



含钛高炉渣构建具有土壤修复功效的 缓释肥料

叶瑞雪¹, 季益龙¹, 刘秉林², 代兵¹, 吕辉鸿^{1,2}, 何孝军², 冉松林¹, 雷昭²

(1. 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, 马鞍山 243000;

2. 安徽工业大学 化学与化工学院, 马鞍山 243002)

摘要: 以含钛高炉渣(钛渣)为原料, 以KOH和Fe₂O₃为改性剂, 采用高温焙烧法进行矿物相重构, 得到一种具有土壤修复功能的缓释肥料(重构钛渣)。结果表明: 在模拟太阳光照150 min降解污染物的实验中, 重构钛渣在营养元素溶出后对10 mg/L盐酸四环素溶液和10 mg/L亚甲基蓝溶液的降解效率分别为39.36%和49.84%。在重构钛渣的水溶出实验中, 钾、钙、镁、铝和硅元素的溶出量分别为642、461.47、382.40、378.58和1165.18 mg/L, 其硅溶出量超出国家硅肥标准量542.96 mg/L。植株的游离氨基酸含量由未施肥时的0.62%提高至0.65%, 维生素含量由未施肥时的0.10%提高至0.22%。

关键词: 缓释肥料; 含钛高炉渣; 原位掺杂; 矿物相重构; 有机污染物

文章编号: 1004-0609(2022)-09-2787-14

中图分类号: X756

文献标志码: A

引文格式: 叶瑞雪, 季益龙, 刘秉林, 等. 含钛高炉渣构建具有土壤修复功效的缓释肥料[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(9): 2787-2800. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42101

YE Rui-xue, JI Yi-long, LIU Bing-lin, et al. Slow-release fertilizer with soil remediation function constructed from titanium-bearing blast furnace slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(9): 2787-2800. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42101

近年来, 城市化和工业化的快速发展使我国土壤污染日益加剧, 特别是土壤中有机污染物的含量严重超标, 主要表现为土壤理化性质的恶化^[1]。污染物会在土壤中长期潜伏, 且不易检测出, 可对土壤中的植株、动物、微生物甚至饮用水造成持久性的危害^[2-3]。因此, 探寻实际可行的土壤修复技术意义重大。

同时随着社会的快速发展, 人们的生活品质也日益提高, 对金属资源的需求也在逐步增加, 因此冶炼金属的规模不断扩大^[4]; 在冶炼过程中会产生大量的副产物, 如果处理不当则会产生大量的废水和废气, 进而污染环境^[5-6]。以攀钢为例, 它主要

采用高炉冶炼钒钛磁铁矿工艺, 在高炉炼铁过程中会产生大量的含钛高炉渣^[7], 迄今为止已经累积数千万吨, 还以每年720万t的速度急剧增加^[8]。含钛高炉渣中主要化学成分为钙、镁、硅、铝、钛等元素, 不含有毒有害的重金属及放射性元素。在资源逐渐匮乏的背景下, 含钛高炉渣成为我国一种宝贵的二次资源, 但目前其在应用方面有所限制, 比如除了大宗量在混凝土骨料中应用外, 仅有的高值利用即由高温碳化-低温氯化制备钛白工艺, 但该工艺也存在氯化尾渣难以处理的难题。因此, 探寻含钛高炉渣的大宗量高附加值利用的方法意义重大。

杨合等^[9]以我国攀钢、承钢和马钢产生的三种

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1660110, 51804005, U1860102); 安徽省高校协同创新项目(GXXT-2020-072)

收稿日期: 2021-07-27; 修订日期: 2021-11-03

通信作者: 吕辉鸿, 教授, 博士; 电话: 15905558638; E-mail: lv_huihong@163.com

含钛高炉渣为原料制备催化剂,研究了其对亚甲基蓝等有机物污染降解效果;结果表明,含钛高炉渣具有一定的光催化活性,但 CaTiO_3 活性只能在紫外光区域响应。本课题组^[10]通过对含钛高炉渣进行热处理,并通过矿物相重构实现对含钛高炉渣中硅酸盐的高效解离,制备出一种可见光响应裂解水制氢催化剂;结果表明,与含钛高炉渣和商用钙钛矿钛酸钙相比,制备的样品表现出独特的可见光响应活性。随后,本课题组^[11]提出了一种从合成含钛高炉渣中提取钙钛矿型钛酸钙复合材料的新方法;用30%(质量分数)硝酸钠对钛渣进行热态改性后,重构了硅酸盐矿物相,使其在浸出过程中容易被稀盐酸溶液溶解,得到的浸渣钙中钛含量为88.3%, SiO_2 含量为1.4%,回收率可达到47%,证实了浸出过程为扩散控制。本课题组^[12-13]继而应用这一策略,从 MnO_2 掺杂的含钛高炉渣中成功提取出 $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ 基新型脱硝催化剂。基于本课题组先前大量工作可以发现,对含钛高炉渣进行优化重构后,固溶过渡金属元素有助于拓宽 CaTiO_3 光催化响应区间,同时可使含钛高炉渣中硅酸盐溶出;

实验发现,溶出的硅酸盐相含有大量利于植株生长的营养元素,如钾、钙、硅、镁、铝等。因此,提出将优化重构的含钛高炉渣作为缓释肥料应用于促进植株生长,同时实现对土壤中污染物的降解。

1 实验

1.1 实验材料及仪器设备

实验原料含钛高炉渣来自攀钢,主要化学成分如表1所示^[12]。

表1 含钛高炉渣的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti-slag (mass fraction, %)

TiO_2	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Other
19.48	26.65	24.29	13.86	6.65	5.39	3.98

实验过程所用的主要试剂见表2。

实验过程所用的主要仪器设备见表3。

实验过程所用的主要材料表征仪器设备见表4。

表2 主要实验试剂

Table 2 Main experimental chemical reagent

Chemical reagent	Chemical formula	Purity	Source
Ferric oxide	Fe_2O_3	AR	Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.
Potassium hydroxide	KOH	AR	Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.
Tetracycline hydrochloride	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	AR	Tianjin Institute of Chemical Reagents
Methylene blue	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	AR	Tianjin Institute of Chemical Reagents
Hydrochloric acid	HCl	AR	Nanjing Chemical Reagent Co. Ltd.
Absolute ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3$	AR	Sinopharm Chemical Reagent Co. Ltd.

表3 实验仪器设备

Table 3 Experimental instruments and equipment

Instrument and equipment	Type and model	Manufacturer
High temperature box furnace	JXL1800	Shanghai Jiugong Electric Appliance Co. Ltd.
Planetary ball mill	QM-3SP2	Nanjing University Instrument Plant
Pulverizer	JS11s	Huanyu Group Co. Ltd.
Analytical balance	FA2004	Shanghai Liangping Instrument Co. Ltd.
Digital display constant temperature water bath	HH-2	Changzhou Guohua Electric Appliance Co. Ltd.
Deionized water preparation	MUL-9000	Shanghai Precision Co. Ltd.
Electric blast drying oven	DHG-9030A	Shanghai Yiheng Scientific Instrument Co. Ltd.
Grinding and polishing machine	MoPao260E	Laizhou Weiyi Experimental Machine Manufacturing Co. Ltd.
Ultrasonic cleaning apparatus	KQ-100KDE	Kunshan Ultrasonic Instrument Co. Ltd.

