

TiO₂/g-C₃N₅ 的制备及对选矿废水中丁基黄药的降解

卜义夫¹, 刘思乐¹, 李磊², 田川¹, 张延祥¹, 王思祺¹

(1. 沈阳科技学院 化学与化工系, 辽宁 沈阳 110167; 2. 山东中城宏业矿业技术有限公司, 山东 烟台 265400)

摘要: 为实现对选矿废水中残留的浮选剂丁基黄药的降解去除, 以 TiO₂ 和 3-氨基 1,2,4-三唑为原料, 通过超声分散结合直接热聚合法制备了富氮石墨相氮化碳 (g-C₃N₅) 负载 TiO₂ 复合光催化剂 (TiO₂/g-C₃N₅), 采用 XRD、TEM、UV-vis DRS、PL 等表征手段对 TiO₂/g-C₃N₅ 复合光催化剂的晶型、形貌以及光学性质进行了表征, 并将其应用于丁基黄药 (SBX) 溶液的光催化降解, 探究了催化剂投加量、SBX 溶液初始浓度以及 pH 值对光催化降解性能的影响, 并对 TiO₂/g-C₃N₅ 复合光催化剂的循环稳定性进行了考查。结果表明, TiO₂ 颗粒均匀分散在 g-C₃N₅ 纳米片上, 增加了活性位点的数量, 异质结的形成提高了其对可见光的响应, 扩展了其光谱范围, 促进了光电子-空穴的分离, 提高了其光催化活性; 在 pH=7、催化剂投加量 50 mg、SBX 溶液初始浓度 55 mg/L 条件下, 光照 5 h, TiO₂/g-C₃N₅ 复合光催化剂对 SBX 溶液的光催化降解率达到了 99.98%, 同时其具有良好的稳定性。

关键词: TiO₂/g-C₃N₅; 选矿废水; 丁基黄药; 复合光催化剂; 光催化降解

doi:[10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.021](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.021)

中图分类号: TD989;TQ034 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0153-07

引用格式: 卜义夫, 刘思乐, 李磊, 等. TiO₂/g-C₃N₅ 的制备及对选矿废水中丁基黄药的降解[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 153-159.

BU Yifu, LIU Sile, LI Lei, et al. Preparation of TiO₂/g-C₃N₅ and degradation of butyl xanthate in mineral processing wastewater[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 153-159.

近年来, 与选矿相关的环境问题受到了越来越多的关注^[1-2]。黄药是一种常见的矿物浮选剂, 其对重金属硫化物具有良好的富集作用^[3-4]。选矿废水中残留的黄药如果得不到有效的处理, 会对环境产生一定的污染。目前, 常常利用物理吸附、混凝沉淀、生物降解、化学氧化等方法处理含有黄药的选矿废水^[5-7], 但处理的效率低、易产生二次污染^[8]。光催化氧化法具有工艺简单、不易产生二次污染、对有机污染物降解彻底、绿色环保等特点^[9-11], 可以实现对选矿废水中含有的黄药

高效降解。

富氮石墨相氮化碳 (g-C₃N₅) 具有化学性质稳定、绿色环保、可见光响应能力强等优点^[12], 是一种优异的光催化材料, 近年来, 渐渐的受到研究学者的关注^[13]。值得注意的是, 目前应用最为广泛的光催化材料是二氧化钛 (TiO₂), 其具有化学性质稳定、合成简单、紫外光响应能力强等优点, 但光电子-空穴的快速复合极大的限制了其光催化性能^[14-16]。研究表明, 将 TiO₂ 负载在载体上可以有效提高其光催化性能, g-C₃N₅ 具有典型的

收稿日期: 2022-06-23

基金项目: 国家级大学生创新训练计划项目 (202213621001); 沈阳科技学院科学研究重点项目 (ZD-2021-04); 山东中城宏业矿业技术有限公司《黄金冶炼贫液及氰化尾渣资源回收和无害化处理技术研究与应用》项目 (ZCHY-2021-01)

