

响应面分析法优化纳米TiO₂光催化降解刚果红的研究

刘 潇

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年6月19日; 录用日期: 2023年7月21日; 发布日期: 2023年7月28日

摘 要

利用高温煅烧的方法合成了纳米TiO₂, 使用响应面法研究其在不同条件下光催化降解刚果红的活性。通过单因素实验来研究其中的主要影响因素, 利用响应面法对主要影响因素进行分析和优化, 得到最佳期望值。通过实验数据分析, 构建了二次多项式函数模型。预测最佳反应条件为: CR的初始浓度为17.954 mg/L, TiO₂的加入量8.219 mg, 光照时间139 min, CR的降解率为86.93%。

关键词

响应面法, 染料废水, 光催化降解

Optimization of Photocatalytic Degradation of Congo Red by Nano-TiO₂ by Response Surface Analysis

Xiao Liu

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Jun. 19th, 2023; accepted: Jul. 21st, 2023; published: Jul. 28th, 2023

Abstract

Nano-TiO₂ was synthesized by calcination at high temperature and its photocatalytic degradation activity of Congo red was studied by response surface method under different conditions. The main influencing factors were studied by single factor experiment, and the response surface method was used to analyze and optimize the main influencing factors, and the best-expected value was obtained. Through the analysis of experimental data, a quadratic polynomial function model

was constructed. The optimal reaction conditions were as follows: the initial concentration of CR was 17.954 mg/L, the additional amount of TiO_2 was 8.219 mg, the illumination time was 139 min, and the degradation rate of CR was 86.93%.

Keywords

Response Surface Method, Dye Wastewater, Photocatalytic Degradation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着世界经济的快速发展,在世界范围内由纺织工业产生的废水是一个普遍而重要的污染问题,对于此类工业废水处理应该得到重视。这些工业产生了各种各样的废水,其中包括大量的污染物诸如酸性物质、腐蚀性物质、有毒的有机物和无机物、可溶性固体、染料等等。在纺织废水中,活性染料废水的生物降解是最困难的。作为吸附指示剂,酸碱指示剂和生物染色剂的不溶性偶氮染料刚果红在实验和工业过程中被大量使用,它在使用过程中易进入水体,流失率高,对环境有很大的破坏。而刚果红染料废水具有高色度、强毒性、危害大、难降解[1]等特点,因此一种高效有效简单的降解方法有待被开发。光催化氧化技术(PCO)被认为是有效的环境污染物治理方法之一[2]。光催化氧化技术是利用太阳光中紫外、可见光照射光催化剂将有机污染物催化降解,其具有处理工艺简单、成本低、环境友好等特点[3]。目前,已经有很多光催化剂被应用在降解污染物废水的过程中,其中 TiO_2 因具有化学性质稳定、氧化能力较强、应用成本低等优点,应用最为广泛[4]。

响应面分析法[5],是通过设计合理的有限次数试验,建立一个包括各显著因素的一次项、平方项和任何两个因素之间的一级交互作用项的数学模型,精确研究各因素与响应值之间的关系,快速有效地确定多因素系统的最佳条件。罗中旭[6]等人采用辉光等离子体设备开展了 CO_2 解离及工艺参数优化试验。分别探究 CO_2 , CO_2/N_2 , $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{He}_3$ 种试验气体中 4 种因素(时间、电流、体积及温度)对 CO_2 解离效果的影响,采用响应面分析法优化并确定了最佳工艺参数,同时研究了 3 种气体最佳工艺下 CO_2 的解离效果。孙作正[7]等人以两种硅铝质工业固废为反应前驱体,氢氧化钠和水玻璃作为碱激发剂制备低碳胶凝材料。借助响应面法研究硅铝质材料掺量、氢氧化钠和水玻璃掺量对胶凝材料力学性能的影响规律,优化得出胶凝材料最佳配伍。叶锦莎[8]等人采用响应面优化法优化了葵花籽壳生物炭和核桃壳生物炭的制备工艺参数,研究了温度、时间、粒径三因素之间的交互影响。姜沛汶[9]等人优化 La-Biochar 复合材料(La-B)制备工艺,以玉米秸秆和氯化镧为原料,As(III)吸附量和去除率为响应指标,采用 Box-Behnken Design (BBD)响应面法研究制备条件,系统考察吸附剂投加量和 pH 对吸附效果影响,并探究其吸附动力学和吸附热力学特性。李金英[10]等人采用钛酸四丁酯水解-共沉淀方法成功制备出 C 掺杂纳米 TiO_2 光催化剂,对其形貌和成分进行了表征,同时采用响应面法对催化剂制备的条件进行了分析。朱琳[11]等人采用水解-共沉淀法将 C 改性 TiO_2 负载于 Fe_3O_4 磁性活性炭上,制备出具有磁性特性的 C 改性 TiO_2 光催化剂,并通过响应面分析法,确定了其制备最佳条件。吴智君[12]等人以钛片为基底、硝酸铁为铁源,采用阳极氧化法和常压热水自组装法制备铁掺杂改性的 TiO_2 纳米管阵列(TNTs)。以可见光下甲基橙(MO)的降解率为评价指标,考察了不同因素对 MO 降解率的影响。所以,利用响应面法来优化纳米 TiO_2 降解

