

综合利用与环保

基于铜渣制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及其光催化-降解性能研究

蒋 周, 李 鹏, 闫炳基, 国宏伟

(苏州大学 沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215137)

[摘 要] 我国铜渣年产量已超过2 000万t,铜渣中的主要矿相成分为铁橄榄石和磁性氧化铁,铁含量超过30%,由于铁橄榄石具有较高的热力学稳定性,目前铜渣中铁的回收方式需要消耗大量能量,成本较高。磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)是一种具有阳离子空位的亚稳磁性材料,在污水处理、生物医学和催化领域具有广泛的应用。本文以铜渣为原料,通过低温碱熔-水解-煅烧工艺获得了具有较高纯度的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。试验结果表明,经550℃焙烧可将铜渣中的含铁矿相(铁橄榄石,磁铁矿)转化为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 前驱体; $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 前驱体水解-煅烧后可获得较高纯度的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,该 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 禁带宽度为2.20 eV,在可见光范围内具有良好的光催化活性;所制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的比表面积为 $9.354\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为14.88 nm,孔容为 $0.0348\text{ cm}^3/\text{g}$,饱和磁化强度为 19.13 emu/g ;在室温环境下对亚甲基蓝溶液开展光催化-降解性能研究,光降解过程符合拟一阶动力学模型,反应速率常数 K 为 $1.29 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ (20 mg/L);添加少量 H_2O_2 能够提高光降解效率; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料由于具有顺磁性,光降解结束后可实现固液相分离,在多次循环光降解性能测试中表现出优异的稳定性。该工艺采用低温碱熔,能量消耗低,为铜渣的资源化利用提供了一种新途径。

[关键词] 铜渣;铁资源利用; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;亚稳磁性材料;顺磁性;光催化;亚甲基蓝;回收成本

[中图分类号] TF811;X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)04-0088-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.04.012

0 引言

世界上有超过80%的铜是通过火法冶炼从硫化铜精矿中提取出来的^[1],但采用火法生产精炼铜不可避免会产生大量的炉渣,每生产出1 t精炼铜将伴随着2~3 t的铜渣^[2-3]。据统计,2021年我国精炼铜产量达到了1 049万t,铜渣产量超过2 000万t。铜渣^[4-5]通常易碎难磨,密度高,矿相组成复杂,其主要成分为铁橄榄石(Fe_2SiO_4)、磁性氧化铁

(Fe_3O_4),且含有少量As、Co、Cu、Pb和Zn^[6]。国内铜渣主要应用于制备水泥、建筑材料和提取有价金属。铜渣属于低钙高硅熟料,可以直接作为铁原料加入到水泥中,加入超细铜渣的混合水泥可有效降低水泥的累积水化热^[7];铜渣作为细骨料加入量40%时^[8],混凝土仍具有良好的力学性能,但其中的重金属限制了铜渣在水泥行业的大规模应用。铜渣具有良好的力学性能、稳定性与耐腐蚀性,可广泛应用于道路修筑、耐火材料等,以铜渣为原料生产的地质聚合物具有良好的隔热性能^[9],但对于其中的金属元素利用率低下。由于铜渣含有大量的铁资源(31.3%~40.5%),因此长期以来铁的综合利用是铜渣处理的研究热点。目前,主要的处理方式是磨矿磁选、湿法浸出和改性焙烧,但由于铁橄榄石具有较高的热力学稳定性,铁硅分离过程较困难,不可避免需要消耗大量的能量,工艺产物附

[收稿日期] 2022-12-28 [修订日期] 2023-01-30

[录用日期] 2023-02-04 [出版日期] 2023-08-28

[第一作者] 蒋周(1998—),男,江苏淮安人,硕士,研究方向为冶金固废资源综合利用。

[通信作者] 李鹏(1986—),男,副教授。

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52074185)

[引用格式] 蒋周,李鹏,闫炳基,等.基于铜渣制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及其光催化-降解性能研究[J].中国有色冶金,2023,52(4):88-96.

加值较低。因此寻求一条简单高效的铜渣资源化途径具有重要意义。

铁氧体是一种具有重要应用价值的功能材料,主要包括氧化铁(Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 以及其他尖晶石 (MeFe_2O_4 , Me 代表 Mg、Co、Zn、Ni 等)。其中,磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)是一种具有阳离子空位的亚稳磁性材料,在污水处理、生物医学和催化领域具有广泛的应用。Rezvan 等^[10] 利用铜渣负载 CoFe_2O_4 制备出一种对苯酚具有降解效果的催化剂,但仅利用了铜渣良好的机械性能和热稳定性,没有充分利用其中的铁元素。Liu 等^[11] 使用氧化铁和氢氧化钠合成铁酸钠然后经过水解和热处理获得了具有 9.03 emu/g 饱和磁化强度和 322.8 Oe 矫顽力的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。郑航等^[12] 利用化学共沉淀法制备出 Fe_3O_4 纳米颗粒并通过加热氧化得到粒径 10 nm 的红棕色 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。尹晓红等^[13] 利用共沉淀法结合溶胶-凝胶法制得磁载光催化剂 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 经过 1.5 h 光降解后进行染料污水净化试验,染料去除率可达 90%,并且可通过外加磁场使得催化剂和液相分离。Sun 等^[14] 合成出非堆积 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}@\text{TiO}_2$ 双层中空纳米颗粒,减少了催化剂的禁带宽度,并且由于 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 空穴的协同处理,苯酚被快速降解。