表4 测试表征设备

Table 4 Test characterization equipment

Equipment	Type	Sample characterization conditions or principles
X-ray diffractometer (XRD)	Ultima-IV	Cu target; Working tube voltage: 40 kV; Tube current: 40 mA; Step speed: 20 (°)/min; Scanning range: 10°–80°
Scanning electron microscopy-energy spectrum analyzer(SEM-EDS)	JSM–6490LV	It is mainly based on excited region will produce secondary electron sample surface magnified topography image
X-ray fluorescence analyzer(XRF)	ARL Advent’ X Intellipower 3600	By measuring energy and intensity of characteristic X-rays emitted during transition of excited elements, corresponding elements and content were determined
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	Thermo scientific K α	X ray source excitation source: Al K α ray ($h\nu=1486.6$ eV) Beam spot: 400 μm Vacuum of analysis room is better than 5.0×10^{-5} Pa Operating voltage: 12 kV Filament current: 6 mA
Uv-visible spectrophotometer (UV-Vis DRS)	Shimazu UV–3600, Japan	The UV-vis diffuse reflectance spectrum of sample was measured by integrating sphere attachment with standard BaSO $_4$ powder as reference, and scanning range was 200 nm–800 nm
Inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP)	Agilent 720ES	With high sensitivity, low detection limit, wide linear range, fast testing speed, wide application range and many other characteristics, can quickly and accurately determine more than 70 kinds of elements in the sample

1.2 实验方法

1.2.1 缓释肥料制备方法

将含钛高炉渣破碎, 烘干, 置于粉磨罐中粉磨 60 s, 称取 100 g 含钛高炉渣粉末与 10 g 分析纯 Fe₂O₃ 以及 33 g KOH 粉体, 混合研磨均匀后置于坩埚中。在箱式炉中以 5 °C/min 升温速率加热至 1500 °C, 保温 1 h 后随炉冷却至室温, 再进行样品破碎, 研磨, 得到掺杂铁元素的重构含钛高炉渣, 即为具有土壤修复功效的缓释肥料, 记为钛渣-Fe (KOH); 控制其他实验过程相同, 将只进行 30%(质量分数)KOH 碱改性的钛渣记为钛渣-KOH(30%), 只进行 10%(质量分数)Fe₂O₃ 掺杂的钛渣记为钛渣-Fe(10%)。将制备的缓释肥料钛渣-Fe(KOH)进行球磨, 再用稀盐酸浸出, 进一步去除可溶性硅酸盐。浸出条件如下: 盐酸浓度 8%(质量分数), 固液比 1:15 (g/mL), 温度 30 °C, 浸出时间 1 h。在搅拌机转速固定的水浴锅中完成浸出, 然后进行抽滤, 烘干, 得到的样品记为钛渣-Fe。

1.2.2 盐酸溶出试验

依据中国农业行业标准《硅肥》(NY/T 797—

2004)所述方法测定钛渣-Fe(KOH)、含钛高炉渣以及钛渣-Fe(10%)中的营养元素含量。分别取 2 g 钛渣-Fe(KOH)、含钛高炉渣样品以及钛渣-Fe(10%), 研磨至 0.25 mm 以下置于 500 mL 干燥的烧杯中, 加入 300 mL(质量分数为 2%)盐酸溶液, 于 30 °C 恒温振荡箱中进行振荡, 振荡频率 180 r/min, 振荡 80 min。振荡结束后, 立即进行抽滤, 取 200 mL 浸出液, 进行电感耦合等离子发射光谱(ICP)测试, 获得钾、钙、镁、铝等元素含量并记录数据。

1.2.3 水溶液浸出试验

依据标准《缓释肥料》(GB/T 23348—2009), 测试钛渣-Fe(KOH)的初期溶出率。具体做法: 称取样品 10 g 放入 250 mL 玻璃瓶中, 加入 200 mL 水, 加盖密封, 室温放置 24 h; 取样时将玻璃瓶上下颠倒三次, 再进行离心取上清液 50 mL, 进行 ICP 测试并记录数据。

1.2.4 缓释肥的应用及肥效评价

植株种植采用四季小香葱, 具体种植四季小香葱的方法为: 采用直径一致的圆形塑料盆, 分成三组, 分别施加制备的钛渣-Fe(KOH)肥料(以下简称

制备肥)、购买于京东史丹利自营店的史丹利园艺复合肥料(以下简称商品肥)及不施加肥料(以下简称未施肥)。种植初期,前两组分别添加肥料10 g,待长出幼苗再次施肥2 g,后每隔一星期施肥2 g,并定期拍照观察。最终待植株成熟之后,统计植株的生长状况(如株高、成活率、绿叶数等)以及采摘之后进行营养品质(如可溶性糖、维生素C、游离氨基酸的含量)检测。其中,植株生长状况指标检测方法如下:1)株高,用直尺测量根部至顶部的高度(除去差异较大两组,其余组求平均数);2)产量,植株采摘之后直接测产量;3)成活株数及叶子分支数,直接计数。植株营养品质指标检测方法如下:1)维生素C的含量采用2,6-二氯靛酚滴定法测定;2)可溶性糖的含量采用蒽酮法测定;3)游离氨基酸的含量采用高效液相色谱法测定。

1.2.5 光催化性能测试

以300 W氙灯作为光源(全光谱),用循环水保持恒温。取0.05 g钛渣-Fe分别加入100 mL(浓度10 mg/L)亚甲基蓝(MB)溶液和100 mL(浓度10 mg/L)盐酸四环素(TC-HCl)溶液中,在光照之前进行暗反应30 min,使混合液达到吸附平衡。光催化过程中,每隔30 min取3 mL溶液,在转速10000 r/min下离心1 min,取上清液倒入石英比色皿中,置于紫外可见分光光度计中,在664 nm处测量亚甲基蓝吸光度以及350 nm处测量TC-HCl吸光度并计算降解率。相同实验条件下,还测试了0.05 g含钛高炉渣降解100 mL(浓度10 mg/L)的TC-HCl,以及空白对照组不加样品降解100 mL(浓度10 mg/L)的TC-HCl。

1.2.6 总有机碳测试

以亚甲基蓝(MB)和盐酸四环素(TC-HCl)为目标污染物在钛渣-Fe体系中测试总有机碳含量(TOC)。以300 W氙灯作为光源(全光谱),用循环水保持恒温,取0.1 g钛渣-Fe分别加入200 mL(浓度10 mg/L)亚甲基蓝溶液和200 mL(浓度10 mg/L)盐酸四环素溶液中,在光照之前进行暗反应30 min,使混合液达到吸附平衡。光催化3 h后将降解之后的溶液在转速5000 r/min下进行离心分离5 min。将离心液采集在棕色玻璃瓶中并充满采样瓶,不留顶空。最后采用HJ 501—2009进行总有机碳含量测定。此外,还采用同样的实验方法以亚甲基蓝(MB)和盐酸四环素(TC-HCl)为

目标污染物测试了含钛高炉渣体系中的总有机碳含量。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

采用X射线衍射(XRD)分析了钛渣焙烧前后的物相变化,图1所示为不同样品的XRD谱。由图1可以看到,含钛高炉渣的主要物相为钙钛矿相和透辉石相;含钛高炉渣与10%Fe₂O₃焙烧后,钙钛矿相与透辉石相依然存在,同时产生新的物相铁镁氧化物;含钛高炉渣与30%KOH焙烧后,钙钛矿相的峰强度增加,透辉石相减少,出现钾铝硅酸盐相。当100 g的钛高炉渣与10 g Fe₂O₃和33 g KOH共同焙烧后,产物主要由钙钛矿、钾铝硅酸盐以及少量铁镁氧化物组成。上述结果表明,高温矿物相重构后钛渣透辉石相减少,可溶性钾铝硅酸盐相增多。

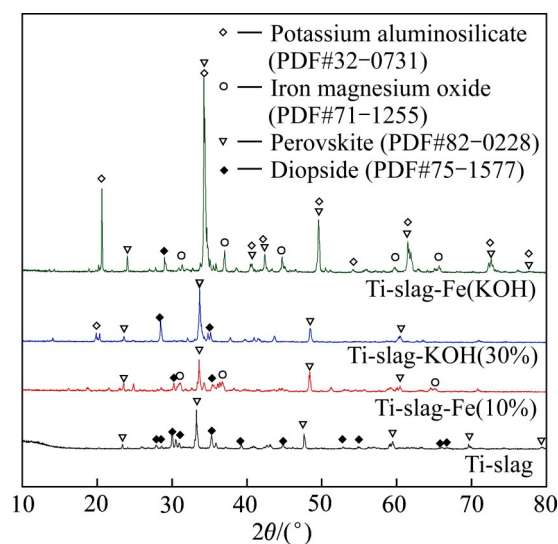


图1 含钛高炉渣、钛渣-KOH(30%)、钛渣-Fe(10%)、钛渣-Fe(KOH)的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of Ti-slag, Ti-slag-KOH(30%), Ti-slag-Fe(10%) and Ti-slag-Fe(KOH)