刚果红的实验过程是有必要的。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

试剂：刚果红(分析纯, SIGMA); 乙二醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 钛酸四丁酯(纯度 98%, 阿拉化学试剂有限公司); 去离子水;

仪器：多位光化学反应仪器(北京中教金源有限公司); 紫外-可见光分光光度计(AOELOB UV-1900PC); 马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司)。

2.2. 实验方法

2.2.1. 催化剂制备及实验操作

取 180 mL 乙二醇加入圆底烧瓶中, 再加入 2.5 mL 钛酸四丁酯, 超声混匀, 120°C 油浴搅拌 1 小时, 弃去上清液, 产物水洗 3 次后醇洗 1 次, 50°C 烘干。得到的产物在马弗炉中 450°C 烧 2 小时得到纳米 TiO₂。

刚果红标曲制作：分别配制 5、10、15、20、25、30 mg/L 的标准溶液测吸光度, 做标准曲线。

光催化降解实验：配制好不同浓度的溶液, 加入催化剂, 放在多位光化学反应仪器在黑暗中搅拌 30 min, 再开灯。每隔 60 min 取一次样, 将所得溶液进行紫外可见分光光度测试, 根据标曲求出反应后浓度 C_t , 从而计算降解率。

2.2.2. 单因素实验设计

单因素试验设计：改变刚果红溶液浓度 C_0 、纳米 TiO₂ 加入量 m 和光照时间 t 三个因素, 在以上不同条件下光催化降解刚果红, 通过紫外可见分光光度计来测试, 从而得出刚果红的降解率。因素条件见表 1。

Table 1. Single-factor level table

表 1. 单因素水平表

因素	水平一	水平二	水平三
CR C_0	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L
m	5 mg	10 mg	15 mg
t	60 min	120 min	180 min

2.2.3. 响应面试验设计

使用 Box-Behnken 方法(三因素三水平)设计模型, 以 CR C_0 (A)、TiO₂ 初始 m (B)和光照时间(C)为自变量, 以 1、0、-1 分别代表自变量的高、中、低水平。以 CR 的去除率为响应面值进行分析, 确定反应条件及各因素之间相互作用。Box-Behnken 试验因素水平见表 2。

Table 2. Level of factors in Box-Behnken test

表 2. Box-Behnken 试验因素水平

水平	因素		
	A (CR C_0)	B (TiO ₂ m)	C (t)
-1	10 mg/L	5 mg	60 min
0	20 mg/L	10 mg	120 min
1	30 mg/L	15 mg	180 min

2.2.4. 数据处理

采用紫外可见分光光度计进行测试，并根据以下公式计算出 CR 的去除率(η)。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中： C_0 指反应前 CR 的浓度。

C_t 指反应后 CR 的浓度。

3. 实验结果与讨论

3.1. 单因素实验结果分析

3.1.1. 纳米 TiO_2 加入量对 CR 去除率的影响

配制 100 mL 10 mg/L 的刚果红溶液，改变 TiO_2 加入量(5 mg, 10 mg, 15 mg)，考察催化剂加入量对刚果红去除率的影响。实验结果如图 1 所示。

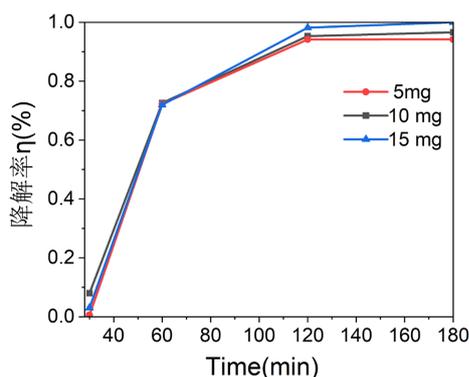


Figure 1. Effects of different amounts of TiO_2 on CR degradation rate
图 1. 不同量 TiO_2 对 CR 降解率的影响