本文以铜渣为原料,通过碱熔-水解-煅烧获得具有较高纯度的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,并对其成分、结构进行表征,还进行了试验,研究其在不同亚甲基蓝染料浓度和不同双氧水用量情况下的光催化-降解性能,本研究为铜渣的资源化利用提供一种新途径。

1 试验部分

1.1 原料

试验所使用的铜渣产自国内某铜厂,经过处理后的铜渣粒度均小于 $74\ \mu\text{m}$,将其放于真空干燥箱中 $90\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,然后取出并密封保存。大量研究表明^[15-16],铜渣中的全铁含量一般在 40% 左右,主要化学成分见表 1,结合 XRD 分析(图 1),可以判断该铜渣主要矿相为 Fe_2SiO_4 和 Fe_3O_4 ,同时还有少量 Al_2O_3 、 CaO 、 ZnO 等金属氧化物。

1.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及其光降解性能研究

试验流程及参数如图 2 所示。为保证水解时 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的生成,需加入过量的氢氧化钠。首先将等质量的铜渣和氢氧化钠(国药,AR)研磨混匀后,

表 1 铜渣的主要化学组成(质量分数)
Table 1 Main chemical components of copper slag
(mass fraction) %

成分	含量	成分	含量
TFe	38.13	S	0.30
SiO_2	31.08	P	0.01
MgO	1.17	Mn	0.25
Al_2O_3	5.44	Zn	2.58
CaO	1.83	As	0.02
CuO	0.27		

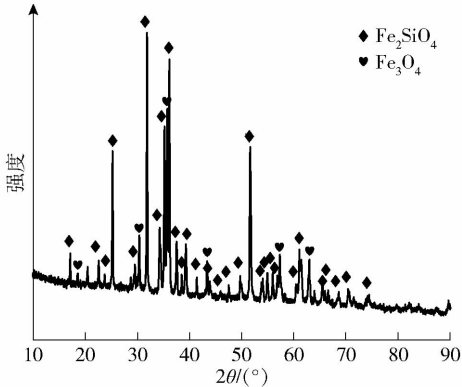


图 1 铜渣原料的 XRD 结果

Fig. 1 XRD results of copper slag raw materials

置于反应炉内在空气气氛中($500\ ^\circ\text{C}$ 、 $800\ ^\circ\text{C}$)进行碱熔焙烧 1 h。随后待炉温降至 $300\ ^\circ\text{C}$,迅速取出样品放于干燥罐中自然冷却。接着,将焙烧样品浸于 $80\ ^\circ\text{C}$ 去离子水中搅拌 1 h,随后将浆液离心分离得到固体沉淀,放入烘箱中干燥。最后,将样品放于马弗炉中在 $500\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 获得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

利用合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 开展亚甲基蓝光催化-降解性能试验,并对其动力学进行研究。首先,配置 3 组不同浓度 12 mg/L、15 mg/L、20 mg/L 的亚甲基蓝溶液,利用紫外可见分光光度计测量溶液吸光度并建立浓度与吸光度的关系基线。然后,向光催化反应器中加入 200 mL 一定浓度的亚甲基蓝溶液,并置于黑暗环境中以避免亚甲基蓝自行光解。接着,称取 30 mg $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 加入到光催化反应器中,以 300 r/min 转速下进行搅拌,待 120 min 后吸附达到平衡。随后打开氙灯光源在 $30\ ^\circ\text{C}$ 温度下进行光降解。在吸附与光降解过程中每隔 30 min 取样,在离心机中以 3 000 r/min 离心 3 min 后取上层溶液放入石英比色皿,通过紫外可见分光光度计测量其浓度

变化,并根据式(1)计算去除率。

$$\text{去除率} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为溶液初始浓度, mg/L; C_t 为 t 时刻的溶液浓度, mg/L。

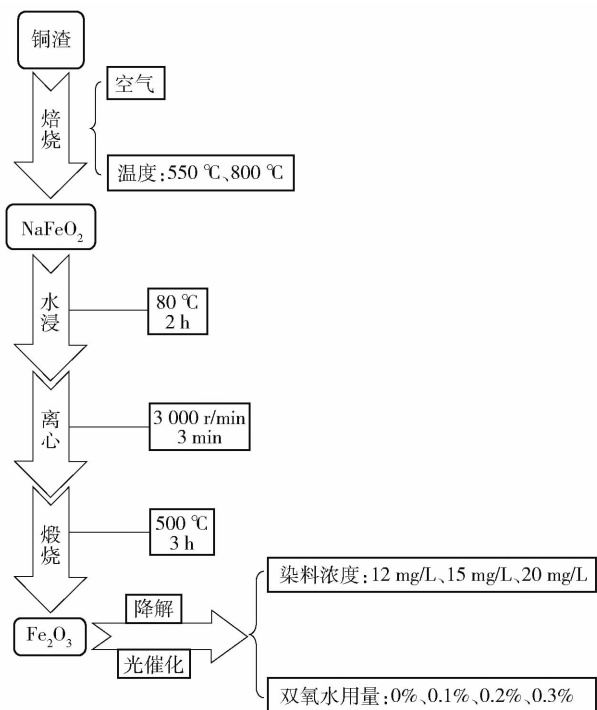
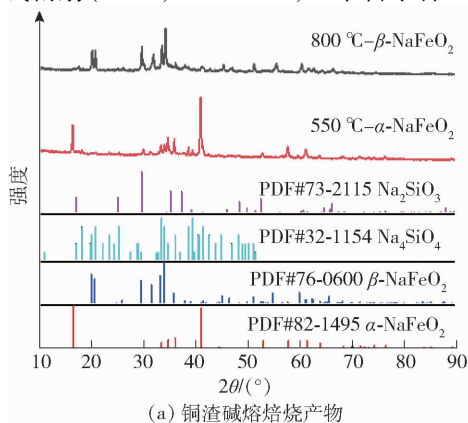