作者简介: 卜义夫 (2001-), 男, 硕士, 主要从事石墨相光催化材料的改性及开发工作。

通信作者: 刘思乐 (1986-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事先进能源技术、资源综合利用及化工过程的开发与强化工作。

二维纳米片结构^[17], 是作为 TiO_2 载体的良好材料, 同时 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 具有优于 TiO_2 的光催化性能, TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 之间可以耦合形成异质结, 可以极大的提高其光催化性能^[18]。

本文通过超声分散结合直接热聚合的方法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 负载 TiO_2 复合光催化剂 ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$), 采用 XRD、TEM、UV-vis DRS、PL 等表征手段对其进行表征, 以丁基钠黄药 (SBX) 为模拟污染物, 研究了其对 SBX 溶液的光催化性能, 为选矿废水中黄药的光催化降解提供了理论依据。

1 实验

1.1 原料

3-氨基 1,2,4-三唑、无水乙醇、钛酸四丁酯、冰醋酸、十六烷基三甲基溴化铵; 丁基钠黄药; 以上均为分析纯。氮气, 99%; 去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的制备

将 3.0 g 的 3-氨基 1,2,4-三唑倒入坩埚中, 将坩埚放入马弗炉中, 以 10 °C/min 的升温速率升温至 530 °C, 保温 3 h, 冷却至室温, 即制得 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 。

1.2.2 TiO_2 的制备

将 5 mL 去离子水与 15 mL 无水乙醇互溶, 滴加 8 mL 冰醋酸调节 pH 值, 加入 0.05 g 十六烷基三甲基溴化铵, 磁力搅拌 30 min, 缓慢滴入 15 mL 钛酸四丁酯溶液 (V 钛酸四丁酯: V 无水乙醇=1:2), 继续磁力搅拌 30 min, 超声分散 30 min, 将得到的溶液倒入聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜中, 150 °C 恒温加热 18 h, 自然冷却, 离心分离, 使用去离子水和无水乙醇对分离得到的沉淀物交替洗涤三次, 将洗涤后的沉淀放入干燥箱中 85 °C 干燥 12 h, 即制得 TiO_2 。

1.2.3 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的制备

将 0.5 g 的 TiO_2 和 4.8 g 的 3-氨基 1,2,4-三唑溶于 30 mL 去离子水中, 超声分散 30 min, 100 °C 干燥, 直至除去水分, 将得到的粉末放入坩埚中, 将坩埚放入马弗炉中, 530 °C 保温 3 h, 冷却至室温, 即制得 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂。

1.3 催化剂的表征

采用 D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对催化剂样品的晶型进行表征, $\text{Cu K}\alpha$ 靶、扫描范围

$2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$; 采用 Model302 型紫外可见漫反射光谱仪 (UV-vis DRS) 对催化剂样品的可见光吸收强度进行表征; 采用 F-7100 型瞬态稳态荧光光度计 (PL) 对催化剂样品的光电子-空穴复合程度进行表征; 采用 Tundra 型透射电子显微镜 (TEM) 对催化剂样品的形貌进行观察; 采用 NOVA2200e 型比表面积及孔径分析仪对催化剂样品的比表面积进行测定。

1.4 光催化活性的评价

以 SBX 溶液为模拟污染物溶液、500 W 氙灯为可见光光源、通有冷凝水的夹套烧杯为反应器, 评价 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂对 SBX 溶液的光催化活性。首先, 将 50 mg 的 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂加入到 50 mL 浓度为 55 mg/L 的 SBX 溶液中, 调节溶液 pH=7, 持续磁力搅拌, 置于黑暗条件下 1 h, 使其达到吸附-脱附平衡; 打开氙灯, 每隔 1 h 使用取样器取样 5 mL, 离心分离取上层清液, 使用紫外可见分光光度计对 SBX 在 301 nm 处的吸光度进行测定, 根据朗伯-比耳定律中吸光度与浓度的关系, 根据式(1)计算光催化降解率:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为光催化降解率; A_0 为 SBX 溶液的初始吸光度; A_t 为 SBX 溶液的 t 时刻的吸光度; C_0 为 SBX 溶液的初始浓度; C_t 为 SBX 溶液的 t 时刻的浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 以及 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 XRD 见图 1。