由图 1 可以看出，当 TiO_2 加入量增加时，CR 的降解率逐渐增加。催化剂加入量增加可以增加降解率。

3.1.2. CR 的初始浓度对 CR 去除率的影响

配制不同浓度的 CR (10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L) 溶液，加入 10 mg 光催化剂进行光催化降解测试，考察 CR 的初始浓度对刚果红去除率的影响。实验结果如图 2 所示。

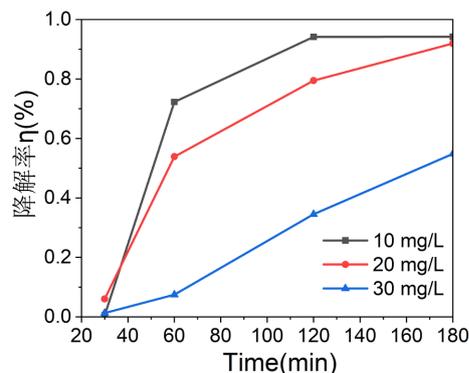


Figure 2. Effect of C_{R0} of different CR degradation rate
图 2. 不同 C_{R0} 对 CR 降解率的影响

由图 2 可以看出, CR 的初始浓度越高, 在催化剂量不变的情况下, 降解率越低。

3.1.3. 光照时间对 CR 去除率的影响

配制 10 mg/L 刚果红溶液, 加入 10 mg 光催化剂, 在不同光照时间下(60 min, 120 min, 180 min)进行光催化降解实验, 考察光照时间对刚果红去除率的影响。实验结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 随着时间的增加, CR 降解率逐渐增加。

3.2. 响应面分析法实验结果分析

3.2.1. 响应曲面设计与结果

根据单因素试验结果, 采用 Box-Behnken 试验建立三因素三水平的数学模型, 以 CR C_0 (A)、 TiO_2 初始 m (B)和光照时间(C)为自变量, CR 去除率(Y_1)为因变量进行试验, 设计方案与响应值结果见表 3。

Table 3. Box-Behnken design scheme and response value results

表 3. Box-Behnken 设计方案及响应值结果

试验 编号	因素			Y_1 (去除率)
	A(CR C_0)/mg/L	B(TiO_2 m)/mg	C(t)/min	
1	30	5	120	65%
2	20	10	120	79%
3	30	10	60	7%
4	20	10	120	79%
5	20	5	180	80%
6	20	15	60	78%
7	20	5	60	39%
8	10	10	180	94%
9	10	5	120	95%
10	10	15	120	98%
11	20	10	120	85%
12	30	15	120	54%
13	10	10	60	72%
14	20	10	120	79%
15	30	10	180	55%
16	20	15	180	96%
17	20	10	120	79%

3.2.2. 模型的建立与分析

根据表的试验数据, 用 Design-Expert 软件进行多元回归拟合, 得到 CR 去除率(Y_1)与三个变量的线性回归方程如下:

$$Y_1 = 5.00000 + 0.865000A - 0.745000B + 1.17542C - 0.070000AB + 0.010833AC - 0.019167BC - 0.092250A^2 + 0.281000B^2 - 0.003882C^2$$

方差分析见表 4。

Table 4. Analysis of variance of degradation rate**表 4.** 降解率方差分析

项目	平方和	自由度	均方值	F 值	P 值	显著性
模型	8047.57	9	894.17	9.59	0.0035	*
A	3960.50	1	3960.5	42.48	0.0003	*
B	276.13	1	276.13	2.96	0.1289	
C	2080.13	1	2080.13	22.31	0.0021	*
AB	49	1	49	0.5256	0.4920	
AC	169	1	169.00	1.81	0.2201	
BC	132	1	132.25	1.42	0.2724	
A ²	358.32	1	358.32	3.84	0.0907	
B ²	207.79	1	207.79	2.23	0.1791	
C ²	822.32	1	822.32	8.82	0.0208	*
残差	652.55	7	93.22			
总计	8700.12	16				

$R^2 = 0.9250$, $R_{adj}^2 = 0.8286$, 精度 = 13.1665

注: $P \leq 0.05$, 为显著, 用*表示; $P \geq 0.10$, 为不显著。

由表 4 可以看出, 模型对试验的拟合程度良好, 模型的 P 值小于 0.05, 表明试验线性拟合显著; 因素 A、C、C² 对降解率的影响都显著($P \leq 0.05$), 而 B、AB、AC、BC、A², B² 对 CR 降解率的影响不显著。