图2 基于铜渣制备 γ - Fe_2O_3 光催化-降解材料及其性能测试

Fig.2 Preparation based on copper slag γ - Fe_2O_3 photocatalytic-degradation material and performance tests

1.3 表征手段

使用 X 射线衍射 (XRD, Ultima IV, 日本科学株



式会社)测定原料矿相,工作条件为 Cu-K α 辐射、40 kV 工作电压、40 mA 工作电流,在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 范围内以 $20^\circ/\text{min}$ 扫描速度进行测量。通过扫描电子显微镜 (SEM, SU5000, 日本日立公司 Oxford EDS X-MAX 20, 牛津) 观察反应产物的形貌,并通过能谱仪 (EDS) 分析材料微区的元素种类和含量。通过 X 射线荧光光谱分析 (XRF, XRF-1800, 日本岛津) 获得样品的化学成分和含量,元素测定范围: 4Be-92U, 管电流 140 mA, 最大扫描速度 $300^\circ/\text{min}$ 。利用紫外可见漫反射光谱 (UV-3600I PLUS, 日本岛津) 对样品进行光谱分析。使用美国 Quantachrome Nova 4000e 进行比表面积和孔径分布测试。使用美国 Lake Shore 公司 7404 型对样品进行磁滞回线 (VSM) 表征,测试灵敏度可达到 5×10^{-7} emu, 测试条件为 ± 2 T。使用北京普析 TU-1810 紫外可见分光光度计测定亚甲基蓝的吸光度来表征浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 γ - Fe_2O_3 的合成

由图 3(a) 可知,当焙烧温度为 550°C 时,焙烧产物主要为 α - NaFeO_2 、 Na_4SiO_4 和少量的 Na_2SiO_3 , 而焙烧温度为 800°C 时,焙烧产物中 α - NaFeO_2 转变为 β - NaFeO_2 。化学反应见式 (2) ~ (4), 在富氧条件下铜渣中含铁矿相 (Fe_2SiO_4 、 Fe_3O_4) 加速氧化,同时 NaOH 分解为 Na_2O , 促进铁橄榄石氧化,并结合生成 NaFeO_2 , 而过量的 Na_2O 会和 SiO_2 反应生成硅酸钠。

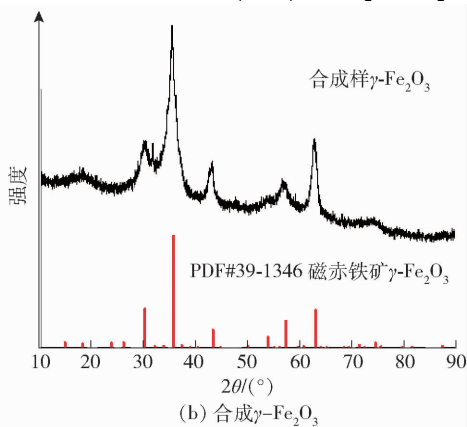
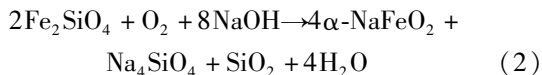


图3 样品 XRD 分析

Fig.3 XRD analysis of samples

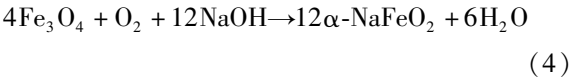
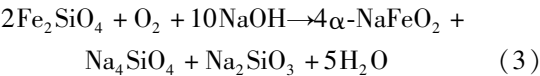
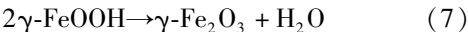
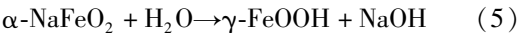


图 3(b) 为制得的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品 XRD 结果, 从图中可以发现经 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后样品在 30. 31 $^{\circ}$ 、35. 26 $^{\circ}$ 、43. 36 $^{\circ}$ 、57. 35 $^{\circ}$ 和 62. 90 $^{\circ}$ 附近存在较强的衍射峰, 分别与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (#39 - 1346) 的晶面 (2 2 0)、(3 1 1)、(4 0 0)、(5 1 1) 和 (4 4 0) 相对应。铜渣经 550 $^{\circ}\text{C}$ 碱熔后主要产物为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 是一种典型的层状 AMO_2 材料, Na^+ 和 Fe^{3+} 在氧化物离子层之间交替堆叠形成特殊的菱形结构^[17], 而在随后的水解过程中极易与水中质子发生交换反应, 形成中间产物纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$)^[18] (式 (5) ~ (6)), 进一步在 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 3 h 后, 获得带有弱磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (式 (7))。



