

胡蓉仪, 黄烨, 张绪霖, 等. 响应面优化 1T/2H O-MoS₂@S-pCN 光催化去除 Cr(VI) 及环丙沙星[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(1): 1-9. Hu Rongyi, Huang Ye, Zhang Xulin, et al. Optimizing photocatalytic removal of hexavalent chromium and ciprofloxacin by 1T/2H O-MoS₂@S-pCN using response surface methodology[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(1): 1-9.

响应面优化 1T/2H O-MoS₂@S-pCN 光催化去除 Cr(VI) 及环丙沙星

胡蓉仪¹, 黄烨¹, 张绪霖¹, 余策锦¹,
涂天资¹, 刘志华^{1,2,3*}

(1. 长沙理工大学水利与环境工程学院, 湖南 长沙 410114;
2. 洞庭湖水环境治理与生态修复湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114;
3. 湖南省环境保护河湖疏浚污染控制工程技术中心, 湖南 长沙 410114)

摘要: 为光催化同步处理 Cr(VI) 和环丙沙星(CIP), 文章采用一步水热反应法合成 1T/2H O-MoS₂@S-pCN 复合材料, 通过响应面实验, 研究不同条件(催化剂添加量、pH、Cr⁶⁺浓度、CIP浓度)下光催化还原 Cr(VI) 和氧化 CIP 的效率。研究表明, 单因素分析可知催化剂用量、pH 值、CIP 浓度和 Cr(VI) 浓度对光催化 Cr(VI) 和 CIP 的转化效率影响较大。建立了响应面优化实验模型, 模型的 $P < 0.0001$, 失拟项大于 0.05, 决定系数 R^2 均接近于 1, 说明实际值和模型预测值相关性较高。根据预测, 当 pH 为 3.00、催化剂添加量为 60.00 mg、Cr(VI) 初始浓度为 5.01 mg/L、CIP 浓度为 5.04 mg/L 时, Cr(VI) 和 CIP 的去除率达最高。

关键词: 1T/2H O-MoS₂@S-pCN; 光催化; 六价铬; 环丙沙星; 响应面法

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.1312.24.338 **文章编号:** 1003-6504(2025)01-0001-09

Optimizing Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium and Ciprofloxacin by 1T/2H O-MoS₂@S-pCN Using Response Surface Methodology

HU Rongyi¹, HUANG Ye¹, ZHANG Xulin¹, YU Cejin¹,
TU Tianzi¹, LIU Zhihua^{1,2,3*}

(1. School of Hydraulic and Environmental Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;
2. Key Lab of Dongting Lake Aquatic Eco-environmental Control and Restoration of Hunan Province, Changsha 410114, China;
3. Engineering & Technical Center of Hunan Provincial Environmental Protection for River-Lake Dredging Pollution Control, Changsha 410114, China)

Abstract: For the purpose of removing hexavalent chromium and ciprofloxacin from wastewater by the process of photocatalytic synchronization, 1T/2H O-MoS₂@S-pCN composite photocatalytic material was synthesized using a simple one-step hydrothermal reaction method. In this study, a response surface experiment was conducted with the objectives to investigate the efficiencies of photocatalytic reduction of hexavalent chromium and oxidation of ciprofloxacin under different scenarios i.e., the parameters of catalyst dosage, the value of pH, Cr⁶⁺ concentration, and ciprofloxacin concentration. Consequently, the experiment showed the results of single-factor analysis: catalyst dosage, the value of pH, ciprofloxacin concentration, and hexavalent chromium concentration were the parameters that considerably impacted on the conversion efficiency of photocatalytic hexavalent chromium and ciprofloxacin; and the model set up through the response surface optimization experiment showed the P value was less than 0.0001, the lack-of-fit term greater than 0.05, and the determination coefficient R^2 being close to 1, indicating a high correlation between the actual value and the predicted value. In addition, the optimal process condition predicted by the model, i.e., the removal rates of hexavalent chromium and ciprofloxacin reached the highest was: a pH of 3.00, the catalyst dosage of 60.00 mg, the CIP concentration of 5.04 mg/L and the initial concentration of hexavalent chromium being 5.01 mg/L.

Key words: 1T/2H O-MoS₂@S-pCN; photocatalysis; Cr(VI); ciprofloxacin; response surface methodology

重金属铬广泛应用于生产、生活的各个方面,而废水中的铬则是水环境中重金属污染的主要污染物质之一^[1]。自然界中的铬主要以Cr(VI)和Cr(III)的形式存在,其中Cr(III)易形成氢氧化铬沉淀而从水中去除,而Cr(VI)因具有致癌性和致突变性的特性而成为关注的重点^[2]。因此Cr(VI)还原成Cr(III)是去除重金属铬污染的关键步骤。我国是抗生素生产和使用的大国,环丙沙星(CIP)因具有抗菌性强、吸收效果好等作为广谱抗生素,但由于其吸收少、难生物降解、半衰期长等对生态环境和人类健康构成了巨大的威胁^[3]。因此,为了有效利用光催化剂空穴和电子对的氧化还原能力,有机物与重金属同步处理成为研究者关注的热点。Ding等^[4]采用原位掺杂和异质结构制备双功能Cu-TiO₂/CuO光催化剂,在可见光照射下反应1 h后,可实现98.9%的罗丹明B氧化和98.1%的Cr(VI)还原。Hu等^[5]通过将不同数量的CdS纳米颗粒锚定在NiCo₂O₄表面,制备了一系列新型的Z型光催化剂CdS/NiCo₂O₄纳米片,在可见光下,24 min内降低98%的Cr(VI)和60 min内降解80.0%的四环素。金属二硫化钼(MoS₂)固有的电子结构金属特性使其具有良好的导电性,可作为电子俘获剂,有利于界面光生电荷的输运和光生电子与空穴的分离^[6]。Liang等^[7]制备的O-1T/2H-MoS₂/g-C₃N₄杂化物,表现出极大的光催化产氢性能和良好的循环稳定性。Li等^[8]研究的g-C₃N₄/FeS₂/MoS₂高性能复合电催化剂表现出高催化活性和稳定性,并证实g-C₃N₄与MoS₂的键诱导了高电导率和电荷转移速率。