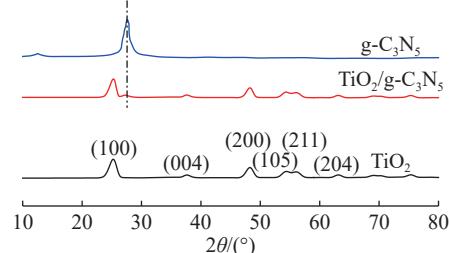


图 1 催化剂样品的 XRD
Fig.1 XRD patterns of catalyst samples

从图 1 可以看出, 在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.7° 、 48.0° 等处的衍射峰分别对应了锐钛矿相 TiO_2 国际标准样卡 (JCPDS No.71-1166) 中的 (100)、(04)、(200)

等晶面, 这说明所制备的 TiO_2 为锐钛矿相 TiO_2 ^[14,16]; $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 在 $2\theta=13.2^\circ$ 、 27.7° 处出现了两个明显的衍射峰, 13.2° 处的衍射峰是由三嗪环引起的, 27.7° 处的衍射峰是由三唑环和三嗪环的复合堆叠引起的^[10,12-13]; $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 XRD 谱图同时出现了 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的衍射峰, 这说明成功合

成了 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂。

2.2 形貌分析

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 TEM(a)、HRTEM(b) 图片以及 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的比表面积(c), 见图 2。

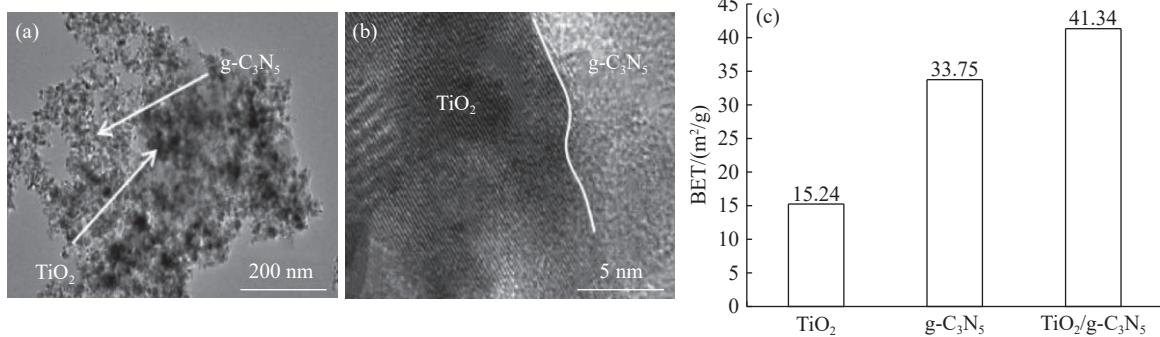


图 2 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 TEM(a)、HRTEM(b) 及比表面积(c)
Fig.2 TEM (a), HRTEM (b)and BET(c) of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$

从图 2(a)可以看出, TiO_2 颗粒均匀的分布在 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 纳米片上, 二者结合较好, 增加了活性位点的数量, 有利于异质结的形成, 进而提高其光催化活性; 为了进一步对 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 进行观察, 从图 2(b) 可以明显的观察到 TiO_2 的晶格条纹。通常催化剂的比表面积越高, 其催化活性越高, 从图 2(c) 可以看出, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的比表面积高于 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的比表面积, 达到了 $41.34 \text{ m}^2/\text{g}$, 进一步说明了二者的复合增加了活性位点的数量, 提高了其光催化活性。

2.3 UV-vis DRS 分析

TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 以及 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 UV-vis DRS 见图 3。

