

响应曲面法优化 EDDS/Fe³⁺/H₂O₂ 体系降解罗丹明 B 废水研究

赵佳¹, 李海松^{1*}, 王丹丹²

(1. 郑州大学生态与环境学院, 河南 郑州 450000; 2. 知和环保科技有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要:采用乙二胺二琥珀酸(EDDS)强化 Fe³⁺/H₂O₂ 体系降解罗丹明 B 废水, 探究了 H₂O₂ 浓度、Fe³⁺ 浓度和 EDDS 浓度对罗丹明 B 去除率的影响, 并用响应曲面法对以上 3 个因素进行优化, 预测的最佳条件为 H₂O₂ 浓度 0.62 mmol/L、Fe³⁺ 浓度 0.43 mmol/L、EDDS 浓度 0.29 mmol/L, 在该条件下预测的罗丹明 B 的去除率为 90.15%, 验证实验的平均去除率为 89.28%, 相对偏差为 0.97%。由三维荧光光谱和紫外-可见光谱扫描结果可知, 罗丹明 B 在反应过程中被有效降解。

关键词:乙二胺二琥珀酸; 类 Fenton; 罗丹明 B; 响应曲面法

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0191-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.037

Optimization of EDDS/Fe³⁺/H₂O₂ system for degradation of Rh B wastewater based on response surface methodology

ZHAO Jia¹, LI Hai-song^{1*}, WANG Dan-dan²

(1. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China;

2. Zhihe Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid (EDDS) strengthened Fe³⁺/H₂O₂ system is applied to degrade rhodamine B (Rh B) wastewater. The effects of the concentrations of H₂O₂, Fe³⁺ and EDDS on Rh B removal efficiency are investigated, and response surface methodology (RSM) is employed to optimize these three factors. The predicted optimal concentrations for H₂O₂, Fe³⁺ and EDDS are 0.62 mmol·L⁻¹, 0.43 mmol·L⁻¹ and 0.29 mmol·L⁻¹, respectively, under which the predicted Rh B removal efficiency is 90.15%. The average Rh B removal efficiency by verification test is 89.28%, which has a deviation of 0.97% compared with the predicted value. Rhodamine B has been effectively degraded during the reaction according to three-dimension excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3D-EEM) and UV-Vis spectrum results.

Key words: ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid; Fenton-like; rhodamine B; response surface methodology

罗丹明 B (Rh B) 是一种具有代表性的吨吨染料, 被广泛用于印染行业, 也用作实验室的分析试剂或染色剂, 具有致癌性和毒性^[1-3]。染料在生产、加工和使用过程中会产生染料废水。染料废水是对环境的主要威胁之一, 不仅危害生态环境, 有害物质进入人体也会影响人类健康^[4-5], 因此需寻找高效处理染料废水的方法。生物法虽然成本低、无二次污染, 但当处理成分复杂或毒性高的废水时, 效果会大大降低^[6]。物理法常用的有吸附法和膜分离法。吸附法成本高、吸附容量有限; 膜分离法因膜的成本较高、易被污染, 在实际应用中有很大局限性^[7]。化学法中有氧化法和电化学法等, 其中类 Fenton 技术是一种处理废水的高效环境友好型

技术。

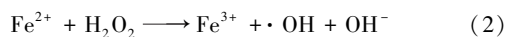
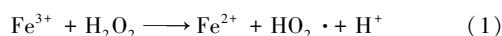
基于 Fe³⁺ 和 H₂O₂ 的类 Fenton 体系可通过反应式(1)和式(2)生成可氧化降解难降解物质的羟基自由基(·OH)^[8-9]。但由于排放到环境中的废水 pH 多为中性, Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 会迅速沉淀, 从而无法催化分解 H₂O₂。在反应体系中引入可以与金属离子络合的络合剂, 即可维持 Fe³⁺/Fe²⁺ 在中性条件下的溶解态。络合剂乙二胺二琥珀酸(EDDS)易与金属离子络合, 属于易生物降解有机物, 它的加入可避免引入二次污染的问题^[10-11]。本研究利用 EDDS 强化 Fe³⁺/H₂O₂ 体系在中性条件下降解水中罗丹明 B 染料, 通过单因素实验研究了 H₂O₂ 浓度、Fe³⁺ 浓度和 EDDS 浓度的影响, 用响应曲面法优化反应条件,