响应面法是一种将试验设计与数学建模相结合,用于设计实验和优化过程变量的方法^[9]。它考虑不同因素对于实验结果的影响程度,提供等高线图 and 三维图,可以更直观地看到各因素的影响,减少实验次数^[10]。Go等^[11]采用响应面法对ZnO-HAp纳米复合材料光降解进行优化,预测90% ZnO-HAp的光降解响应为99.99%,在优化条件下,对左氧氟沙星实际降解率为91.69%。Hai等^[12]通过响应面法探究g-C₃N₄/Zn₂O₄光催化剂在不同反应条件下对亚甲基蓝降解的影响,发现在pH值为7,90 mg g-C₃N₄/Zn₂O₄光催化剂和5 mg/L的亚甲基蓝条件下获得最高降解水平,达到99%。Ansari等^[13]基于响应面法预测pH值为11,染料浓度为2.5 mg/L,光触媒用量为0.011 g/mL时,Cu₂O/TiO₂对亚甲基蓝染料光催化降解效率最高,达99%。

本研究选用Cr(VI)和环丙沙星作为研究对象,采用水热反应合成1T/2H O-MoS₂@S-pCN复合光催化材料,开展光催化还原Cr(VI)和去除环丙沙星的研究,

确定其关键影响因素;通过响应面优化,确定最佳去除条件,实现污染物高效去除。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与材料

本实验采用的药品主要有尿素、硫代乙酰胺、钼酸铵四水合物、硫脲、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠、盐酸、乙醇、重铬酸钾、环丙沙星。其中尿素为化学纯,其余的均为分析纯。

1.2 催化剂制备

1.2.1 S-pCN材料的制备

采用一步煅烧法合成S-pCN。通常在剧烈搅拌下将30 g尿素溶解在40 mL去离子水中,将水浴加热至50 ℃。加入硫代乙酰胺(0.187 8 g)并搅拌1 h。获得透明母液后,将母液转移到半封闭坩埚中,在400 ℃下煅烧1 h,然后在500 ℃下煅烧2 h,自然冷却得到S-pCN。

1.2.2 1T/2H O-MoS₂@S-pCN的制备

采用水热反应制备1T/2H O-MoS₂@S-pCN。首先,通过超声30 min将400 mg S-pCN分散在50 mL DMF溶液中以获得均匀的溶液,命名为溶液A。其次,将钼酸铵四水合物(0.463 2 g)和硫脲(0.855 9 g)分散到20 mL DMF中,超声30 min,命名为溶液B。然后,将B溶液缓慢滴加到A溶液中搅拌30 min。再将上述溶液转移到100 mL高压釜中并保持在180 ℃持续24 h。最后,使用无水乙醇和去离子水清洗沉淀3次,干燥过夜,以获得1T/2H O-MoS₂@S-pCN粉末。

1.3 光催化还原Cr(VI)和去除环丙沙星

将一定量1T/2H O-MoS₂@S-pCN加入到50 mL含Cr(VI)和环丙沙星的溶液中,用0.1 mol/L NaOH和0.1 mol/L HCl调节pH值。使用300 W(>420 nm)Xe灯作为光源,反应10 min,用注射器每2 min取一次水样,用0.22 μm滤头过滤,重复3次实验。Cr(VI)去除率和CIP去除率计算公式如下:

$$R_1 = \frac{[\text{Cr}^{6+}]_0 - [\text{Cr}^{6+}]_t}{[\text{Cr}^{6+}]_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_2 = \left(1 - \frac{[\text{CIP}]_t}{[\text{CIP}]_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_1 为Cr(VI)去除率,%; $[\text{Cr}^{6+}]_0$ 为初始Cr(VI)浓度,mg/L; $[\text{Cr}^{6+}]_t$ 为 t 时刻Cr(VI)浓度,mg/L; R_2 为CIP去除率,%; $[\text{CIP}]_0$ 为初始CIP浓度,mg/L; $[\text{CIP}]_t$ 为 t 时刻CIP浓度,mg/L。

1.3.1 单因素实验

单因素实验主要考察了环丙沙星浓度、Cr(VI)浓度、pH和催化剂添加量对光催化去除效果的影响,具

体如下:(1)环丙沙星和Cr(VI)浓度分别为10 mg/L和10 mg/L,调整溶液pH为3,探究催化剂添加量分别为0.2、0.4、0.8、1.2 g/L时对Cr(VI)和环丙沙星去除率的影响;(2)环丙沙星和Cr(VI)浓度分别为10 mg/L和10 mg/L,光催化剂添加量为0.8 g/L,探究pH分别为3、4、6、8时对Cr(VI)和环丙沙星去除率的影响;(3)调整溶液pH为3,催化剂添加量为0.8 g/L,探究环丙沙星和Cr(VI)浓度比分别为5:10、10:10、20:20、

20:10、20:5、40:10、20:40时对Cr(VI)和环丙沙星去除率的影响。

1.3.2 响应面试验

将Cr(VI)和CIP去除率作为响应值,选择Cr(VI)初始浓度、CIP初始浓度、pH、MoS₂@S-pCN材料添加量4个因素为自变量,使用Design-Expert 13软件,进行响应面试验设计,响应面因素水平编码如表1所示。

表1 响应面因素水平编码				
Table 1 Coding of response surface factors				
因素	代码	编码水平		
		-1	0	1
Cr(VI)初始浓度/(mg·L ⁻¹)	A	5	22.5	40
CIP初始浓度/(mg·L ⁻¹)	B	5	22.5	40
pH	C	3	5.5	8
催化剂添加量/(g·L ⁻¹)	D	0.2	0.7	1.2