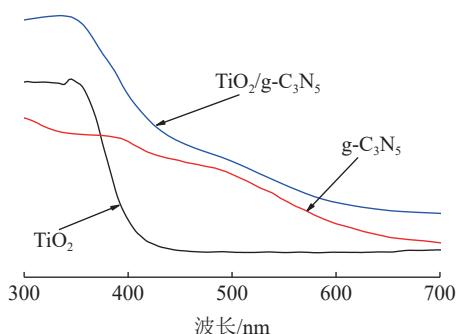


图 3 催化剂样品的 UV-vis DRS
Fig.3 UV-vis DRS spectra of catalyst samples

从图 3 可以看出, 纯 TiO_2 的吸收边界约为

400 nm, 对紫外光具有良好的响应强度; 纯 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 光谱范围较宽, 对可见光和紫外光均具有良好的响应强度; TiO_2 负载在 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 纳米片上后, 吸收边界约为 365 nm, 与纯 TiO_2 相比, 发生了明显的红移。原因是, TiO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 耦合形成异质结, 扩展了光谱范围, 提高了其对可见光和紫外光的响应强度, 有利于提高其对光催化活性。

2.4 PL 分析

TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 以及 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的 PL 见图 4。

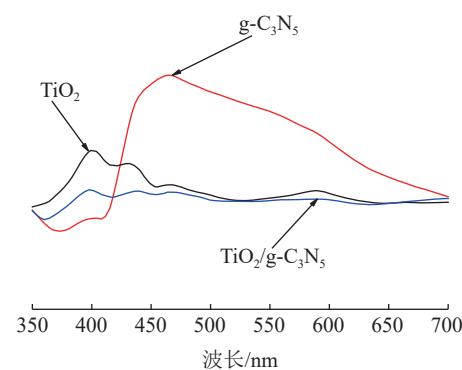


图 4 催化剂样品的 PL
Fig.4 PL spectra of catalyst samples

从图 4 可以看出, TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 的典型荧光吸收峰强度较高, 这说明其光电子-空穴复合率较高, TiO_2 负载在 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 纳米片表面后, 其典型荧光吸收峰强度明显降低, 与纯 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 相比, 典型荧光吸收峰发生了明显的红移。原因是, TiO_2 与

$\text{g-C}_3\text{N}_5$ 耦合形成异质结，抑制了光电子-空穴的复合，提高了光生载流子的分离效率，提高了其光催化活性。

2.5 催化剂投加量对光催化性能的影响

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂投加量对 SBX 溶液的光催化性能的影响见图 5。

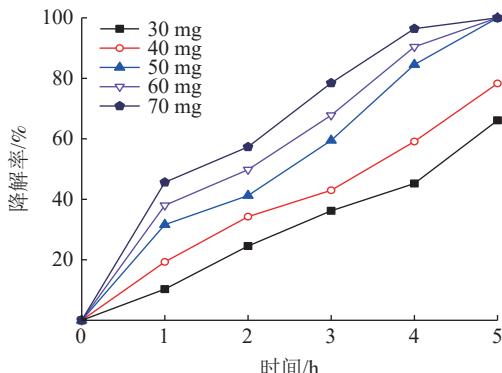


图 5 催化剂投加量对 SBX 的光催化性能的影响
Fig.5 Effect of catalyst dosage on photocatalytic performance of SBX

从图 5 可以看出，随着 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂投加量的增加，其对 SBX 溶液的光催化降解率呈上升趋势，投加量高于 50 mg 后，其对 SBX 溶液的最终光催化降解率几乎相同，考虑到实际应用中的成本问题， $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂的适宜投加量为 50 mg。

2.6 初始浓度对光催化性能的影响

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂对浓度为 55、65、75、85 mg/L 以及 95 mg/L 的 SBX 溶液的光催化性能的影响见图 6。