2.2 扫描电镜(SEM)与能谱(EDS)微区分析

采用扫描电镜与能谱结合的方法对样品内部物相组成做进一步分析,结果如图2所示。从图2(a)可以看出,钛渣-KOH(30%)有四个不同衬度的区域,对应四个不同的矿物相,分别标记为A1(灰白色)、A2(灰色)、A3(浅灰色)、A4(黑色)。结合表5

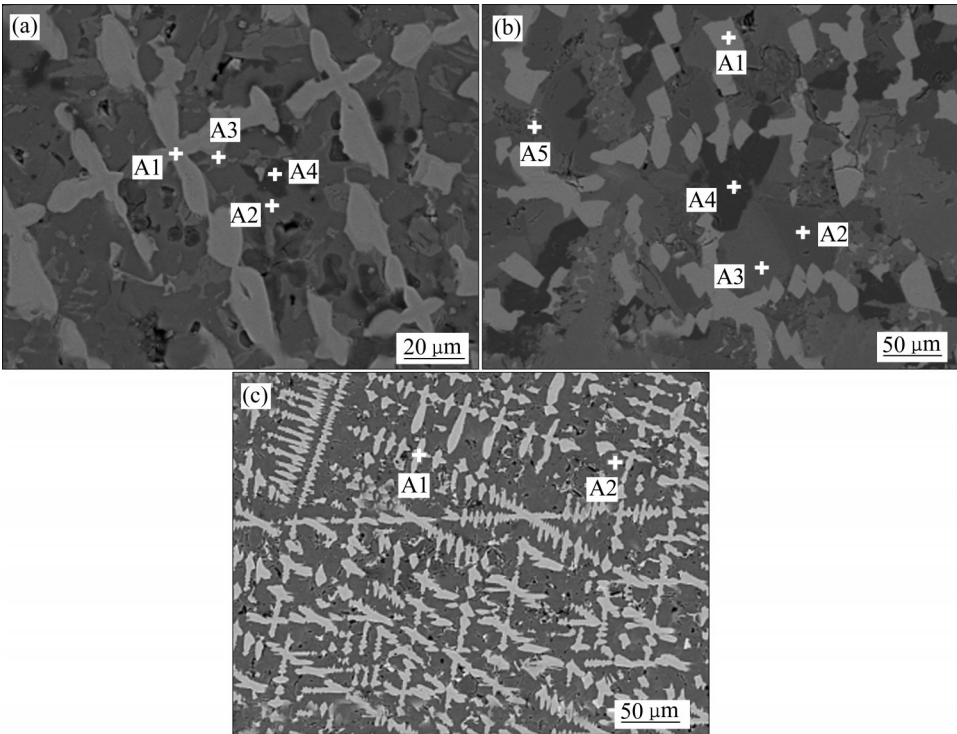


图2 重构钛渣的SEM像

Fig. 2 SEM images of reconstructing titanium slag: (a) Ti-slag-KOH(30%); (b) Ti-slag-Fe(10%); (c) Ti-slag-Fe(KOH)

表5 钛渣-KOH(30%)、钛渣-Fe(10%)以及钛渣-Fe(KOH)的EDS能谱分析结果

Reconstructing titanium slag		Mass fraction/%							
		O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	K
Ti-slag-KOH(30%)	A 1	47.22	1.64	1.62	2.66	25.46	20.14	0.96	—
	A 2	43.23	7.82	17.64	28.40	—	1.12	1.55	—
	A 3	51.43	7.77	0.79	16.10	22.80	0.38	0.03	—
	A 4	46.76	9.95	8.16	19.99	1.10	0.63	1.41	—
Ti-slag-Fe(10%)	A 1	57.34	—	—	—	20.76	18.27	1.67	—
	A 2	50.41	17.92	9.76	13.22	14.90	—	0.56	—
	A 3	55.43	6.29	—	16.31	11.18	1.68	3.56	—
	A 4	50.75	29.88	—	16.63	1.67	—	0.57	—
	A 5	53.75	0.83	1.95	7.57	25.71	9.36	2.12	—
Ti-slag-Fe(KOH)	A 1	57.53	1.22	1.13	2.16	20.03	14.23	3.16	0.55
	A 2	50.61	4.55	9.76	13.22	—	—	2.25	18.41

中钛渣-KOH(30%)的EDS能谱分析结果可知,A1为钙钛矿相,A2为硅酸盐相,A3为透辉石相,A4为镁铝尖晶石相。从图2(b)可以看出,钛渣-Fe(10%)有五个不同衬度的区域,分别标记为A1(灰白色)、A2(灰色)、A3(浅灰色)、A4(黑色)、A5(白色)。结合表5中钛渣-Fe(10%)的EDS能谱分析结果可知,A1为钙钛矿相,A2为镁铝尖晶石相,A3为

透辉石相,A4为硅酸盐相,A5为硅钙石相,其中A5矿物相占比较少。而由图2(c)可以观察到,钛渣-Fe(KOH)主要有两个不同衬度的区域,代表两个不同的相,分别标记为A1(灰白色)、A2(灰色)。结合表5中钛渣-Fe(KOH)的EDS能谱分析结果可知,A1为钙钛矿相,A2为硅酸盐相,其中钙钛矿相内Fe质量分数为3.16%。这说明碱热改性一方面

能使钙钛矿相富集^[14], 另一方面实现了Fe在钙钛矿中的固溶。

2.3 重构钛渣肥效分析

采用盐酸溶出试验测定了钛渣-Fe(KOH)样品的营养元素含量, 结果如表6所示。由表6可知, 钛渣-Fe(KOH)样品中硅、钙、镁、铝、钾的溶出浓度分别达到1165.18、461.47、382.40、378.58、642.00 mg/L, 而铬溶出浓度为0。其中, 硅含量比国家硅肥标准中的硅含量(622.22 mg/L)高出542.96 mg/L。不加KOH的钛渣-Fe(10%)样品中硅、钙、镁、铝、钾的溶出浓度分别为427.2、431.7、409.5、47.50、32.57 mg/L。相比于钛渣-Fe(KOH)样品, 钛渣-Fe(10%)样品的硅溶出浓度减少737.98 mg/L, 且钛渣-Fe(10%)的硅溶出浓度也没有达到国家硅肥标准(622.22 mg/L), 说明重构后硅酸盐更容易溶出; 钛渣-Fe(10%)样品的钙溶出浓度减少29.77 mg/L, 铝溶出浓度减少331.08 mg/L, 钾溶出浓度少609.43 mg/L。钛渣-Fe(10%)的镁溶出浓度比钛渣-Fe(KOH)高出27.1 mg/L, 主要原因是钛渣-Fe(KOH)样品经过碱热改性之后部分的镁与硅形成更容易溶出的硅酸盐。含钛高炉渣的硅、钙、镁、铝、钾元素溶出浓度分别为559.44、367.10、60.03、147.63和29.18 mg/L。比较可知, 钛渣-Fe(KOH)的钙、镁、铝、钾元素溶出浓度远高于含钛高炉渣。这说明钛渣-Fe(KOH)溶出的营养元素最多, 有利于植株的生长。已有研究表明, 缓释肥料初期营养元素溶出率不能超过40%, 否则会出现烧苗致使植株死亡的现象^[15]。为了测定钛渣-Fe(KOH)样品的初期养分释放量, 又进行了水溶液溶出试验, 结果如表6所示。硅、钙、镁、铝和钾的初期释放量分别为18.11、5.26、0.065、41.32和