1.4 污染物质分析测试

Cr(VI)采用可见分光光度法测量;环丙沙星采用高效液相色谱法测量;pH采用pH计测量。

2 结果与讨论

2.1 单因素分析

2.1.1 催化剂用量

图1为催化剂添加量对Cr(VI)和环丙沙星去除率的影响。当光催化剂添加量由0.2 g/L增加到0.8 g/L

时,环丙沙星和Cr(VI)去除率随着添加量的增加而增加。在催化剂添加量为0.8 g/L时,Cr(VI)还原率可达98.5%,环丙沙星去除率则高达99%。这是因为较多的催化剂提供了较多的反应活性位点^[14],从而提高了污染物转化效率。但当光催化剂添加量为1.2 g/L时,环丙沙星和Cr(VI)转化率均呈现一定程度的减少,反应10 min后,环丙沙星的去除率接近95%,Cr(VI)去除率仅为60.5%。这是因为过量的催化剂会使体系透光性变差、利用率变低,从而导致转化效率降低^[15]。

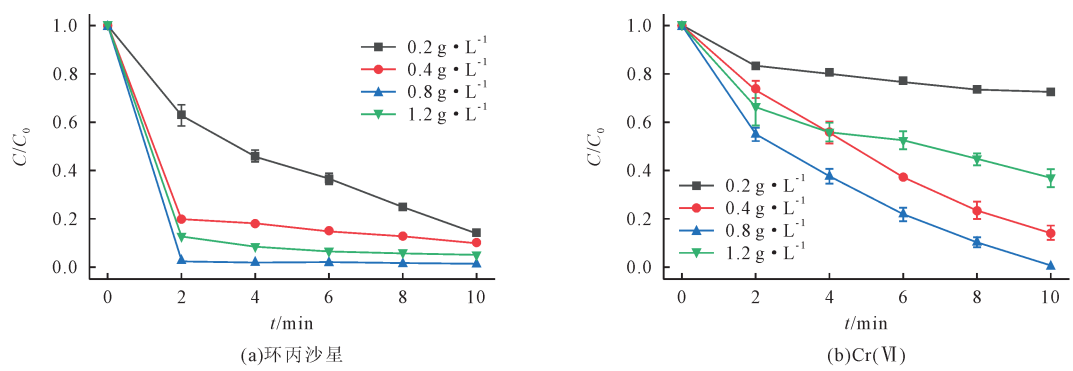


图1 1T/2H O-MoS₂@S-pCN在不同添加量下的环丙沙星和Cr(VI)去除效果图
Fig.1 the removal effect of ciprofloxacin and hexavalent chromium in 1T/2H O-MoS₂@S-pCN with different dosages

2.1.2 pH

图2为pH对Cr(VI)和环丙沙星去除率的影响。由图2(a)可知,酸性条件下对环丙沙星的去除效果好、反应速率快。反应2 min,环丙沙星去除率可达97%以上;反应10 min,环丙沙星去除率则接近100%。而碱性条件下环丙沙星的降解速率迅速下降,去除率也明显下降。pH为8时,反应2 min,环丙沙星去除率为46.3%,反应10 min去除率为89.5%。这是因为在酸性条件下光催化界面带负电,而环丙沙星的胺基和羧基

的质子化作用使其带正电^[16],二者可以较好地结合,促进了环丙沙星的快速去除。由图2(b)可知,随着pH的增加,Cr(VI)的还原效率逐渐降低。在pH为8条件下反应10 min,Cr(VI)去除率仅为50.4%,而在pH为3条件下反应10 min去除率可达99.4%。这归因于Cr(VI)在酸性时主要以Cr₂O₇²⁻的形式存在,它还原电势相比于弱酸性及碱性的CrO₄²⁻更高,更容易被还原,其次当溶液为碱性时,已经还原的Cr(III),可以生成Cr(OH)₃沉淀覆盖在部分催化剂表面并阻碍光催化反应^[17]。

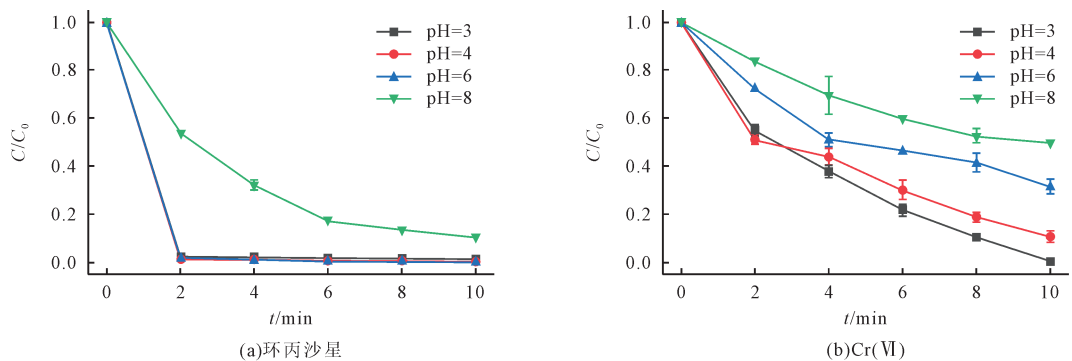


图2 不同pH下1T/2H O-MoS₂@S-pCN协同处理环丙沙星和Cr(VI)的光催化降解效果图
Fig.2 Photocatalytic degradation of ciprofloxacin and hexavalent chromium by 1T/2H O-MoS₂@S-pCN at different pH values

2.1.3 不同环丙沙星和Cr(VI)浓度

图3为不同环丙沙星和Cr(VI)浓度下光催化降解效果图。由图3可知,当环丙沙星和Cr(VI)浓度为10 mg/L和10 mg/L,环丙沙星和Cr(VI)浓度去除效率最好。这主要是此时光催化剂可以有效避免电子与O₂反应生成·O₂⁻参与竞争,同时由于Cr(VI)浓度较低,也可以避免大量活性位点被占据导致去除率降低。CIP可以作为空穴的牺牲剂,避免电子与空穴的复合,促进Cr(VI)的光催化还原反应^[18,19],使Cr(VI)和环丙沙星去除效率高。