3.2.3. 响应曲面分析与优化

利用 Design expert 11 软件对表 4 的数据进行二次多元回归拟合, 所得到的二次回归方程的响应面及其等高线, 如图 3、图 4、图 5 所示。

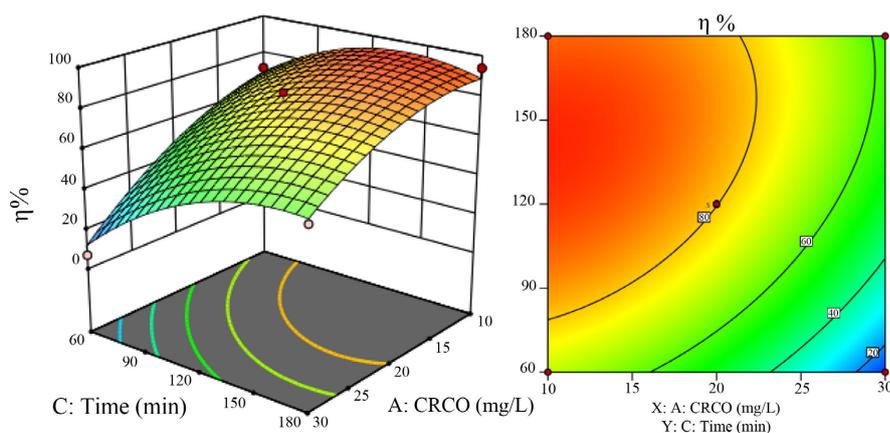


Figure 3. Response surface and contour maps of light time and initial concentration of CR for degradation rates

图 3. 光照时间和 CR 初始浓度对降解率的响应面图和等高线图

由图 3 可以看出随着光照时间的增加, 降解率也随之增加。CR 的初始浓度增加, 降解率也在降低。但是可以明显看出, CR 初始浓度对降解率影响的减少量没有光照时间对降解率的增量。这意味着二者在交互影响降解率时, 光照时间的影响较大。等高线图中颜色的深浅也可以看出 Y 光照时间对降解率影响较大, 故颜色较深。

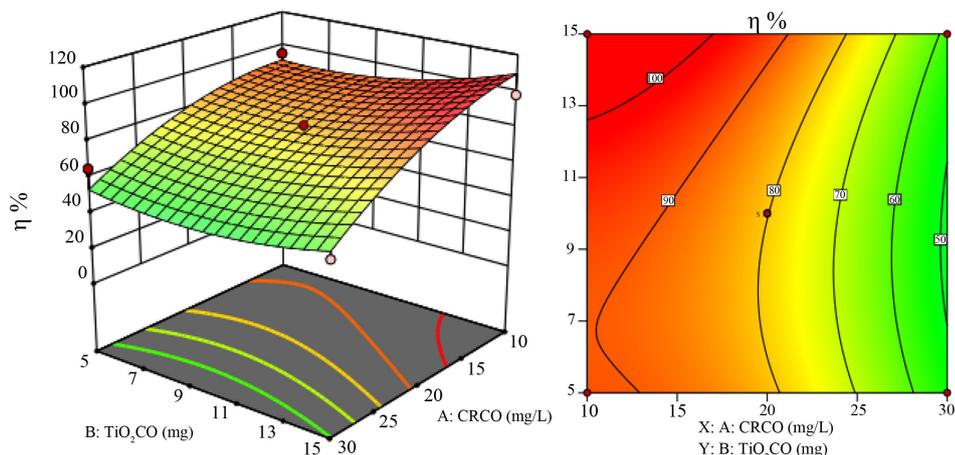


Figure 4. Response surface and contour maps of TiO_2 addition and initial concentration of CR for degradation rates
图 4. TiO_2 加入量和 CR 初始浓度对降解率的响应面图和等高线图

由图 4 可以看出, 随着 TiO_2 加入量的增加降解率呈现先减小后增大的趋势, 而随着 CR 的初始浓度增加, 降解率呈增加趋势。由图的坡面趋势可以看出 CR 的初始浓度增加对降解率影响大。由等高线图也可以看出 CR 的初始浓度对降解率影响大。