合成样品的 XRF 结果见表 2, 主要成分为 Fe_2O_3 , 且纯度达 86%。样品中少量的氧化物如

SiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 和 CaO 等均来源于铜渣中杂质。其中 CaO 难以与 NaOH 发生反应, 留在样品中。 SiO_2 、 Al_2O_3 与 NaOH 反应可生成 Na_2SiO_3 、 Na_4SiO_4 、 NaAlSiO_4 (由于生成量较低并未在图 3(a) 中发现), Na_2SiO_3 、 Na_4SiO_4 可在随后的水浸中去除, 而 NaAlSiO_4 由于在水中溶解度较低留在样品中。 ZnO 在铜渣中存在形式主要为 Zn_2SiO_4 , 碱熔后可生成 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ 和 Na_2ZnO_2 (式 (10) ~ (13)), 其中 Na_2ZnO_2 易溶于水, 而 $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ 溶解较慢会部分残留于样品中^[19]。若需进一步提高材料纯度, 后续可通过酸浸、磁选等工艺进行深度除杂。

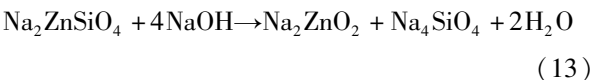
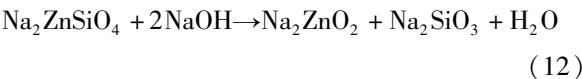
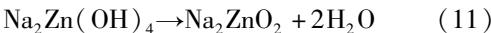
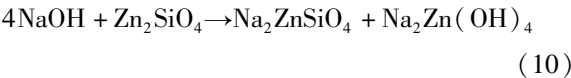
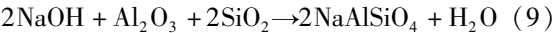
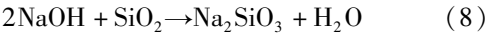


表 2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品化学成分分析 (质量百分数)

Table 2 Chemical composition analysis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample (mass fraction) %

成分	Fe_2O_3	ZnO	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MgO	CuO	MnO
含量	86. 08	2. 45	2. 99	2. 05	2. 41	2. 00	1. 26	0. 50	0. 26

图 4 为所合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的微观形貌, 可以发现样品颗粒大小不一 (小粒径几百个纳米, 大粒径 2 ~ 3 μm), 呈现出规则的形状。

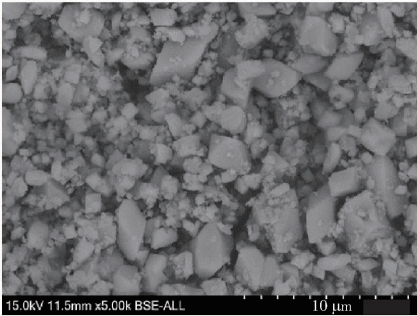


图 4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品微观形貌

Fig. 4 Micromorphology of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample

2. 2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料性质表征

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂的紫外可见漫反射光谱如

图 5 所示。可以看出, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂在 200 ~ 600 nm 范围内均表现出很强的吸光性。其禁带宽度通过 Tauc 方程可以得出, 见式 (14)。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g)$$

(14)

式中: α 为吸光指数; $h\nu$ 是光子能量, eV; n 为半导体跃迁类型; B 为带边参数常数; E_g 为禁带宽度。

吸光指数 α 与吸光度 A 成正比, 用 A 代替 α 作图, 普朗克常量 h 取 $6. 63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属于直接间隙半导体, n 取 0. 5。最终得出 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂禁带宽度大约为 2. 2 eV, 与文献报道相一致^[20], 表明其在可见光范围内具有良好的光催化活性。

针对合成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行了 N_2 等温吸脱附测试, 曲线如图 6(a) 所示, 该反应属于 Langmuir IV 型, 在 0. 4 ~ 0. 9 的相对压力范围内出现了明显的滞后环, 表明样品存在介孔结构。由 BET 测试得出样

品比表面积为 $9.354 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 6(b) 可知孔径分布范围较宽, 最可几孔径为 2.9 nm , 平均孔径为 14.88 nm , 孔

容为 $0.0348 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

对样品进行磁滞回线分析, 结果如图 7(a) 所

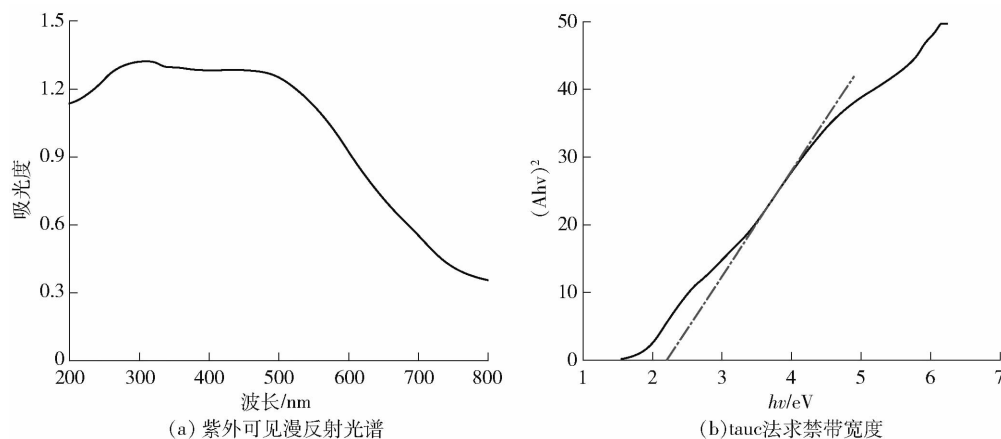


图 5 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 紫外可见漫反射光谱和 tauc 法求禁带宽度

Fig. 5 UV-visible diffuse reflectance spectra of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and tauc method for calculating band gap