由图3(a)知,在环丙沙星和Cr(VI)浓度比为20:40和20:20时环丙沙星去除率不高,尤其是当环丙沙星和Cr(VI)浓度比为20:40时,2 min环丙沙星去除率仅在44.9%。当环丙沙星浓度保持为20 mg/L时,Cr(VI)浓

度由5 mg/L依次增加,环丙沙星去除率下降。这是因为生成的Cr(III)会附着在催化剂表面抑制催化剂对环丙沙星的去除。

由图3(b)知,在环丙沙星和Cr(VI)浓度比为5:10和10:10时,Cr(VI)去除率较高,在10 min时可达到99%以上。当环丙沙星浓度保持为20 mg/L不变,随着Cr(VI)浓度由5 mg/L到40 mg/L上升,Cr(VI)的去除率降低,在环丙沙星和Cr(VI)浓度比为20:40条件下反应10 min,Cr(VI)去除率仅为39.6%。当Cr(VI)浓度保持10 mg/L不变,随着环丙沙星浓度由5 mg/L到40 mg/L上升,Cr(VI)去除率下降。当环丙沙星浓度增加到20 mg/L以上时,Cr(VI)的去除率大幅下降,10 min时去除率仅为54.7%。这是由于混合体系中吸附位点的竞争导致吸附效率下降。

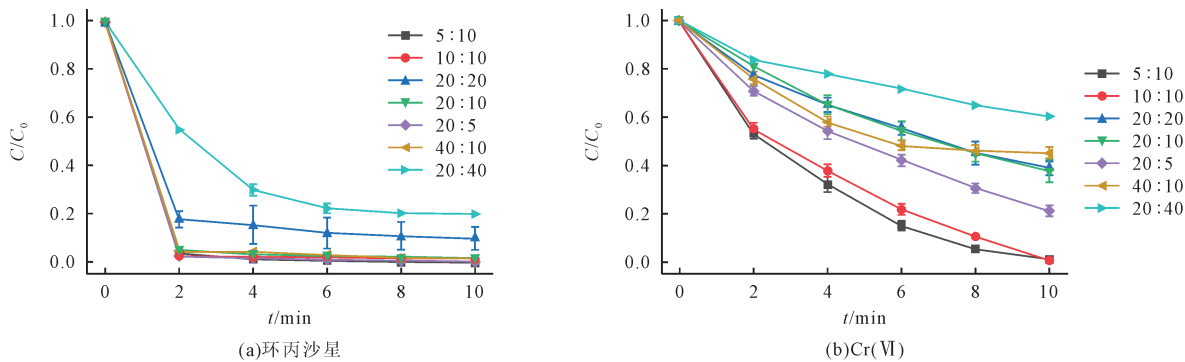


图3 1T/2H O-MoS₂@S-pCN在不同环丙沙星浓度和Cr(VI)浓度下的环丙沙星和Cr(VI)去除效果图
Fig.3 The removal effect of ciprofloxacin and hexavalent chromium by 1T/2H O-MoS₂@S-pCN at different concentrations of ciprofloxacin and hexavalent chromium

2.2 响应面优化试验

2.2.1 响应面试验设计及结果

根据以上单因素分析,选取Cr(VI)初始浓度、CIP初始浓度、pH、催化剂添加量4个因素为自变量进行响应面设计,结果如表2所示。

2.2.2 模型建立及显著性分析

运用Design-Expert 13软件对Cr(VI)和CIP去除率试验结果进行方差分析,得到的二次多项式回归方

程为:

$$Y_1 = 11.78 - 12.35A - 2.68B - 11.23C + 8.31D + 2.48AB + 3.82AC - 4.30AD + 2.05BC - 1.42BD - 9.05CD + 6.34A^2 + 0.9858B^2 + 7.40C^2;$$
$$Y_2 = 71.02 - 5.24A - 21.89B - 2.92C + 29.45D - 8.50AB - 8.75AC + 1.23AD - 4.53BC + 9.90BD + 1.32CD + 4.76A^2 + 3.13B^2 - 0.9308C^2.$$

回归模型方差分析结果见表3和表4。

表2 响应面试验设计及结果

Table 2 Experimental design and results for response surface analysis

Run	A:Cr(VI)初始浓度/(mg·L ⁻¹)	B:CIP初始浓度/(mg·L ⁻¹)	C:pH	D:催化剂添加量/mg	Y ₁ :Cr(VI)去除率/%	Y ₂ :CIP去除率/%
1	-1	1	0	0	24.8	75.8
2	0	1	-1	0	23.6	55.1
3	0	0	0	0	12.6	79.6
4	0	1	0	-1	2.8	8.9
5	0	0	0	0	10.9	74.0
6	0	0	-1	1	51.5	95.1
7	0	0	0	0	13.1	77.4
8	1	0	0	1	10.3	98.6
9	1	0	0	-1	3.8	33.7
10	-1	-1	0	0	37.1	99.6
11	1	-1	0	0	6.4	99.7
12	0	-1	1	0	7.5	99.7
13	-1	0	1	0	23.4	92.5
14	0	0	1	1	9.5	86.9
15	1	0	-1	0	19.3	74.7
16	0	1	1	0	7.0	37.7
17	0	0	0	0	11.1	65.3
18	0	-1	0	-1	4.1	66.3
19	1	0	1	0	4.2	58.9
20	0	-1	0	1	21.5	99.5
21	-1	0	0	-1	16.7	34.6
22	-1	0	-1	0	53.8	73.3
23	0	0	1	-1	7.4	23.0
24	0	1	0	1	14.5	81.7
25	-1	0	0	1	40.4	94.6
26	1	1	0	0	4.0	41.9
27	0	0	-1	-1	13.2	36.5
28	0	0	0	0	11.2	58.8
29	0	-1	-1	0	32.3	99.0

