertilizer from titanium-bearing blast furnace slag and cultivation experimental study on sugar beet[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2011, 32(12): 1721-1723.
- [10] 李 晨. 空冷高钛型高炉渣中主要组分的分离提取研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2012: 1-64.
- LI Chen. Study on the separation and extraction of the main components from air-cooled high ti-bearing blast furnace slag[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012: 1-64.
- [11] 李俊翰. 攀钢含钛高炉渣中钛组分的分离提取研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010: 1-64.
- LI Jun-han. Study on the separation and extraction of titanium components from Ti-bearing blast furnace slag [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010: 1-64.
- [12] 张 鹏, 刘代俊, 毛雪华, 陈建钧. 水淬含钛高炉渣的盐酸浸取研究[J]. 钢铁钒钛, 2012, 33(5): 6-9.
- ZHANG Peng, LIU Dai-jun, MAO Xue-hua, CHEN Jian-jun. Leaching of water quenched titanium-bearing blast furnace slag in hydrochloric acid[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2012, 33(5): 6-9.
- [13] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 1-508.
- PENG Wen-shi, LIU Gao-kui. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds[M]. Beijing: Science Press, 1982: 1-508.
- [14] 甄开吉. 催化作用基础[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 1-390.
- ZHEN Kai-ji. Base catalysis[M]. Beijing: Science Press, 2005: 1-390.
- [15] LIU F D, ASAKURAB K, HE H, LIU Y C, SHAN W P. Influence of calcination temperature on iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Catalysis Today, 2011, 164(1): 520-527.
- [16] TSUJI I, KATO H, KUDO A. Visible-Light Induced H_2 evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ solid solution photocatalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(23): 3565-3568.
- [17] DONG S S, ZHANG J B, GAO L L, WANG Y L, ZHOU D D. Preparation of spherical activated carbon-supported and $\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3$ -doped TiO_2 photocatalyst for methyl orange degradation under visible light[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(10): 2477-2483.

(编辑 王 超)