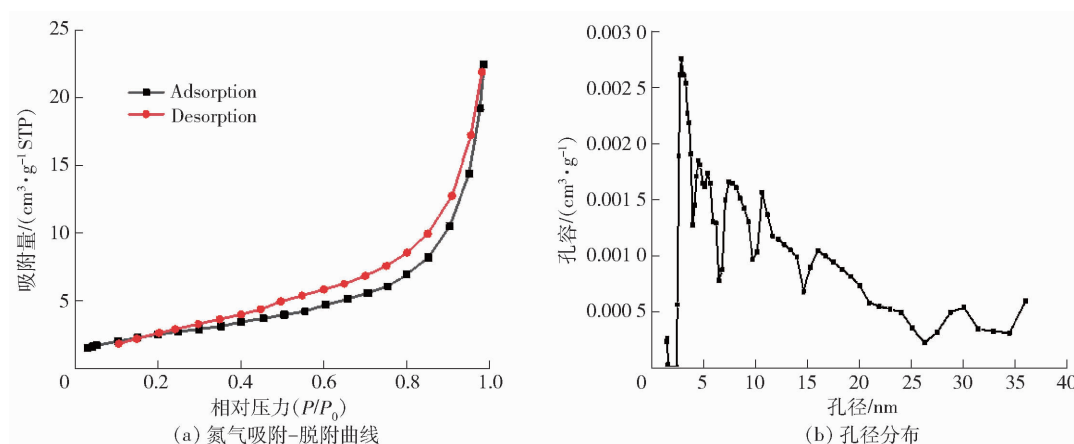


图 6 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig. 6 Nitrogen adsorption desorption curve of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materials and pore size distribution diagram

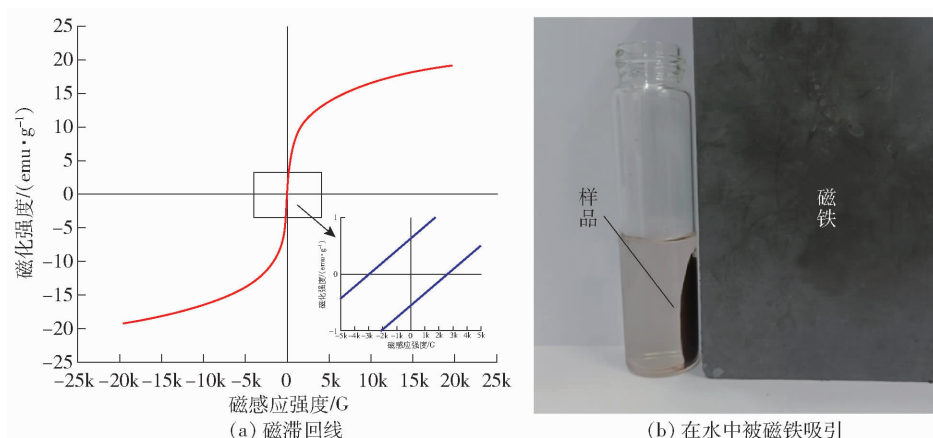


图 7 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料的磁滞回线及其在水中被磁铁吸引

Fig. 7 Hysteresis loop of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ materials and attraction by magnet in water

示。饱和磁化强度值代表测试样品的磁性能大小，发现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品饱和磁化强度为 19.13 emu/g，这与文献报道^[11]的 9.03 emu/g 差别较大，这是由于样品中含有少量的 ZnO 等掺杂导致饱和磁化强度增加。矫顽力可以从放大图中读取，大约为 27.15 Oe，矫顽力接近于 0，表明在室温下呈现超顺磁性。图 7(b) 为去离子水中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末样品在受外加磁场作用下的状态。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品为赤红色粉末，通过外加磁铁样品在去离子水中被磁铁吸附，具有较良好的磁性，便于回收循环使用。

2.3 亚甲基蓝光降解行为

首先，研究不同体积占比双氧水加入量（0、0.1%、0.2% 和 0.3%）下 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝的光降解行为的影响。从图 8(a) 可以发现，在 120 min

内 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝呈现出较弱的吸附行为，所以合理地认为亚甲基蓝的去除主要是来自于光降解。未加入双氧水时，经过 4 h 的光降解，亚甲基蓝浓度降低了 80%，良好的光降解能力与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的带隙能有关；当双氧水加入量为 0.3%，4 h 内亚甲基蓝的降解率可达到 95%，即使加入少量双氧水也可将降解时间大大缩短至 3 h 内，这是由于双氧水可以与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 发生协同作用^[21-22]。一方面光照产生的光生电子（ e^- ）促进了 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转变，而光生空穴（ h^+ ）和 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ；另一方面 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生氧化还原反应生成 $\cdot\text{OH}$ ，从而使得亚甲基蓝被 $\cdot\text{OH}$ 氧化为 CO_2 和 H_2O 。然后，研究不同亚甲基蓝浓度（20 mg/L、15 mg/L 和 12 mg/L）对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光降解行为的影响。图 8(b) 为不同亚甲基