表3 Y₁回归模型方差分析

Table 3 Analysis of variance of Y₁ regression mode

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	5 370.73	14	383.62	87.31	<0.000 1	**
A	1 830.27	1	1 830.27	416.56	<0.000 1	**
B	86.4	1	86.4	19.67	0.000 6	**
C	1 512.01	1	1 512.01	344.13	<0.000 1	**
D	828.34	1	828.34	188.53	<0.000 1	**
AB	24.5	1	24.5	5.58	0.033 2	*
AC	58.52	1	58.52	13.32	0.002 6	**
AD	73.96	1	73.96	16.83	0.001 1	**
BC	16.81	1	16.81	3.83	0.070 7	
BD	8.12	1	8.12	1.85	0.195 4	
CD	327.61	1	327.61	74.56	<0.000 1	**
A ²	260.66	1	260.66	59.33	<0.000 1	**
B ²	6.3	1	6.3	1.43	0.250 9	
C ²	355.36	1	355.36	80.88	<0.000 1	**
D ²	0.496 5	1	0.496 5	0.113	0.741 7	
残差	61.51	14	4.39			
失拟项	57.52	10	5.75	5.77	0.052 9	
纯误差	3.99	4	0.997			
总和	5 432.24	28				
R ₁ ²	0.988 7					
R _{adj1} ²	0.977 4					

注: *为差异显著(P<0.05); **为差异极显著(P<0.01)。下同。

表 4 Y₂回归模型方差分析
Table 4 Analysis of variance of Y₂ regression mode

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	18 738.66	14	1 338.48	23.51	<0.000 1	**
A	329.7	1	329.7	5.79	0.030 5	*
B	5 750.94	1	5 750.94	101.02	<0.000 1	**
C	102.08	1	102.08	1.79	0.201 9	
D	10 407.63	1	10 407.63	182.82	<0.000 1	**
AB	289	1	289	5.08	0.040 8	*
AC	306.25	1	306.25	5.38	0.036	*
AD	6	1	6	0.105 4	0.750 2	
BC	81.9	1	81.9	1.44	0.250 3	
BD	392.04	1	392.04	6.89	0.02	*
CD	7.02	1	7.02	0.123 4	0.730 7	
A ²	146.76	1	146.76	2.58	0.130 7	
B ²	63.62	1	63.62	1.12	0.308 4	
C ²	5.62	1	5.62	0.098 7	0.758	
D ²	655.91	1	655.91	11.52	0.004 4	**
残差	797.01	14	56.93			
失拟项	491.76	10	49.18	0.644 4	0.739 3	
纯误差	305.25	4	76.31			
总和	19 535.67	28				
R ² ₂	0.959 2					
R ² _{Adj2}	0.918 4					

由表3和表4可以看出,模型的 $P<0.000\ 1$,表明模型极其显著。失拟项 $P_1=0.052\ 9>0.05$, $P_2=0.739\ 3>0.05$,不显著,表明方程拟合程度比较好。决定系数 $R_1^2=0.988\ 7$, $R_2^2=0.959\ 2$ 则说明实际值和预测值相关性较高。 $R_{Adj1}^2=0.977\ 4$ 、 $R_{Adj2}^2=0.918\ 4$ 分别与 $R_1^2=0.988\ 7$ 、 $R_2^2=0.959\ 2$ 相差小于0.2,因此,该模型可以较好地反映Cr(VI)初始浓度、CIP初始浓度、pH、催化剂添加量4个因素与响应值Cr(VI)和CIP去除率的关系并预测最佳去除条件。由表3的 P 值得得Cr(VI)初始浓度(A)、CIP初始浓度(B)、pH(C)、催化剂添加量(D)、交互项AC、AD、CD以及二次项A²、C²对Cr(VI)去除率影响均为极显著($P<0.01$),交互项AB对Cr(VI)去除率影响为显著($P<0.05$),其余均不显著($P>0.05$)。

由表4的 P 值得得B、D以及二次项D²对CIP去除率影响均为极显著($P<0.01$),A、交互项AB、AC、BD对CIP去除率影响为显著($P<0.05$),其余均不显著($P>0.05$)。由表3的 F 值可知,4个因素对Cr(VI)去除率影响顺序为A>C>D>B,即Cr(VI)初始浓度>pH>催化剂添加量>CIP初始浓度。由表4的 F 值可知,4个因素对CIP去除率影响顺序为D>B>A>C,即催化剂添加量>CIP初始浓度>Cr(VI)初始浓度>pH。

Cr(VI)预期降解率与实验降解率的拟合曲线,以及残差的正态概率图如图4所示。CIP预期降解率与实验降解率的拟合曲线,以及残差的正态概率图如图5所示。图中残差呈直线,表明误差呈正态分布,进一步证明该模型设计合理。

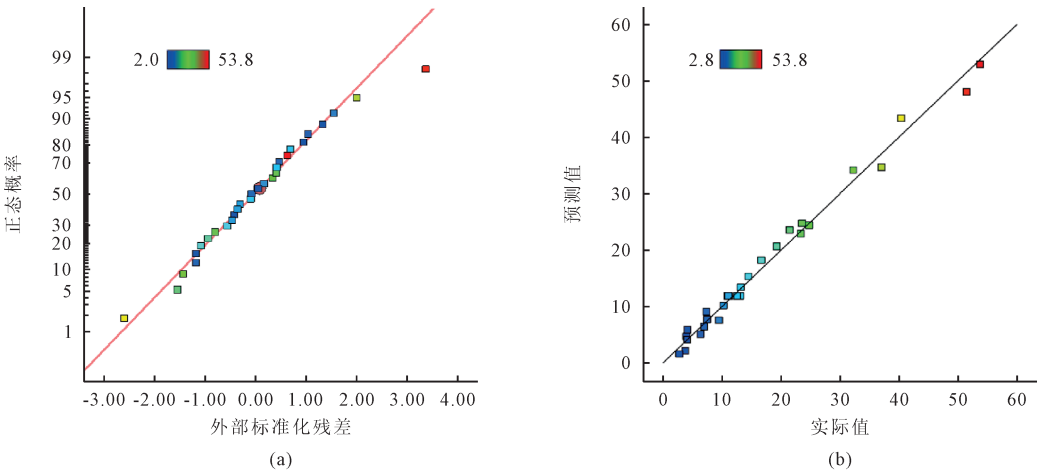


图4 Cr(VI)的正态概率与残差、预测值与实际值图
Fig.4 Plots of normal probability and residuals, predicted and actual values of Cr(VI)