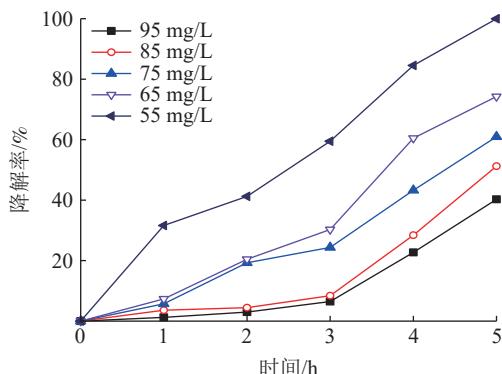


图 6 不同初始浓度 SBX 的光催化性能的影响
Fig.6 Effect of different initial concentrations of SBX on photocatalytic performance

从图 6 可以看出，随着 SBX 溶液浓度的升高， $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂对 SBX 溶液的光催

化降解率呈下降趋势，SBX 溶液初始浓度为 55 mg/L 时，可见光照射 5 h，其对 SBX 溶液的光催化降解率达到较高。原因是，随着 SBX 初始浓度的增加，溶液中的 SBX 分子数逐渐增多，过量 SBX 分子的覆盖在 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂的表面，使得活性位点的数量减少，此外，高浓度的 SBX 溶液对可见光具有一定的屏蔽作用，这都导致了光催化降解率的降低。实际选矿废水中的 SBX 浓度一般为 5~50 mg/L^[19]，故 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂对 SBX 具有良好的光催化降解性能，这对其实际应用具有重要意义。

2.7 pH 值对光催化性能的影响

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂对 pH 值为 7、8、9、10 以及 11 的 SBX 溶液的光催化性能的影响，见图 7。

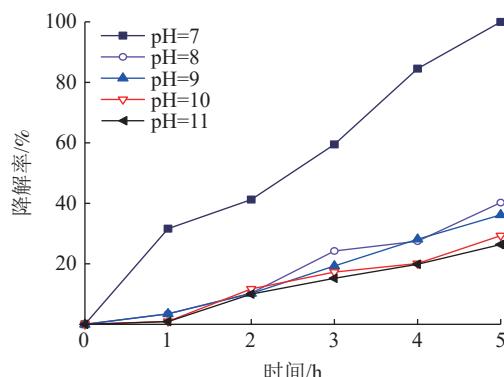


图 7 pH 值对光催化降解 SBX 性能的影响
Fig.7 Effect of pH on photocatalytic degradation of SBX

从图 7 可以看出，随着 SBX 溶液 pH 值的增大， $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂对 SBX 溶液的光催化降解率逐渐降低，pH=7 时其对 SBX 溶液的光催化降解率达到了 99.98%，这说明碱性条件不利于光催化降解 SBX 反应的进行，这一结果与相关的文献报道一致^[20]。

2.8 正交实验结果分析

为了进一步确定 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 光催化降解 SBX 溶液的适宜条件，以 SBX 溶液的光催化降解率为实验指标，考查了催化剂投加量、SBX 溶液初始浓度以及 pH 值的影响，采用 $L_9(3^4)$ 正交实验表进行正交实验，正交实验因素水平表见表 1。极差分析表见表 2。

由表 2 可知，各因素对 SBX 溶液光催化降解率影响程度依次为，催化剂投加量>pH>SBX 溶液初始浓度，较佳实验条件下为： $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 投加

表1 正交实验因素水平

Table 1 Orthogonal test factor level

水平	因素a		因素b	因素c
	催化剂投加量/mg	SBX初始浓度/(mg/L)		
1	50		55	7
2	60		75	9
3	70		95	11

表2 极差分析结果

Table 2 Results of range analysis

组号	因素			SBX降解率/%
	a	b	c	
1	a1	b1	c1	99.98
2	a1	b2	c2	97.24
3	a1	b3	c3	94.19
4	a2	b1	c2	92.26
5	a2	b2	c1	87.35
6	a2	b3	c3	81.48
7	a3	b1	c3	83.39
8	a3	b2	c1	79.99
9	a3	b3	c2	85.13
I_j/k_j	97.14	91.88	89.10	
II_j/k_j	87.03	88.19	91.54	
III_j/k_j	82.84	86.93	86.35	
D_j	14.30	4.95	5.19	