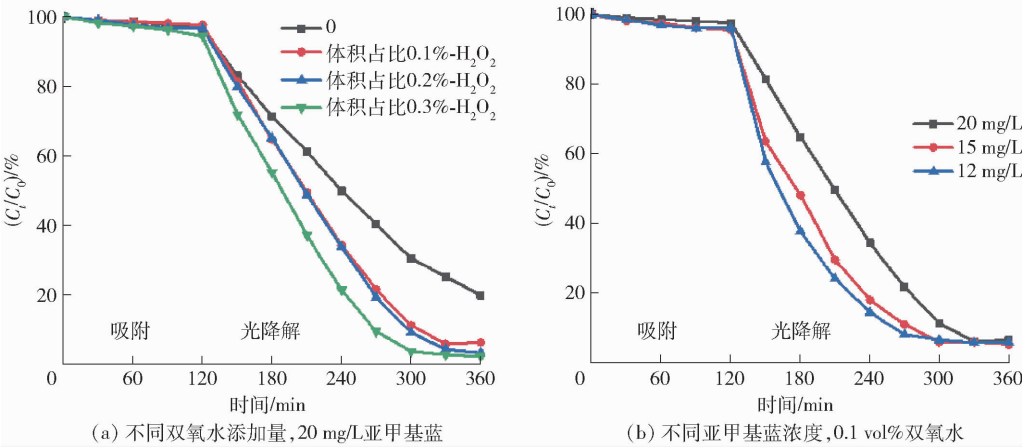


图 8 不同条件下 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝溶液降解的影响

Fig.8 Effect of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ under different conditions on the degradation of MB

蓝浓度下染料去除率随时间的变化曲线，在达到吸附平衡后进行光降解测试，发现随着染料浓度的降低，亚甲基蓝降解速率增加，且反应 4 h 后降解率不再提高，降解达到阈值，这是由于反应器中亚甲基蓝染料较少，能够在较短的时间内聚集到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面进行降解，表明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂在较低的亚甲基蓝浓度下有着良好的光降解性能。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料在光降解染料过程中的稳定性也是一个非常重要的指标，因此开展了光降解循环测试，结果见图 9。向 200 mL 浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液中加入 30 mg $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 0.1 vol% 双氧水进行试验，经过五次光催化-降解循环后，亚甲基蓝的光降解率没有出现明显的下降，这是由于光照作用下产生 e^- ，促进了 Fe^{2+} 的生成，而 H_2O_2 又与

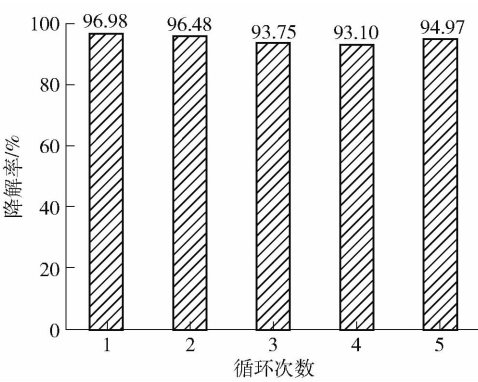


图 9 铜渣基 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料对亚甲基蓝的循环降解性能

Fig.9 Cyclic degradation of MB by $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ material based on copper slag

Fe^{2+} 反应生成 Fe^{3+} 和 $\cdot\text{OH}$, 完成了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的稳定循环。结果表明利用铜渣制备出的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料具有稳定的光催化活性, 结合其具有超顺磁性, 便于从液相中回收, 重复使用。

2.4 光降解动力学分析

为了探究亚甲基蓝浓度对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料光催化-降解性能的影响, 对其动力学进行研究, 并将结果用拟一阶动力学方程(式(15))和拟二阶动力学方程(式(16))进行拟合, 拟合结果见图 10 和表 3。并

用式(17)计算出对应的半衰期 $t_{1/2}$ 。

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_t}\right) = Kt$$

(15)

$$\frac{1}{C_e} - \frac{1}{C_t} = Kt$$

(16)

$$t_{1/2} = K^{-1} \ln 2$$

(17)

式中: C_e 为材料达到吸附平衡时溶液中的亚甲基蓝的平衡浓度, mg/L; K 为反应速率常数; t 为降解时间, min。

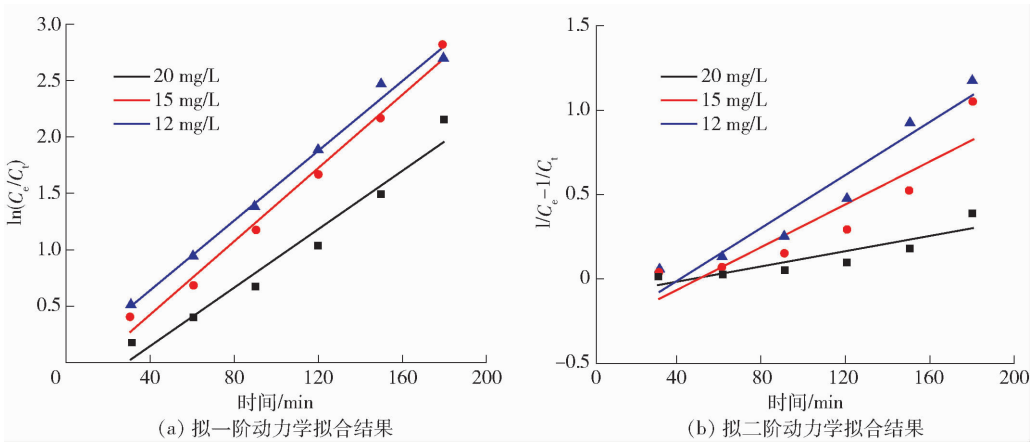


图 10 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分别在不同浓度亚甲基蓝溶液中光降解动力学拟合结果

Fig. 10 The kinetics fitting results of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photodegradation in different concentrations MB

表 3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化-降解亚甲基蓝溶液的拟一阶和拟二阶动力学拟合数据