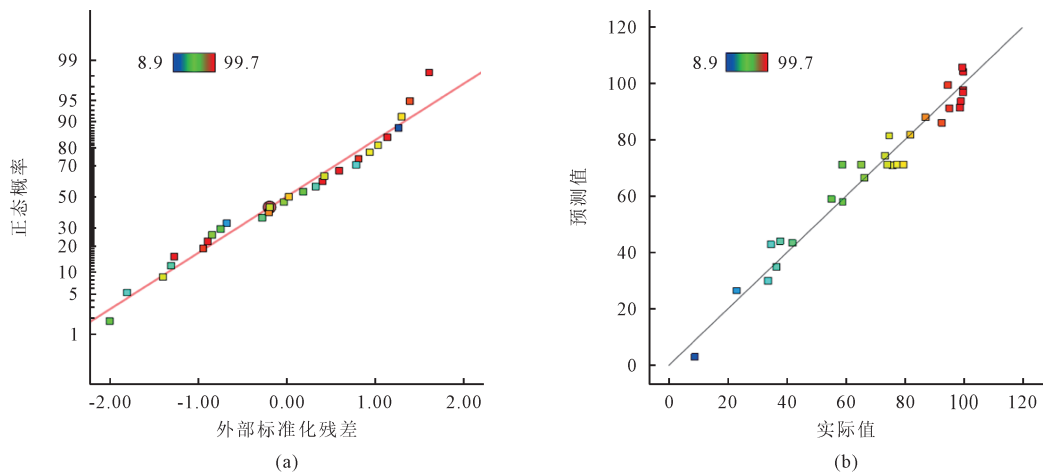


图5 CIP的正态概率与残差、预测值与实际值图
Fig.5 Plots of normal probability and residuals, predicted and actual values of CIP

2.2.3 响应面分析

为更直观展示和研究Cr(VI)初始浓度、CIP初始浓度、pH、催化剂添加量的影响情况运用Design-Expert 13软件做出各因素之间交互作用对Cr(VI)去除率和CIP去除率影响的响应曲面图,如图6、图7所示。由图6(a)、(b)可知,随着Cr(VI)初始浓度升高,Cr(VI)去除率逐渐下降,并且下降速度逐渐变慢,当Cr(VI)初始浓度到40 mg/L左右趋于平缓。在相同的

Cr(VI)初始浓度下,Cr(VI)去除率会随着pH的降低和催化剂添加量的增加而升高。由图6(b)、(c)可知,随着催化剂添加量从10~60 mg增加,Cr(VI)去除率逐渐上升,并且催化剂添加量在较低的pH和较低的Cr(VI)初始浓度时效果更加显著。由图6(a)、(c)可知,随着pH从3~8升高,Cr(VI)去除率逐渐下降,并且pH在较多催化剂添加量和较低的Cr(VI)初始浓度时效果更加显著。

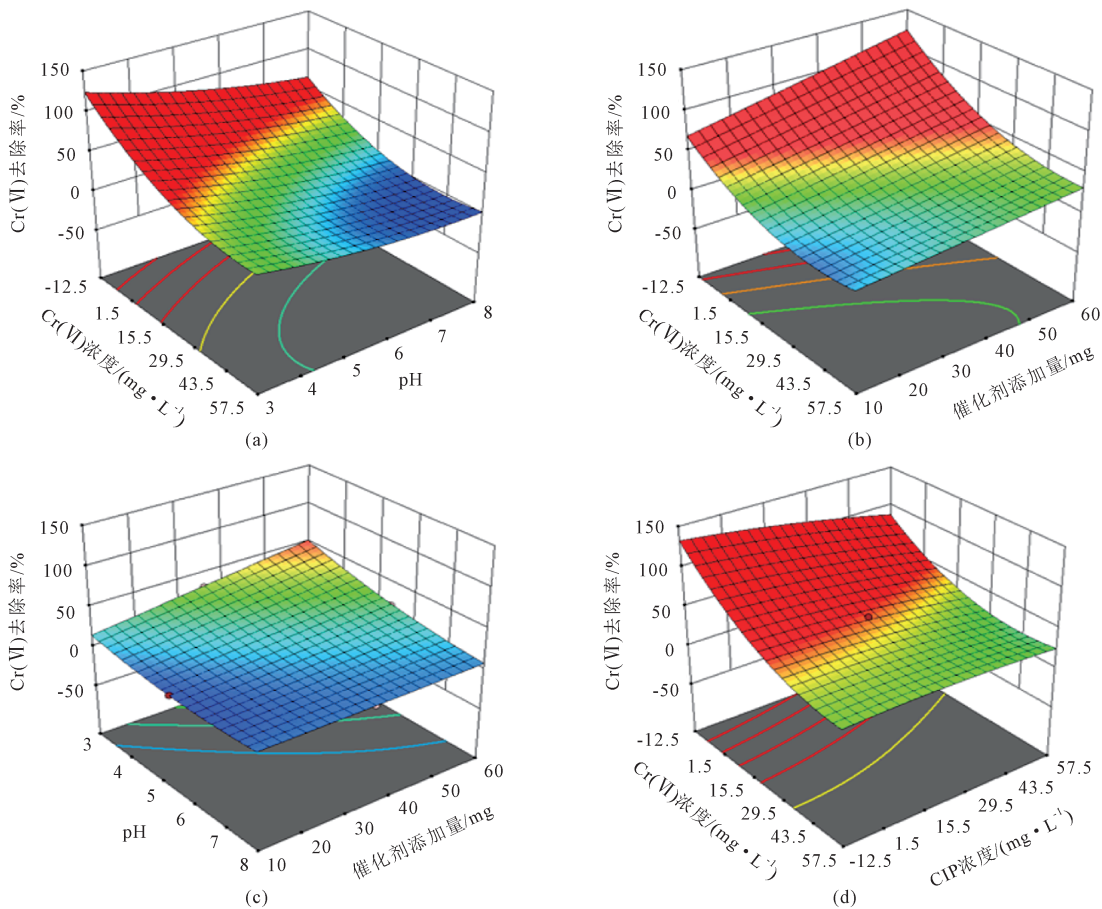


图6 Cr(VI)参数(AC、AD、CD、AB)的3D图
Fig.6 3D plots ofCr(VI) parameters (AC, AD, CD, AB)