1537.75 mg/L。由此可知, 重构优化后的含钛高炉渣是良好的缓释肥料, 其养分释放可以满足植株生长的营养需求。

2.4 小香葱栽培实验

为了测试钛渣-Fe(KOH)制备肥的实际肥效, 以四季小香葱为施肥对象进行了栽培实验, 其生长变化如图3所示。由图3可以看出, 施用钛渣-Fe(KOH)制备肥的植株大都为多瓣叶子, 长势良好, 植株产量大。施用商品肥的植株初期死亡率较高, 植株大多停止生长。未施肥植株初期生长表现良好, 但随着生长时间延长, 植株生长缓慢, 出现黄叶、死叶, 甚至倒下的现象。

表7所示为植株的生长情况统计。由表7可以看出施加制备肥植株的生长状况, 其株高为19 cm, 绿叶数为145个/盆, 黄叶数2个/盆, 产量42.31 g/盆, 成活率100%, 分枝37个/盆, 均为三组中最佳。因此, 植株的生长情况可以总结为: 施加钛渣-Fe(KOH)制备肥的植株生长最佳; 施加商品肥的植株前期死亡率较高, 后期成活率不佳; 未施肥的植株生长较为缓慢。

表8所示为植株的营养品质指标。由表8可知, 施用钛渣-Fe(KOH)制备肥的小香葱中维生素C和游离氨基酸含量最高, 分别占营养元素总量为0.22%和0.65%, 但其可溶性糖略低。

2.5 光催化性能测试

分别以10 mg/L盐酸四环素(TC-HCl)溶液和10 mg/L亚甲基蓝(MB)溶液为模拟污染物, 在模拟太阳光下对所得样品的有机物降解能力进行评价。

图4所示为钛渣、钛渣-Fe、空白组分别对TC-HCl溶液及MB溶液的降解效率。由图4(a)可知,

表6 盐酸溶出及水溶液浸出后各营养元素含量

Table 6 Element content after hydrochloric acid leaching and aqueous solution leaching

Reconstructing titanium slag	Content/(mg·L ⁻¹)					
	Si	Ca	Mg	Al	K	Cr
Ti-salg-Fe(KOH)	1165.18	461.47	382.40	378.58	642.00	0
	18.11 ¹⁾	5.26 ¹⁾	0.065 ¹⁾	41.32 ¹⁾	1537.75 ¹⁾	
Ti-salg-Fe(10%)	427.20	431.70	409.50	47.50	32.57	0
Ti-salg	559.44	367.10	60.03	147.63	29.18	
National standard silicon fertilizer	622.22					

1) Aqueous solution leaching result



图3 植株种植图

Fig. 3 Plant planting diagram

表7 植株的生长情况统计

Table 7 Statistics of plant growth

Treatment	Plant height/ cm	Green leaves number	Yellow leaves number	Yield/g	Survival rate pot/%	Branching number
Ti-slag-Fe(KOH)	19	145	2	42.31	100	37
Commercial fertilizer	3	8	10	—	22.22	—
No-treatment	13	87	13	22.35	100	21

表8 植株的可溶性糖、维生素C及游离氨基酸含量

Table 8 Soluble sugar, vitamin C and free amino acid contents of plants

Treatment	Mass fraction/%		
	Soluble sugar	Vitamin C	Free amino acid
Ti-slag-Fe(KOH)	9.07	0.22	0.65
Commercial fertilizer	—	—	—
No-treatment	12.69	0.10	0.62

含钛高炉渣、空白对照组及钛渣-Fe对TC-HCl的降解效率分别为45.33%、14.13%和39.36%；含钛高炉渣的降解效果最优，钛渣-Fe的略低，空白对照组的最低。结合TOC测试数值可知，含钛高炉渣

TOC去除率是低于钛渣-Fe的，其光催化降解效率高的原因推测为：含钛高炉渣中的组分多而杂，在光催化时降解率可能更高，但并未完全将其矿化。由图4(b)可知，含钛高炉渣、空白对照组及钛渣-Fe对MB的降解效率分别为51.97%、33.86%和49.84%；对MB的光催化降解效率仍然是含钛高炉渣最高，钛渣-Fe次之，空白对照组最低。推测含钛高炉渣降解效率高的原因与TC-HCl一样，归于含钛高炉渣组成复杂。值得注意的是，在两组不同体系中MB降解效率都比TC-HCl有所提升，再次说明TC-HCl的结构比MB的要稳定。图5所示为钛渣-Fe降解TC-HCl溶液及MB溶液的吸光度曲线。由图5(a)可知，在350 nm处吸光度随着时间的推移不断降低，表明光照条件下，羟基自由基使盐

酸四环素分子逐级降解,最终矿化为二氧化碳和水^[16]。由图5(b)可知,664 nm处吸光度随时间推移不断降低,表明光照下亚甲基蓝得到了有效的降解。上述结果表明,钛渣-Fe样品具有优良的光催化降解有机物性能。

2.6 TC-HCl、MB水溶液中总有机碳含量测定

对经降解后的TC-HCl、MB溶液进行了总有机碳含量测定,探明营养元素溶出后光催化剂对有机物的完全矿化性能。由表9可知,钛渣-Fe体系的TC-HCl、MB总有机碳含量分别比钛渣体系低157 mg/L、106 mg/L。说明掺杂重构的钛渣在营养元素溶出之后降解污染物的性能显著提升。同时可以发现含钛高炉渣与钛渣-Fe两个体系中,MB溶

液的总有机碳含量都比TC-HCl溶液的低,表明MB的完全去除率大于TC-HCl的,这可以归因于分子结构的不同。如图6(a)所示,TC-HCl有四个苯环,而图6(b)中MB中只有两个苯环与氮和硫元素相连,因而TC-HCl结构复杂且稳定,在降解过程中产生较多的中间产物。其降解中间产物识别及其可能的降解路线如图7所示。由图7可知,TC-HCl降解过程中首先产生不同结构的中间体($p=2, 3, 4, 5, 6$),再分别通过脱水、脱甲基、羟基化和脱酰胺化过程之后不稳定的环状结构被 $\cdot\text{OH}$ 开环氧化,形成相应的产物($p=7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17$);最后产生短链的小分子产物($p=18, 19$),被氧化成二氧化碳和水。由图8可知,MB降解过程中一方面产生中间产物($p=3, 4$),而中间产物($p=$

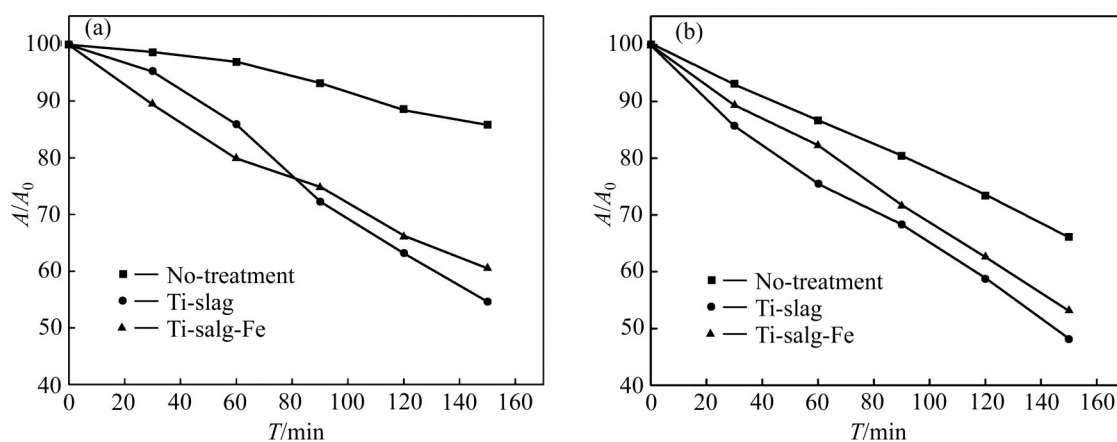


图4 钛渣、钛渣-Fe、空白组分别对TC-HCl溶液及MB溶液的降解效率

Fig. 4 Degradation efficiencies of TC-HCl solution(a) and MB solution(b) by Ti-slag, Ti-slag-Fe and black group, respectively