Table 3 Pseudo first and pseudo second order kinetics fitting data of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photocatalytic-degradation of MB

拟合方程及亚甲基蓝浓度	拟一阶			拟二阶		
	20/mg·L ⁻¹	15/mg·L ⁻¹	12/mg·L ⁻¹	20/mg·L ⁻¹	15/mg·L ⁻¹	12/mg·L ⁻¹
R^2	0.962 52	0.989 17	0.991 63	0.802 93	0.835 3	0.931 39
截距	-0.357 54	-0.207 24	0.040 13	-0.114 04	-0.304 57	-0.315 52
K/min^{-1}	0.012 9	0.016 13	0.015 37	0.002 26	0.006 24	0.007 75
$t_{1/2}/\text{h}$	0.895 5	0.716 2	0.751 6	—	—	—

由表 3 可知, 相比拟二阶动力学模型 ($0.80 < R^2 < 0.93$), 拟一阶动力学模型 ($R^2 > 0.96$) 能够更好地描述 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝的光降解行为。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化降解亚甲基蓝的表观反应速率常数 K 为 $1.29 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (20 mg/L)、 $1.613 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (15 mg/L) 和 $1.537 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (12 mg/L), 半衰期分别为 0.895 5 h (20 mg/L)、0.716 2 h (15 mg/L) 和 0.751 6 h (12 mg/L)。动力学结果同样表明, 在双氧水协同作用下 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对亚甲基蓝的降解起到正向作用。

3 总结

本文以铜渣为原料, 通过碱熔-水解-煅烧获得具有较高纯度的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 并进行表征, 研究其在不同亚甲基蓝染料浓度和不同双氧水用量情况下的光催化-降解性能, 得出以下结论。

1) 将等质量铜渣和氢氧化钠在 550 °C 下焙烧 1 h, 经过水浸烘干后再将其置于马弗炉中 500 °C 下煅烧 3 h 可获得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

2) 表征结果表明: 铜渣经 550 °C 碱熔后主要产

物为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$, 800 °C 下焙烧产物中 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 转变为 $\beta\text{-NaFeO}_2$; 制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 品位大于 86%; 合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒大小不一, 呈现出规则的形状; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品比表面积为 9.354 m²/g, 孔径分布范围较宽, 孔容为 0.034 8 cm³/g; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 200 ~ 600 nm 范围内均表现出很强的吸光性, 在可见光范围内具有良好的光催化活性; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为赤红色粉末, 具超顺磁性, 便于回收循环使用。

3) 光催化-降解试验结果表明, 加入双氧水在一定程度上能够促进 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光降解反应, 3 h 内亚甲基蓝的降解率达到 95%; 循环光降解试验表明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有稳定的光催化-降解活性, 经 5 次循环后, 降解率仍能达到 94.97%。

4) 动力学结果表明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光催化-降解亚甲基蓝的过程符合拟一阶动力学模型。

[参考文献]

- [1] Fan Yong, Shibata E, Iizuka A. Review of iron recovery and cleaning of copper slag[J]. Journal of MMIJ: Journal of The Mining and Materials Processing Institute of Japan, 2013, 129(5): 177 - 184.
- [2] B Gorai, R K Jana, C Prem. Characteristics and utilisation of copper slag—a review[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2003, 39(4): 299 - 313.
- [3] T Huanosta-Gutiérrez, R F Dantas, Ramírez-Zamora RM, et al. Evaluation of copper slag to catalyze advanced oxidation processes for the removal of phenol in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213 - 214: 325 - 330.
- [4] Dirk Durinck, Fredrik Engström, Sander Arnout, et al. Hot stage processing of metallurgical slags[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2008, 52(10): 1121 - 1131.
- [5] Meysam Najimi, Ali Reza Pourkhorshidi. Properties of concrete containing copper slag waste[J]. Magazine of Concrete Research, 2011, 63(8): 605 - 615.
- [6] N M Piatak, M B Parsons, R R Seal. Characteristics and environmental aspects of slag: a review[J]. Applied Geochemistry, 2015, 57: 236 - 266.
- [7] Yan Feng, Qinli Zhang, Qiusong Chen, et al. Hydration and strength development in blended cement with ultrafine granulated copper slag[J]. PLOS One, 2019, 14(4): e0215677.
- [8] A Z Kaleem, R Shobha, K G Mukesh. Utilisation of glass powder in high strength copperslag concrete[J]. Advances in Concrete Construction, 2017, 5(1): 065 - 74.
- [9] K M Sakkas, G Ioanna, F M T Muhammad, et al. Upgrading copper slags to added value fire resistant geopolymers[J]. Waste and Biomass Valorization, 2020, 11(7): 3811 - 3820.
- [10] Z Rezvan, M Kazem. Preparation and characterization of nano-spherical CoFe_2O_4 supported on copper slag as a catalyst for pho-

tocatalytic degradation of 2-nitrophenol in water[J]. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2017, 7(1).