由图7(a)、(b)可知,随着CIP初始浓度由5~40 mg/L增加,CIP去除率逐渐下降。并且CIP初始浓度在较多的催化剂添加量时效果更加显著。由图7(b)、(c)可知,随着催化剂添加量从10~60 mg增加,CIP去除率

逐渐上升,并且催化剂添加量在较低CIP初始浓度时效果更加显著。由图7(a)、(c)可知,随着pH从3~8升高,CIP去除率变化不大,pH对于CIP去除效果影响不显著。

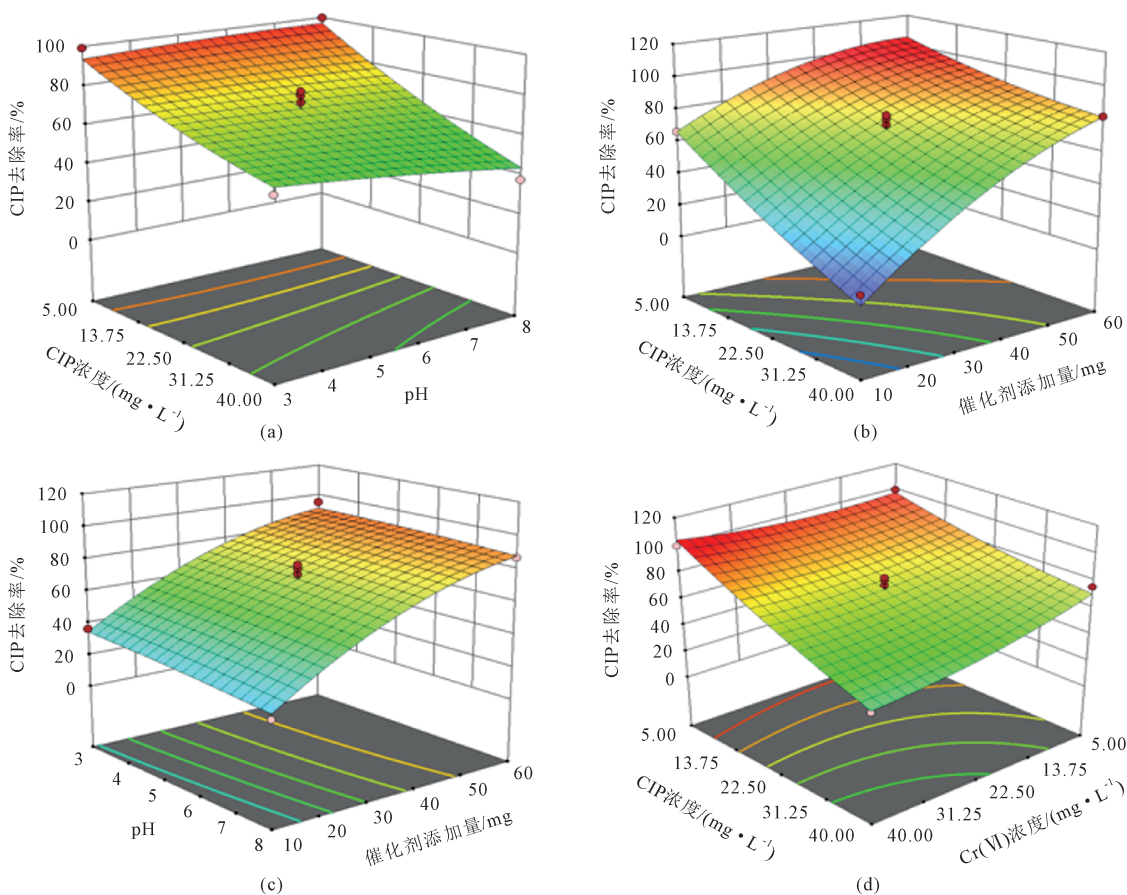


图7 CIP参数(BC、BD、CD、AB)的3D图
Fig.7 3D plots of CIP parameters (BC、BD、CD、AB)

2.2.4 最优工艺条件预测

根据所建立的模型,对Cr(VI)初始浓度、CIP初始浓度、pH、催化剂添加量4个因素进行优化分析,当pH为3.00、催化剂添加量为60.00 mg、Cr(VI)初始浓度为5.01 mg/L、CIP浓度为5.04 mg/L时,Cr(VI)和环丙沙星的去除率达最高,模型预测值为Cr(VI)的去除率82.47%,环丙沙星的去除率93.19%。

3 结论

Cr(VI)和环丙沙星污染对生态环境和人类健康构成了巨大的威胁。采用水热反应合成1T/2H O-MoS₂@S-pCN复合光催化材料,研究不同影响因素下污水中Cr(VI)和环丙沙星的转化效率,并采用响应面法优化了其反应条件。

(1)通过单因素分析得出催化剂用量、pH值、环丙沙星浓度和Cr(VI)浓度对光催化Cr(VI)和环丙沙星的转化效率影响较大。当催化剂添加量为0.8 g/L,

Cr(VI)和环丙沙星转化率最高。pH越低时,环丙沙星和Cr(VI)转化效率最好。环丙沙星和Cr(VI)浓度比10:10,环丙沙星和Cr(VI)转化效率相对较好。