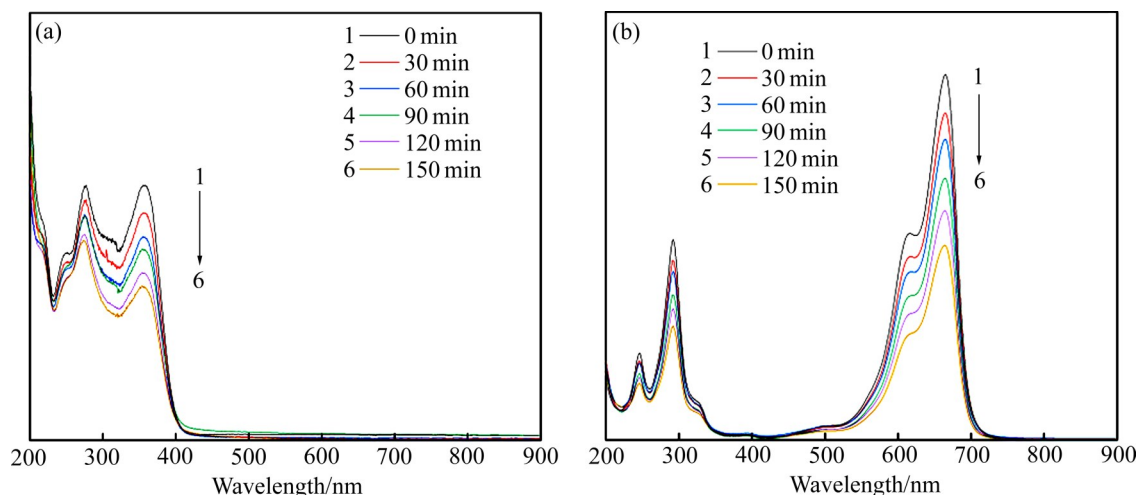


图5 钛渣-Fe降解TC-HCl溶液及MB溶液的吸光度曲线

Fig. 5 Absorbance curves of degradation of TC-HCl solution(a) and MB solution(b) by Ti-slag-Fe

3, 4)经过开环和氧化处理后,只剩下单环结构与支链结合。另一方面, N双键和S键在羟基自由基的存在下开始断裂,生成 $p=2$ 的中间产物。接下来是羟基化和氧化过程,先生成的产物为中间体($p=5$, 6, 7, 8),随后生成中间体($p=9$, 10, 11, 12, 13)。最终,生成小分子产物($p=14$, 15),被进一步氧化成二氧化碳和水。随着光照时间的延长,TOC含量的

不断降低进一步证实上述分析过程^[16-17]。

2.7 讨论

2.7.1 钛渣的重构

含钛高炉渣与过渡金属氧化物 Fe_2O_3 以及 KOH 高温共熔,使得部分Fe离子取代钙钛矿“B位”中的Ti形成杂质能级,固溶于钙钛矿相中,实现含钛

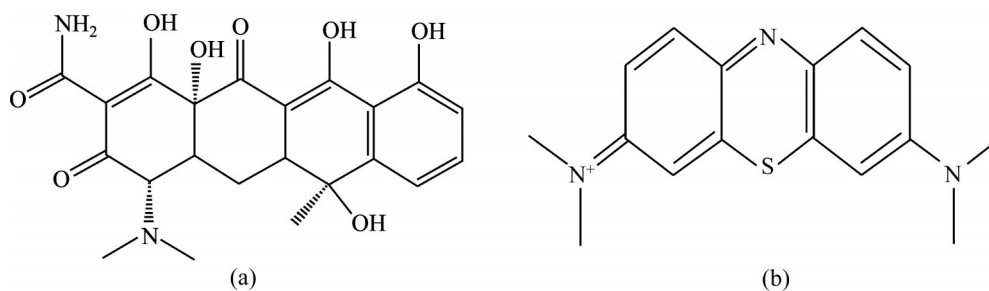


图6 有机污染物的结构简式

Fig. 6 Structure of organic pollutants in short form: (a) TC-HCl; (b) MB

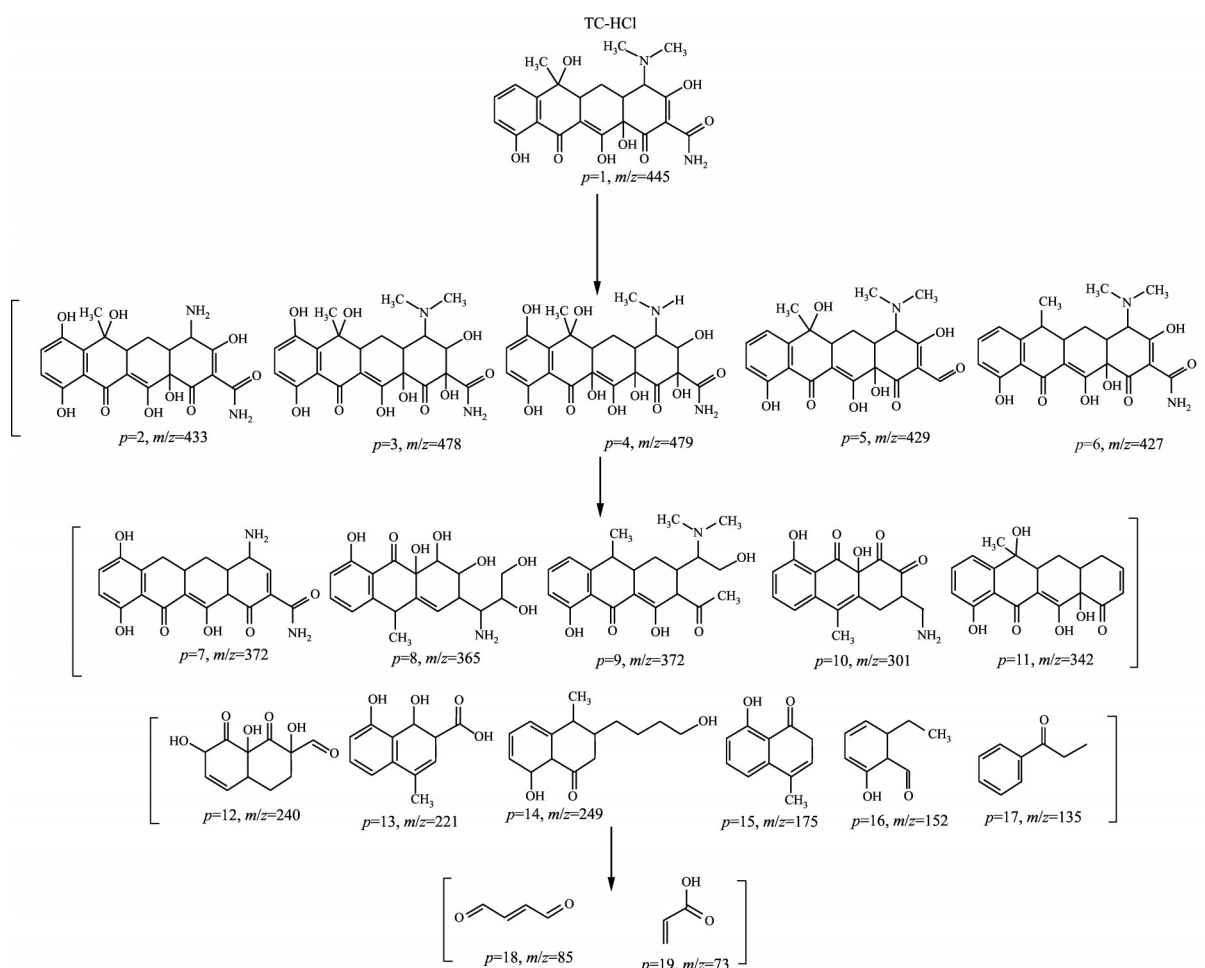


图7 盐酸四环素中间产物识别及其可能的降解路径

Fig. 7 Identification of intermediates of TC-HCl and possible degradation pathways (p is intermediate product; m/z is ratio of protons number to charges number)