- [11] Jianxing Liu, He Yang, Xiangxin Xue. A new and simple route to prepare $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with iron oxide scale[J]. Materials Letters, 2018, 229: 156 - 159.
- [12] 郑航, 邵慧萍, 赵子粉. 硅油基 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 复合磁流体的制备及表征[J]. 功能材料, 2015, 46(19): 19037 - 19040.
ZHENG Hang, SHAO Huiping, ZHAO Zifen. Preparation and characterization of silicone-oil based $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ magnetic fluid[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(19): 19037 - 19040.
- [13] 尹晓红, 辛峰, 张凤宝, 等. 含磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 核的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及光催化性能[J]. 精细化工, 2006(1): 58 - 61.
YIN Xiaohong, XIN Feng, ZHANG Fengbao, et al. Preparation and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ over $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic core[J]. Fine Chemicals, 2006(1): 58 - 61.
- [14] Xun Sun, Xiao Yan, Huijuan Su, et al. Non-Stacked $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}@\text{TiO}_2$ Double-Layer Hollow Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Applications under Visible Light[J]. Nanomaterials, 2022, 12: 201.
- [15] P Sarfo, A Das, G Wyss, et al. Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag[J]. Waste Management, 2017, 70: 272 - 281.
- [16] Hailong Li, Weilin Zhang, Jun Wang, et al. Copper slag as a catalyst for mercury oxidation in coal combustion flue gas[J]. Waste Management, 2018, 74: 253 - 259.
- [17] Ikuro Yanase, Shuhei Onozawa, Kouhei Ogasawara, et al. A novel application of α - and β -sodium ferrite as a CO_2 -capturing solid in air with water vapor[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2018(24): 200 - 209.
- [18] M C Blesa, E Moran, J D Tórn timer, et al. A new route to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ via an intermediate oxyhydroxide. The reaction of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ with benzoic acid[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(1).
- [19] 申晓毅, 邵鸿媚, 顾惠敏, 等. NaOH 焙烧 Zn_2SiO_4 反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(09): 1878 - 1886.
SHEN Xiaoyi, SHAO Honemei, GU Huimin, et al. Reaction mechanism of roasting Zn_2SiO_4 using NaOH[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(09): 1878 - 1886.
- [20] 周扬. 锰改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 涂层的制备及光辅助 Fenton 降解性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
ZHOU Yang. Preparation of Mn modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ coating and its photo-assisted fenton degradation performance[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [21] Jinsong Liu, Bijun Wang, Ziquan Li, et al. Photo-Fenton reaction and H_2O_2 enhanced photocatalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles obtained by a simple decomposition route[J]. Journal of

Alloys and Compounds, 2018, 771: 398–405.

alytic property[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(3):

- [22] Guoying Zhang, Yan Feng, Yanyan Xu, et al. Controlled synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods and visible light photocat-

625–630.

Preparation and photocatalytic-degradation property of

γ -Fe₂O₃ based on copper slag

JIANG Zhou, LI Peng, YAN Bingji, GUO Hongwei

(School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, China)

Abstract: The annual output of copper slag in China has exceeded 20 million tons. The main mineral phases in copper slag are fayalite and magnetic iron oxide, and the iron content is more than 30 %. Due to the high thermodynamic stability of fayalite, the current recovery method needs to consume a lot of energy and the cost is high. Magnetohematite (γ -Fe₂O₃) is a metastable magnetic material with cation vacancies, which has been widely used in the fields of wastewater treatment, biomedicine and catalysis. In this paper, high purity γ -Fe₂O₃ was obtained by low temperature alkali fusion-hydrolysis-calcination process using copper slag as raw material. The results showed that the iron-bearing phase (fayalite, magnetite) in copper slag could be converted into α -NaFeO₂ precursor by calcination at 550 °C; after hydrolysis and calcination, γ -Fe₂O₃ with a band gap of 2.20 eV was obtained, which exhibited good photocatalytic activity in the visible light range; the specific surface area, average pore diameter, pore volume and saturation magnetization of γ -Fe₂O₃ were 9.354 m²/g, 14.88 nm, 0.034 8 cm³/g and 19.13 emu/g, respectively. The photocatalytic-degradation tests of MB at room temperature showed that the photocatalytic process obeyed pseudo-first-order reaction with a degradation rate constant K value of 1.29×10^{-2} min⁻¹ (20 mg/L); adding H₂O₂ could improve the photodegradation efficiency; owing to its superparamagnetic, γ -Fe₂O₃ could be reused via magnetic separation and showed excellent stability in cycle photodegradation performance tests. The process uses low temperature alkali fusion and consume low energy, which provides a new way for the resource utilization of copper slag.

Key words: copper slag; utilization of iron resources; γ -Fe₂O₃; metastable magnetic materials; paramagnetism; photocatalytic; methylene blue (MB); recycling cost

第二十四届中国专利奖评审结果公示有色金属行业 36 个项目入选

7月21日,国家知识产权局公布关于第二十四届中国专利奖评授奖的决定。有色金属行业获奖项目总数达36项,其中,获得中国专利银奖项目2项、中国专利优秀奖项目34项。获得中国专利银奖的项目分别是:有研工程技术研究院有限公司、山东南山铝业股份有限公司的“一种适合于汽车车身板制造的铝合金材料及制备方法(ZL201310138522.3)”和北矿机电科技有限责任公司、北京矿冶科技集团有限公司的“一种充气式大型浮选机(ZL201821448920.X)”。

中国专利奖由国家知识产权局和世界知识产权组织联合设立,倡导创新文化,以加强知识产权创造、保护、运用为工作导向,注重专利质量、技术创新、经济价值、市场前景和行业影响力,鼓励和表彰为技术(设计)创新及经济社会发展作出突出贡献的申请人和发明人(设计人)。

本届中国专利奖共评选出中国专利金奖获奖项目29项、中国外观设计金奖获奖项目10项、中国专利银奖获奖项目60项、中国外观设计银奖获奖项目15项、中国专利优秀奖获奖项目777项、中国外观设计优秀奖获奖项目45项。