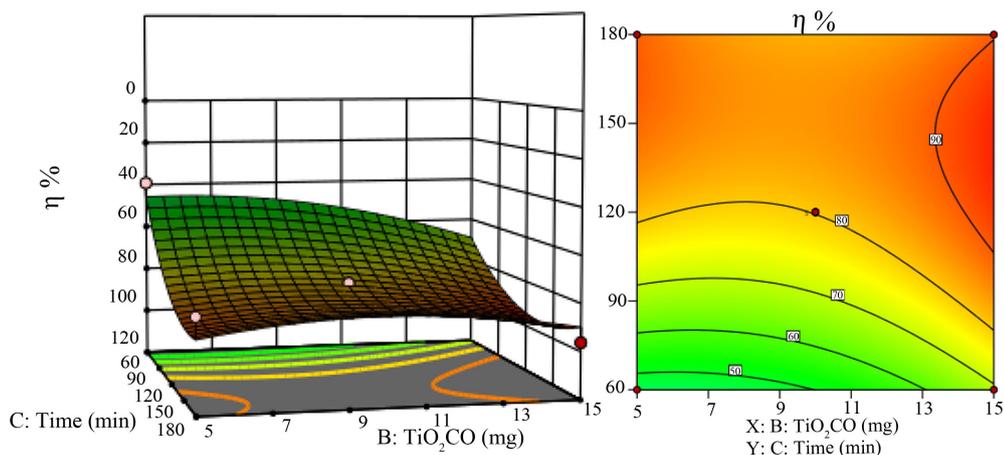


Figure 5. Response surface and contour maps of light time and TiO_2 addition for degradation rates
图 5. 光照时间和 TiO_2 加入量对降解率的响应面图和等高线图

由图 5 可以看出, 光照时间和 TiO_2 加入量交互影响下的降解率坡面不是很陡。由等高线图可以看出光照时间对其影响较大, 其颜色较深。

3.2.4. 模拟最佳期望值

根据软件模拟结果, 最佳期望值为: CR 的初始浓度为 17.954 mg/L, TiO_2 的加入量 8.219 mg, 光照时间 139 min, CR 的最大降解率为 86.93%。

4. 结论

本文通过高温煅烧法合成纳米 TiO_2 , 使用 DesignExpert 11 对 TiO_2 光催化降解刚果红的条件进行了优化。通过单因素实验分析, 以及响应面分析法分析优化, 最终得到最佳期望值为: CR 的初始浓度为 17.954 mg/L, TiO_2 的加入量 8.219 mg, 光照时间 139 min, CR 的最大降解率为 86.93%。

参考文献

- [1] 周文琪. 脉冲电解法处理刚果红废水的降解及其机理研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [2] 马晓佳, 唐学静, 靳凤先, 等. 二氧化钛基材料光催化降解 VOCs 的研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(4): 590-601.
- [3] 张秋云, 王丹丹, 余荣菲, 等. TiO₂@UiO-66 复合材料的制备及光催化降解有机染料[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2023, 40(3): 18-24.
- [4] 李宁, 张伟, 李贵贤, 等. TiO₂ 光催化剂的研究进展[J]. 精细化工, 2021, 38(11): 2181-2188, 2258.
- [5] 陈晓彤, 黄立萍, 孙谧, 等. 响应面分析法优化 α -环糊精的酶转化工艺[J]. 渔业科学进展, 2018, 39(5): 143-151.
- [6] 罗中旭, 赖金龙, 罗学刚. 基于响应面分析的辉光等离子体解离 CO₂ 的工艺参数优化[J]. 西南科技大学学报, 2023, 38(1): 31-39.
- [7] 孙作正. 响应面法优化制备硅铝质低碳胶凝材料[J]. 信息记录材料, 2023, 24(4): 58-61.
- [8] 叶锦莎, 刘瑞森, 骆欣. 响应面法优化生物炭的制备及对镉的吸附[J]. 山东化工, 2023, 52(5): 26-30, 39.
- [9] 姜沛汶, 李晗晟, 邓天天, 等. 响应面法优化制备 La-Biochar 复合材料及其对 As(III)的吸附研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2023, 42(1): 76-86.
- [10] 李金英, 朱琳, 孔祥权, 等. 响应面优化 C 掺杂 TiO₂ 制备及光催化降解甲基橙[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11): 105-109.
- [11] 朱琳, 孔祥权, 任百祥. 响应面法优化 C 改性 TiO₂ 磁性光催化剂的制备及其光降解甲基橙[J]. 化工新型材料, 2020, 48(4): 269-273.
- [12] 吴智君, 罗洁, 欧安琪, 等. 响应面法优化 Fe/TiO₂ 纳米管阵列的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(8): 8199-8205.