表9 TC-HCl、MB 总有机碳含量

Table 9 Total organic carbon contents of TC-HCl and MB

Organic pollutant	Total organic carbon content/ (mg·L ⁻¹)	
	Ti-slag	Ti-slag-Fe
TC-HCl	679	522
MB	438	332

高炉渣中钙钛矿的优化,提高了钙钛矿的光催化性能。同时,经过碱热改性后,含钛高炉渣中的矿物相由以钙钛矿相和透辉石相为主演变为以掺杂过渡金属元素的钙钛矿相以及钾铝硅酸盐相为主,使含钛高炉渣中难溶的硅、钙、镁、铝等营养元素,转变为水溶性物质,能够更好地被植株吸收,促进生长。

2.7.2 重构钛渣的缓释肥效

重构优化的钛渣-Fe(KOH)作为肥料应用于四季小香葱的种植,与未施加肥料以及施加商品肥料的两组进行对照,可以看出施加重构钛渣组对小香葱的增产效果最为显著。营养品质测定结果表明,

施加重构钛渣的小香葱中游离氨基酸和维生素C含量都是最高的,可溶性糖含量与未施加肥料组植株的可溶性糖含量相比略低。维生素C和可溶性糖是反映蔬菜营养品质的重要指标,含量越高品质越好。游离氨基酸可组成机体内第一营养要素蛋白质,在蔬菜营养中的作用尤为重要,其含量越高则植株营养价值也越高。需要说明的是,植株可溶性糖含量受多种客观因素影响,如天气、光照、水分等。因此,以重构钛渣为肥料种植的植株可溶性糖略微偏低的结果对重构钛渣肥效的影响不大。

植物种植结果表现为:施加钛渣-Fe(KOH)制备肥的植株生长最佳,施加商品肥的植株前期死亡率较高,后期成活率不佳,未施肥的植株生长较为缓慢。这主要归因于肥料营养元素初期释放率,从水溶液实验中可知,施加制备肥后肥料初期释放率在缓释肥国标要求的15%内,因此施加制备肥组的植株在初期生长良好,后期制备肥也会缓慢释放植株生长所需的营养元素,促进植株生长。而在施加等量商品肥时,种植的植株在生长前期出现死亡,推测原因为施加商品肥后,肥料初期释放率过高。

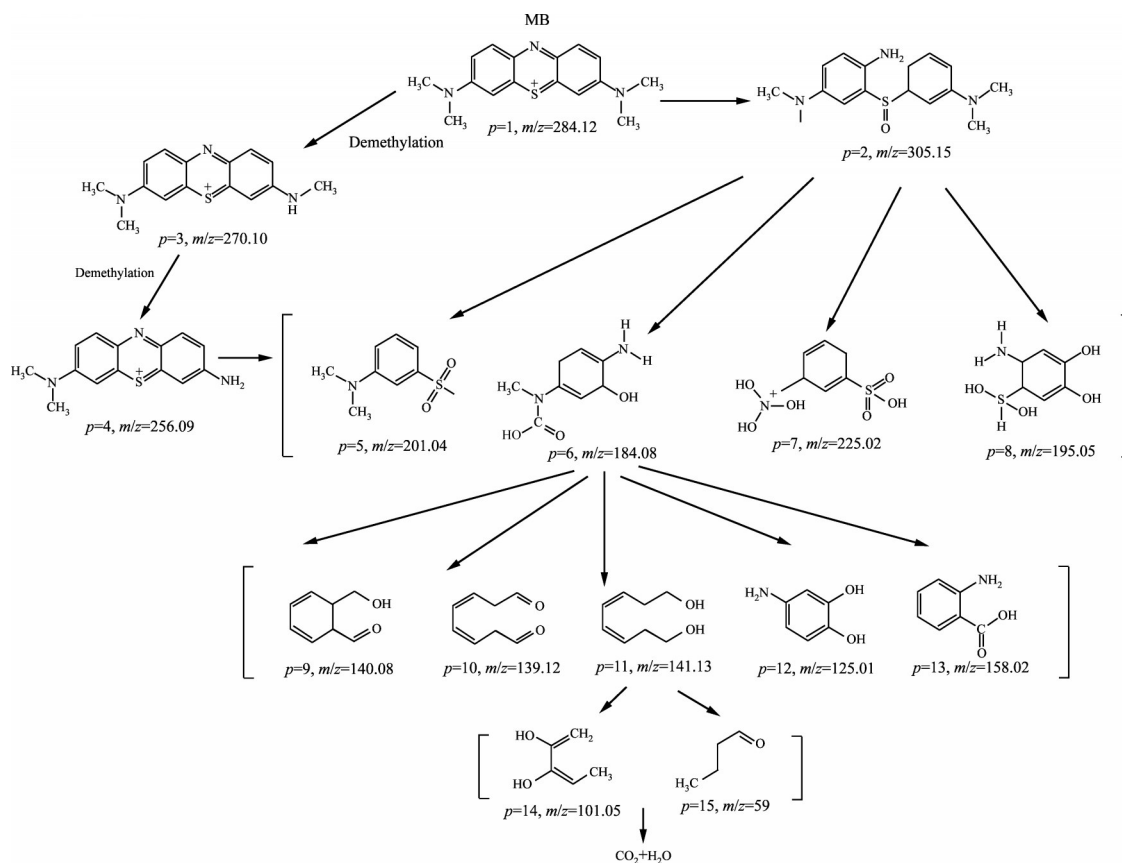


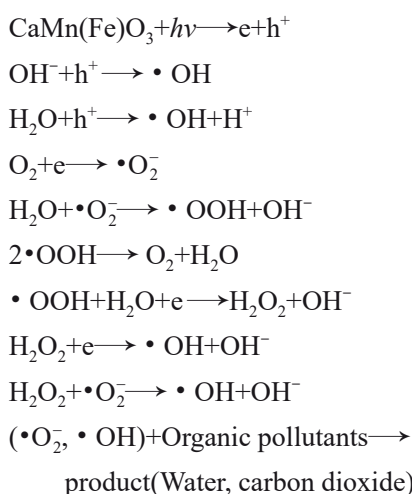
图8 亚甲基蓝染料中间产物识别及其可能的降解路径

Fig. 8 Identification of intermediates of MB and possible degradation pathways

有研究表明,施加的肥料初期释放率超过40%会导致植株烧苗、死亡,前期不能生长,后期生长过程则没有获得足够的营养元素供给,因此整个植株生长过程受到影响。未施肥组的植株在前期利用土壤中本身含有的养分生长,后期当土壤中养分用完后没有得到养分的持续供给,最终出现植株生长缓慢现象。

2.7.3 重构钛渣催化降解有机污染物

钛渣-Fe(KOH)制备肥料随着营养元素在土壤中的缓慢溶出,其内含的光催化活性组分(以钙钛矿为主的功能物相)得以暴露,这将大大地提高其光催化降解有机污染物的能力。钛渣-Fe(KOH)降解有机污染物的过程如下:



即污染物中的环状被 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 开环氧化。

光催化的机理可通过半导体能带理论来解释,即光催化反应过程是半导体吸收光子的能量大于或等于禁带宽度,价带电子受激发跃迁到导带,价带中留下光生空穴,导带里产生光生电子。而光生空穴具有强氧化能力,光生电子具有还原能力。光生电子和空穴可以与催化剂表面物质反应。

CaTiO_3 光降解有机污染物的过程主要有三步:1) CaTiO_3 吸收相应的光能,形成光生电子-空穴对;2) 分离的载流子转移到光催化剂表面的活性位点上;3) 表面的光生载流子促进了活性自由基的产生,进而降解有机污染物分子。但是 CaTiO_3 的禁带宽度理论值是3.50 eV,光催化过程中只能利用紫外光,和大多数半导体光催化剂一样对可见光没有响应,所以不能在太阳光下降解有机污染物。这些缺陷限制了最典型钙钛矿 CaTiO_3 半导体光催化剂产业的发展以及工业化的推广^[18-21]。