注: I_j 、 II_j 、 III_j 分别为正交实验表中第j列水平1、水平2、水平3所对应的SBX光催化降解率之和; k_j 为正交实验表中第j列同一水平出现的次数; I_j/k_j 、 II_j/k_j 、 III_j/k_j 分别为正交实验表中第j列水平1、水平2、水平3所对应的均值; D_j 为第j列的极差。

量 50 mg、SBX 溶液初始浓度 55 mg/L、pH=7, 此时 SBX 溶液的光催化降解率为 99.98%。

2.9 催化剂的循环稳定性分析

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂循环使用 5 次光催化降解 SBX 溶液实验结果见图 8。

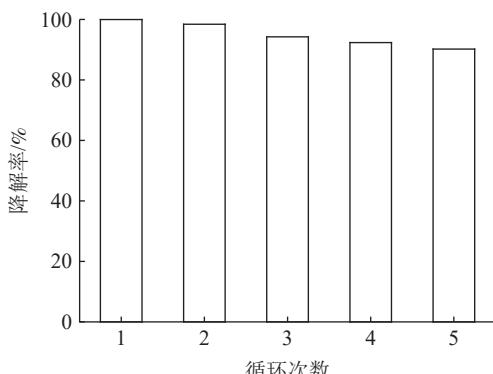


图8 催化剂的循环稳定性实验结果

Fig.8 Cyclic stability test results of catalysts

从图 8 可以看出, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂循环使用 5 次后其对 SBX 溶液的光催化降解率仍达到了 90.21%, 这说明 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂具有良好的稳定性, 这对其在实际应用中具有重要意义。

3 结 论

(1) 以 TiO_2 和 3-氨基 1,2,4-三唑为原料通过超声分散结合直接热聚合方法制备了复 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 合光催化剂, 其对 SBX 溶液具有良好的光催化降解能力。在 pH=7、 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 投加量 50 mg、SBX 溶液初始浓度 55 mg/L 时, 可见光照射 5 h, $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂对 SBX 溶液的光催化降解率达到了 99.98%。 $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂循环使用 5 次后仍具有良好的光催化性能, 其具有良好的稳定性。

(2) TiO_2 颗粒均匀分散在 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 纳米片上, 使得活性位点的数量增多, TiO_2 与 $\text{g-C}_3\text{N}_5$ 之间异质结的形成提高了其对可见光的响应强度, 拓宽了光谱范围, 抑制了光电子-空穴的复合, 促进了光生载流子的分离, 提高了其光催化活性。

参 考 文 献:

- [1] 程志红. “双碳目标”下表面改性与新型药剂在低阶煤浮选中的应用[J]. 矿产综合利用, 2022(2):15-21.
CHENG Z H. Surface modification under “double carbon target” and application of new reagents in low-rank coal flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):15-21.
- [2] 陈杜娟, 王志丰, 王婷霞. 某尾矿综合回收选矿实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(1):104-108.
CHEN D J, WANG Z F, WANG T X. Experimental study on comprehensive recovery and beneficiation of tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):104-108.
- [3] 刘超, 朱琦, 哈硕, 等. 国内黄药废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2017, 37(9):1-5.
LIU C, ZHU Q, HA S, et al. Research progress on treatment technology of xanthate wastewater in China[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(9):1-5.
- [4] 朱一民. 2020 年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2021(2):102-118.
ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2020[J].