(2)通过响应面优化实验模型,发现模型的 $P < 0.0001$,失拟项大于0.05,表明方程拟合程度比较好。决定系数 R^2 均接近于1,说明实际值和预测值相关性较高。通过预期降解率与实验降解率的拟合曲线,以及残差的正态概率图,验证该模型合理可行。

(3)根据响应面法预测,pH为3.00,催化剂添加量为60.00 mg,Cr(VI)初始浓度为5.01 mg/L,CIP浓度为5.04 mg/L时,Cr(VI)和环丙沙星的去除率达最高。

[参考文献]

- [1] Ponsingh B A, Rajagopalan V. Design and optimization of a photocatalytic system for Cr(VI) ion reduction using ZnO-NiO nanocomposite by response surface method and their antibacterial studies[J]. Ionics, 2024,30(10):6631-6651.

- [2] Onwudiwe D C, Gobile N, Oyewo O A, et al. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium using Zn₂SnO₄-ZnO modified g-C₃N₄ composite[J]. Results in Engineering, 2023,20:101521.
- [3] Wang P W, Chen C J, Chen M Y, et al. Facile and green synthesis of lignin-based aggregate microparticles adsorbent with hydrothermal regeneration function for ciprofloxacin removal from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(2):112207.
- [4] Ding Y, Maitra S, Wang C H, et al. Bi-functional Cu-TiO₂/CuO photocatalyst for large-scale synergistic treatment of waste sewage containing organics and heavy metal ions[J]. Science China Materials, 2023,66(1):179-192.
- [5] Hu D C, Xu Y Y, Zhang S Y, et al. Fabrication of redox-mediator-free Z-scheme CdS/NiCo₂O₄ photocatalysts with enhanced visible-light driven photocatalytic activity in Cr(VI) reduction and antibiotics degradation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 608:125582.
- [6] 张家豪,王德修,李玉琦,等. 二硫化钼纳米材料的制备方法及应用研究进展[J]. 人工晶体学报, 2024,53(4):600-619.
- Zhang Jiahao, Wang Dexiu, Li Yuqi, et al. Research progress on the preparation method and application of molybdenum disulfide nanomaterials[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2024,53(4):600-619.
- [7] Liang Z, Xue Y, Wang X, et al. Structure engineering of 1T/2H multiphase MoS₂ via oxygen incorporation over 2D layered porous g-C₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Materials Today Nano, 2022,18: 100204.
- [8] Li Y, Zhu S J, Xu Y, et al. FeS₂ bridging function to enhance charge transfer between MoS₂ and g-C₃N₄ for efficient hydrogen evolution reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2021,421:127804.
- [9] Veza I, Spraggon M, Rizwanul Fattah I M, et al. Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: review of RSM for sustainability energy transition[J]. Results in Engineering, 2023,18:101213.
- [10] Zhang Y. Application of response surface methodology in dance health and training safety[J]. Mathematical Problems in Engineering, 2022,2022:9818664.
- [11] Go A D, dela Rosa F M, Camacho D H, et al. Photocatalytic degradation of levofloxacin using ZnO/hydroxyapatite nanocomposite: optimization using response surface methodology [J]. Chemical Data Collections, 2024,50:101126.
- [12] Hai T, Chaturvedi R, Mostafa L, et al. Designing g-C₃N₄/Zn-Co₂O₄ nanocomposite as a promising photocatalyst for photo-degradation of MB under visible-light excitation: response surface methodology (RSM) optimization and modeling[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2024, 185: 111747.
- [13] Ansari F, Sheibani S, Fernández-García M. A response surface methodology optimization for efficient photocatalytic degradation over reusable Cu₂O/TiO₂ nanocomposite on copper wire[J]. Materials Research Bulletin, 2023,166:112342.
- [14] 高原,徐昊生,史晓国,等. FeS₂/TiO₂复合纳米材料制备及光催化性能分析[J]. 山东化工, 2024,53(2):14-20.
- Gao Yuan, Xu Haosheng, Shi Xiaoguo, et al. Preparation and photocatalytic properties analysis of FeS₂/TiO₂ composite nanomaterials[J]. Shandong Chemical Industry, 2024,53 (2):14-20.
- [15] 王娟,侯爱芹,高爱芹,等. PCN/FeOOH 协同光催化/芬顿材料的制备及其催化降解性能[J]. 印染, 2024,50(3):1-5.
- Wang Juan, Hou Aiqin, Gao Aiqin, et al. Preparation of PCN/FeOOH synergistic photocatalysis/Fenton material and its catalytic degradation performance[J]. China Dyeing & Finishing, 2024,50(3):1-5.
- [16] Mao W, Zhang L X, Liu Y, et al. Facile assembled N, S-codoped corn straw biochar loaded Bi₂WO₆ with the enhanced electron-rich feature for the efficient photocatalytic removal of ciprofloxacin and Cr(VI)[J]. Chemosphere, 2021, 263:127988.
- [17] 高娟,常春. 富含硫空位 ZnIn₂S₄ 微米球的制备及其光催化还原 Cr(VI) 的研究[J]. 环境科学学报, 2024,44(4):36-47.
- Gao Juan, Chang Chun. Preparation of ZnIn₂S₄ microspheres rich in sulfur vacancies and their photocatalytic reduction of Cr(VI)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024,44(4):36-47.
- [18] Xia Y Q, Liu H Y, Sun F, et al. Magnetically separable CuFe₂O₄/ZnIn₂S₄ heterojunction photocatalyst for simultaneous removal of Cr(VI) and CIP[J]. Journal of Cleaner Production, 2024,434:140445.
- [19] Cai X N, Liu Q L, Yang Q, et al. Valorization of manganese residue to construct amorphous MnO₂/α-Fe₂O₃@geopolymer Z-scheme heterojunction for efficient Cr(VI) reduction and ciprofloxacin degradation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023,398:136634.