根据 $(Ah\nu)^{1/n} = C(h\nu - E_g)$,其中, A 为吸光指数, h 为普朗克常数, ν 为频率, E_g 为半导体禁带宽度, C 为常数。其中 n 与半导体类型相关,直接带隙半导体的 n 取1/2,间接带隙半导体的 n 为2,此处取1/2。利用UV-Vis DRS数据分别求 $(Ah\nu)^{1/n}$ 和 $h\nu = hc/\lambda$,其中, c 为光速, λ 为光的波长,在Origin中以 $(Ah\nu)^{1/n}$ 对 $h\nu$ 作图,将所得到图形中的直线部分外推至横坐标轴,交点即为禁带宽度值^[22-25]。图9所示为钛渣-Fe的计算带隙。由图9估算的钛渣-Fe的带隙宽度为2.30 eV。由此可知, CaTiO_3 带隙宽度由原来的3.50 eV降低到2.30 eV,这说明Fe的掺杂增强了催化剂吸收波长更长的光子的能力。其原因主要是金属离子的掺入能够在半导体带隙间引入新的杂质能级,光照下产生的光生电子从杂质能级跃迁到导带中,半导体就能吸收波长更长的光子^[16]。因此,铁的掺杂是钛渣-Fe具有可见光响应能力的关键举措。根据价带X射线光电子能谱(VB XPS)的测试数据作图,将所得到图形在0 eV附近的直线部分外推至与水平的延长线相交,交点即为价带位置1.62 eV,如图10所示,由此也可以知道导带位置为-0.68 eV,进而得出光催化机理图,如图11所示^[26-31]。

2.7.4 重构的含钛高炉渣应用范围

优化重构的含钛高炉渣在光催化降解有机污染物盐酸四环素及亚甲基蓝方面都具有一定效果,这表明重构钛渣对污染土壤具有修复作用,对健康土壤具有防污能力。同时,其自身的营养组分具有较好的肥效,可促进植株的增产。因此,优化重构的

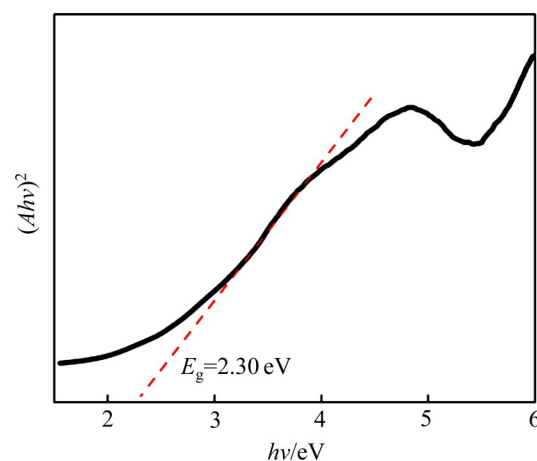


图9 钛渣-Fe的计算带隙

Fig. 9 Calculated band gap of prepared Ti-slag-Fe samples

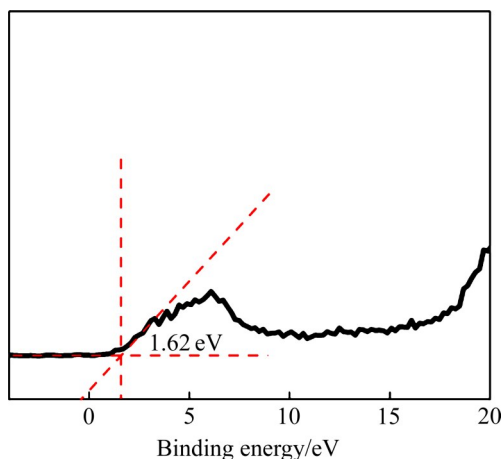


图10 钛渣-Fe的VB XPS图

Fig. 10 VB XPS diagram of Ti-slag-Fe sample

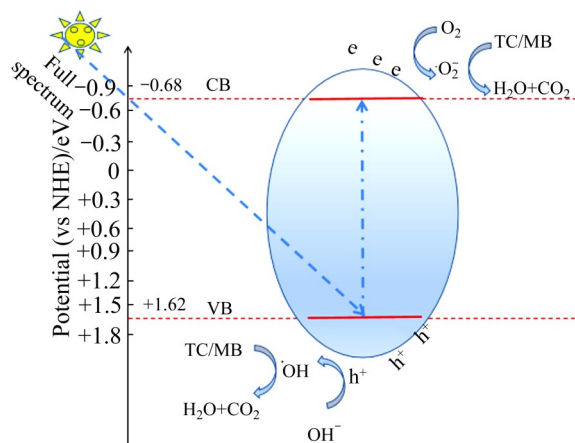


图11 光催化降解TC-HCl/MB溶液机理图

Fig. 11 Photocatalytic degradation mechanism diagram of TC-HCl/MB solution

含钛高炉渣可以施用的领域包括健康土壤与受有机物污染的土壤。

3 结论

1) 以含钛高炉渣为原料, 通过高温共熔法进行过渡金属铁掺杂以及KOH碱热改性, 重构出具有土壤修复功效的缓释肥料。一方面, 铁的掺杂使钙钛矿具有可见光响应能力; 另一方面, 含钛高炉渣中原本难溶的硅酸盐中的硅、钙、镁、铝等元素, 重构后转变为可缓慢溶出的营养元素。

2) 在模拟太阳光照150 min时, 重构含钛高炉渣在营养元素溶出后可降解10 mg/L盐酸四环素溶液和10 mg/L亚甲基蓝溶液, 其降解效率分别达到

39.36%和49.84%。

3) 将含钛高炉渣重构优化制备的缓释肥料应用于四季小香葱的种植, 与未施肥以及施加商品肥组的植株对照可知: 制备肥在植株的生长状况方面(包括株高、绿叶数、黄叶数、成活率、分枝数、产量)表现最佳。在植株的营养品质方面, 施加重构含钛高炉渣制备肥组的植株中游离氨基酸含量达0.65%, 可溶性糖含量达9.07%, 维生素含量0.22%; 未施肥组的植株中游离氨基酸含量达0.62%, 可溶性糖含量达12.69%, 维生素含量0.10%; 相同条件下施加商品肥组的植株成活率不高, 未能生长。

4) 本文通过简单的一步熔融法以含钛高炉渣为原料构建了具有土壤修复功能的缓释肥料, 这不仅为我国含钛高炉渣绿色短流程高值资源化利用提供重要依据, 也为此类高硅冶金渣的综合利用提供了全新的思路。

REFERENCES

- [1] XU Y F, DAI S X, MENG K, et al. Occurrence and risk assessment of potentially toxic elements and typical organic pollutants in contaminated rural soils[J]. Science of the Total Environment, 2018, 630(15): 618-629.
- [2] ZHANG H Y, YUAN X Z, XIONG T, et al. Bioremediation of co-contaminated soil with heavy metals and pesticides: influence factors, mechanisms and evaluation methods[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398(15): 125657.
- [3] POPESCU M, ROSALES E, SANDU C, et al. Soil flushing and simultaneous degradation of organic pollutants in soils by electrokinetic-Fenton treatment[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2017, 108: 99-107.
- [4] 殷瑞钰. 钢厂模式与工业生态链——钢铁工业的未来发展模式[J]. 中国冶金, 2003, 38(12): 18-25.
YIN Rui-yu. Steel mill model and industrial ecological chain—The future development model of steel industry[J]. China Metallurgy, 2003, 38(12): 18-25.
- [5] 何水清. 钢铁厂固体废物处理与利用[J]. 中国资源综合利用, 2001(4): 16-18.
HE Shui-qing. Treatment and utilization of solid waste in steel works[J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2001(4): 16-18.
- [6] 王荣凯, 邹建新, 高邦禄. 攀枝花钛资源综合利用的合理途径探讨[J]. 四川有色金属, 2001(3): 63-66.
WANG Rong-kai, ZOU Jian-xin, GAO Bang-lu. On the