- [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2021(2):102-118.
- [5] 林小凤, 傅平丰, 邹凤羽, 等. 高级氧化技术降解有机选矿药剂的研究进展[J]. 金属矿山, 2019(9):1-7.
- LIN X F, FU P F, ZOU F Y, et al. Research progress of organic mineral processing agent degradation by advanced oxidation technology[J]. Metal Mine, 2019(9):1-7.
- [6] MENG S B, WEN S M, HAN G, et al. Wastewater treatment in mineral processing of non-ferrous metal resources: a review[J]. Water, 2022, 14(5):1-20.
- [7] CHEN G Q, CHEN B, YANG X S, et al. Study on treatment of mineral processing wastewater by ozone combined catalytic oxidation[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 804(4):1-4.
- [8] 刘嘉友, 聂倩倩, 俞和胜, 等. 卷心菜状 Bi₂WO₆ 光催化降解黄药废水[J]. 金属矿山, 2020(2):122-128.
- LIU J Y, NIE Q Q, YU H S, et al. Photocatalytic degradation of xanthate wastewater by cabbage-like Bi₂WO₆[J]. Metal Mine, 2020(2):122-128.
- [9] 谢娟, 夏润南, 赵树春, 等. ZnO/煤矸石复合光催化剂的制备与性能研究[J]. 矿产综合利用 2019(4): 126-129+116.
- XIE J, XIA R N, ZHAO S C, et al. Preparation and properties of ZnO/coal gangue composite photocatalysts [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4): 126-129.
- [10] ZHANG M H, HAN N, FEI Y W, et al. TiO₂/g-C₃N₄ photocatalyst for the purification of potassiumbutyl xanthate in mineral processing wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 297:1-11.
- [11] 李慧婉, 和东芹, 谢娟, 等. SnO₂-ZnO/煤矸石复合物光催化降解有机磷农药的性能研究 [J]. 矿产综合利用 , 2020(4):185-190.
- LI H W, HE D Q, XIE J, et al. Study on the photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides by SnO₂-ZnO/coal gangue composite[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2020(4):185-190.
- [12] HU C C, LIN Y H, Yoshida Masaaki, et al. Influence of phosphorus doping on triazole-based g-C₃N₅ Nano sheets for enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance[J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(21):24907-24915.
- [13] PENG C, HAN L X, HUANG J M, et al. Comprehensive investigation on robust photocatalytic hydrogen production over C₃N₅[J]. [Chinese Journal of Catalysis](#), 2022, 43(2):410-420.
- [14] 戴煜, 郭夏蕾, 陈典, 等. TiO₂/大理石复合光催化剂制备及性能研究 [J]. [矿产综合利用](#), 2020(5):179-185.
- DAI Y, GUO X L, CHEN D, et al. Preparation and properties of TiO₂/marble composite photocatalyst[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2020(5):179-185.
- [15] LI Z Z, WANG S J, WU J X, et al. Recent progress in defective TiO₂ photocatalysts for energy and environmental applications[J]. [Renewable and Sustainable Energy Reviews](#), 2022, 156:111980.
- [16] 高平强, 魏建雄, 陈嘉, 等. TiO₂/改性煤矸石复合光催化材料的制备及其去除水体中苯酚 [J]. [矿产综合利用](#), 2021(6):73-80.
- GAO P Q, WEI J X, CHEN J, et al. Preparation of TiO₂/coal gangue composite photocatalyst and its application in phenol removal from water[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2021(6):73-80.
- [17] 彭聪, 韩利晓, 黄金铭, 等. C₃N₅ 光催化制氢性能的系统研究 (英文)[J]. [Chinese Journal of Catalysis](#), 2022, 43(2): 410-420.
- PENG C, HAN L X, HUANG J M , et al. Systematic study on photocatalytic hydrogen production performance of C₃N₅(English)[J]. [Chinese Journal of Catalysis](#), 2022, 43(2): 410-420.
- [18] 崔天伊. 二氧化钛基复合光催化剂的制备及其性能研究[D]. 阿拉尔: 塔里木大学, 2021.
- CUI T Y. Preparation and properties of TiO₂-based composite photocatalyst[D]. Aral: Tarim university, 2021.
- [19] 陈运双, 马瑞雪, 蒋潇宇, 等. TiO₂/蒙脱土复合材料光催化降解丁基黄药性能研究[J]. 金属矿山, 2022(5):212-220.
- CHEN Y S, MA R X, JIANG X Y , et al. Study on photocatalytic degradation of butyl xanthate by TiO₂/montmorillonite composite[J]. Metal Mine, 2022(5):212-220.
- [20] 薛闯, 王舰, 杨壮, 等. 钼离子掺杂 g-C₃N₄ 纳米片光催化剂降解黄药废水的研究[J]. 金属矿山, 2019(9):189-194.
- XUE C, WANG J, YANG Z, et al. Study on degradation of xanthate wastewater by molybdenum ion doped g-C₃N₄ nanosheet photocatalyst[J]. Metal Mine, 2019(9):189-194.

Preparation of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ and Degradation of Butyl Xanthate in Mineral Processing Wastewater

BU Yifu¹, LIU Sile¹, LI Lei², TIAN Chuan¹, ZHANG Yanxiang¹, WANG Siqi¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110167, Liaoning, China; 2. Shandong Zhongcheng Hongye Mining Technology Limited Company, Yantai 265400, Shandong, China)

Abstract: In order to achieve the reduction and removal of butyl xanthate, the residual flotation agent in mineral processing wastewater, TiO_2 and 3-amino 1,2,4-triazole were used as raw materials to prepare nitrogen-rich graphite phase carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_5$) supported TiO_2 composite photocatalyst ($\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$) by ultrasonic dispersion combined with direct thermal polymerization. The crystal form, morphology and optical properties of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ composite photocatalyst were characterized by XRD, TEM, UV-vis DRS and PL, and it was applied to the photocatalytic degradation of butyl xanthate (SBX) solution. The effects of catalyst dosage, initial concentration of SBX solution and pH value on the photocatalytic degradation performance were investigated, and the cyclic stability of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ composite photocatalyst was investigated. The results show that TiO_2 particles are uniformly dispersed on $\text{g-C}_3\text{N}_5$ nanosheets, which increases the number of active sites. The formation of heterojunction improves its response to visible light, extends its spectral range, promotes the separation of photoelectron-hole and improves its photocatalytic activity. At the conditions of pH=7, catalyst dosage 50 mg, SBX solution initial concentration 55 mg/L, illumination 5 h, the photocatalytic degradation rate of SBX solution by $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$ composite photocatalyst reached 99.98%, and it had good stability.

Keywords: $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_5$; Mineral processing wastewater; Butyl xanthate; Composite photocatalyst; Photocatalytic degradation

(上接第 64 页)

Industrial Test Research on Stainless Steel Dust with Coal-based Hydrogen Metallurgy for Recycling Purpose

WANG Minghua¹, ZHANG Xiaobing¹, LI Bin², LEI Pengfei¹, YU Huangming¹, ZHANG Hongjun¹

(1. Hydrogen Metallurgical Research Institute, Jiuquan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Jiayuguan 735100, Gansu, China; 2. Lanzhou University of Technology, State Key Laboratory for Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals Jointly Established by the Province and the Ministry, Lanzhou 730030, Gansu, China)

Abstract: The self-developed coal-based hydrogen metallurgical technology and coal-based hydrogen metallurgical rotary kiln industrial test device were used to carry out the industrial test on stainless steel dust with coal-based hydrogen metallurgy in the rotary kiln for harmless and recycling purpose. The metallization ratio of nickel, iron, and chromium are 100%, 91.24% and 86.18%, respectively, at the conditions of hydrogen metallurgical reduction temperature of 1 250 °C and the time in the kiln of about 3 h, and all the produced materials of which the indexes are lower than the standard limit of extraction toxicity identification. Thermodynamic analysis was carried out for coal-based hydrogen metallurgy process on stainless steel dust. It forms a harmless and recycling process package for stainless steel dust, including coal-based hydrogen metallurgical rotary kiln which is the core technology, dry cooling, dry magnetic separation, gravity jig separation and other main processes.

Keywords: Coal-based hydrogen metallurgy; Stainless steel dust; Rotary kiln