- rational ways for comprehensive utilization of Panzhihua titanium resources[J]. *Sichuan Nonferrous Metal*, 2001(3): 63–66.
- [7] ZHANG L, ZHANG L N, WANG M Y, et al. Recovery of titanium compounds from molten Ti-bearing blast furnace slag under the dynamic oxidation condition[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(7): 684–693.
- [8] CHEN D S, ZHAO L S, LIU Y H, et al. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245(15): 588–595.
- [9] 杨合, 薛向欣, 左良, 等. 含钛和稀土高炉渣光催化降解活性艳红X-3B[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(9): 896–899.
- YANG He, XUE Xiang-xin, ZUO Liang, et al. Photocatalytic degradation of brilliant red X-3B with blast furnace-slag containing titanium and rare earth oxides[J]. *Journal of Silicate*, 2003, 31(9): 896–899.
- [10] LÜ H H, LI N, 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(6): 1317–1320.
- [11] WU M Z, LÜ H H, LIU M C, et al. Direct extraction of perovskite CaTiO_3 via efficient dissociation of silicates from synthetic Ti-bearing blast furnace slag[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 167: 8–15.
- [12] ZHANG Z L, LÜ H H, LI X Z, et al. Conversion of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ -based photocatalyst for photocatalytic reduction of NO via structure-reforming of Ti-bearing blast furnace slag[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10299–10309.
- [13] 吕辉鸿, 张正利, 李肖昂, 等. 原位优化含钛高炉渣制备光热耦合烟气脱硝催化剂的方法: CN201810408490.7[P]. 2018–09–11.
- LÜ Hui-hong, ZHANG Zheng-li, LI Xiao-mao, et al. In situ optimization of photothermal coupling catalyst for flue gas denitration from titanium-containing blast furnace slag: CN201810408490.7[P]. 2018–09–11.
- [14] 张正利. 含钛高炉渣中钙钛矿的原位掺杂、提取及性能探讨[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018.
- ZHANG Zheng-li. Study on in-situ doped, extraction of perovskite from Ti-bearing blast furnace slag and its application[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2018.
- [15] 向阳. 新型有机高分子缓控释肥制备、降解机理以及应用效果研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- XIANG Yang. Study on preparation, degradation mechanism and application effect of novel organic polymeric slow and controlled release fertilizers[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [16] 刘畅, 丁博, 叶瑞雪, 等. ZnS纳米粒子修饰 FeWO_4 纳米棒增强可见光催化活性研究[J]. *功能材料*, 2020, 51(3): 3026–3030.
- LIU Chang, DING Bo, YE Rui-xue, et al. ZnS nanoparticles modified FeWO_4 nanorods to enhance visible light photocatalytic activity[J]. *Functional Materials*, 2020, 51(3): 3026–3030.
- [17] 刘畅. 钨酸亚铁基异质结体系构建及其光催化性能提高机理研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020.
- LIU Chang. Construction of ferrous tungstate-based heterojunction system and its mechanism for improving photocatalytic performance[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2020.
- [18] 易兴权. CaTiO_3 光催化剂的制备及其掺杂改性研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- YI Xing-quan. Synthesis of CaTiO_3 photocatalyst and its doping modification[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2017.
- [19] MA Z Y, HU L L, LI X B, et al. A novel nano-sized MoS_2 decorated Bi_2O_3 heterojunction with enhanced photocatalytic performance for methylene blue and tetracycline degradation[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 15824–15833.
- [20] 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): 1–4.
- ZHANG Shi-qiu, WANG Wei-qing. Manganese modified Ti-bearing blast furnace slag type photocatalyst degrade Cr^{6+} in waste water[J]. *Metal Mine*, 2017(5): 1–4.
- [21] SUN Y, XU L, JIN P K, et al. Simultaneous removal of colorless micropollutants and hexavalent chromium by pristine TiO_2 under visible light: An electron transfer mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405(1): 126968.
- [22] WU S Q, LI X Y, TIAN Y Q, et al. Excellent photocatalytic degradation of tetracycline over black anatase- TiO_2 under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406(15): 126747.
- [23] FANG Z, LI Q, SU L, et al. Efficient synergy of photocatalysis and adsorption of hexavalent chromium and rhodamine B over $\text{Al}_4\text{SiC}_4/\text{rGO}$ hybrid photocatalyst under visible-light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 548–560.
- [24] WANG W J, NIU Q Y, ZENG G G, et al. 1D porous tubular $\text{g-C}_3\text{N}_4$ capture black phosphorus quantum dots as 1D/0D metal-free photocatalysts for oxytetracycline hydrochloride degradation and hexavalent chromium reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273(15): 119051.
- [25] DU X D, YI X H, WANG P, et al. Enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and diclofenac sodium degradation under

- simulated sunlight irradiation over MIL-100(Fe)/g-C₃N₄ heterojunctions[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40: 70–79.
- [26] WANG M, ZENG Y B, DONG G H, et al. Br-doping of g-C₃N₄ towards enhanced photocatalytic performance in Cr(VI) reduction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(10): 1498–1510.
- [27] LI Y X, WANG X, WANG C C, et al. S-TiO₂/UiO-66-NH₂ composite for boosted photocatalytic Cr(VI) reduction and bisphenol A degradation under LED visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399(15): 123085.
- [28] SURESH M, SIVASAMY A. Fabrication of graphene nanosheets decorated by nitrogen-doped ZnO nanoparticles with enhanced visible photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dye[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 114112.
- [29] LIN Y, YANG C P, WU S H, et al. Construction of built-in electric field within silver phosphate photocatalyst for enhanced removal of recalcitrant organic pollutants[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(38): 2002918.
- [30] ZHOU L P, DAI S Q, XU S A, et al. Piezoelectric effect synergistically enhances the performance of Ti₃₂-oxo-cluster/BaTiO₃/CuS p-n heterojunction photocatalytic degradation of pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 291(15): 120019.
- [31] TIAN F, CHEN J, CHEN F G, et al. Boosting hydrogen evolution over Ni₆(SCH₂Ph)₁₂ nanocluster modified TiO₂ via pseudo-Z-scheme interfacial charge transfer[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 292(5): 120158.

Slow-release fertilizer with soil remediation function constructed from titanium-bearing blast furnace slag

YE Rui-xue¹, JI Yi-long¹, LIU Bing-lin², DAI Bing¹, LÜ Hui-hong^{1,2}, HE Xiao-jun², RAN Song-lin¹, LEI Zhao²

(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction and Comprehensive Utilization of Resources, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: Using titania-containing blast furnace slag (Ti-slag) as raw material and using KOH and Fe₂O₃ as modifier, a kind of slow-release fertilizer with soil remediation function was obtained by high temperature roasting method via mineral phase reconstruction(refactoring Ti-slag). The results show that during the degradation experiment of organic pollutants after simulated sunlight irradiation for 150 min, the degradation rate of tetracycline hydrochloride solution (10 mg/L) by reconstruction of Ti-slag after leaching nutrient elements is 39.36%, the degradation rate of methylene blue solution (10 mg/L) is 49.84%. During the fertilizer efficiency test, the dissolved amount of potassium, calcium, magnesium, aluminum and silicon in the reconstructed Ti-slag are 642, 461.47, 382.40, 378.58 and 1165.18 mg/L, respectively, and the dissolved amount of silicon exceeds the national standard of silicon fertilizer by 542.96 mg/L. The content of free amino acids in chives increases from 0.62% without fertilization to 0.65% and the vitamin content increases from 0.10% without fertilization to 0.22%.

Key words: slow-release fertilizer; Ti-bearing blast-furnace slag; in situ doping; mineral phase reconstruction; organic pollutant

Foundation item: Projects(U1660110, 51804005, U1860102) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(GXXT-2020-072) supported by the Collaborative Innovation of Universities in Anhui Province, China

Received date: 2021-07-27; **Accepted date:** 2021-11-03

Corresponding author: LÜ Hui-hong; Tel: +86-15905558638; E-mail: lv_huihong@163.com

(编辑 龙怀中)