收稿日期: 2022-04-12; 修回日期: 2022-07-06

基金项目: 河南省重大科技专项(201300311100)

作者简介: 赵佳(1996-), 女, 硕士生, 研究方向为污水处理, 1213723995@qq.com; 李海松(1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向为污水处理, 通讯联系人, lhs@zzu.edu.cn。

并用三维荧光检测和全波长扫描进行降解过程分析。



1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

FA2004 型电子天平, pHB-4 便携式 pH 计, 85-2A 数显恒温磁力搅拌器, RF-6000 型荧光分光光度计, 752-N 型紫外-可见分光光度计。

罗丹明 B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)、六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、EDDS ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)、30% H_2O_2 、NaOH、 H_2SO_4 、甲醇 (CH_3OH)。

1.2 实验方法

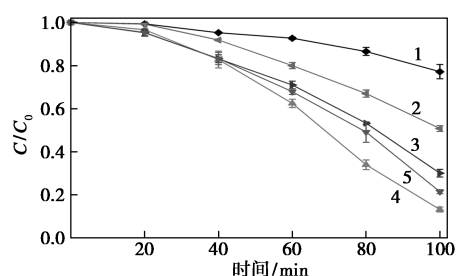
将 400 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液置于烧杯中, 依次加入一定量的 EDDS、 Fe^{3+} 和 H_2O_2 , 用 NaOH 和 H_2SO_4 将 pH 调为 7, 搅拌速度为 350 r/min, 在反应 100 min 后取样 2 mL, 立即加入 0.1 mL 甲醇中止反应, 经 0.45 μm 的滤膜过滤后测定其浓度。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 H_2O_2 浓度对罗丹明 B 降解效果的影响

H_2O_2 作为 Fenton 试剂中的氧化剂, 其浓度将直接影响罗丹明 B 的降解过程。在 Fe^{3+} 浓度 0.4 mmol/L、EDDS 浓度 0.3 mmol/L 的条件下, 考察不同 H_2O_2 浓度对罗丹明 B 去除率的影响, 结果如图 1 所示。



1—0.15 mmol/L; 2—0.30 mmol/L; 3—0.45 mmol/L;
4—0.60 mmol/L; 5—0.75 mmol/L

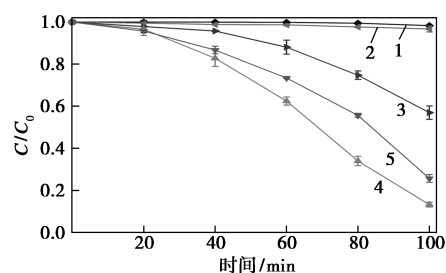
图 1 H_2O_2 浓度对罗丹明 B 去除率的影响

由图 1 可知, 当 H_2O_2 浓度从 0.15 mmol/L 增加到 0.60 mmol/L 时, 罗丹明 B 的去除率从 26.83% 提高到 86.78%, 当 H_2O_2 浓度继续增加到 0.75 mmol/L 时, 罗丹明 B 的去除率下降到 78.54%。原因是当 H_2O_2 的投加量不足时, H_2O_2 浓度越高生成的 $\cdot\text{OH}$

越多, 越有利于罗丹明 B 的降解, 而当 H_2O_2 过量时, 就会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化性较弱的 $\text{HO}_2 \cdot$ ^[12], 因此, 选择 0.60 mmol/L 作为 H_2O_2 的最佳浓度。

2.1.2 Fe^{3+} 浓度对罗丹明 B 降解效果的影响

$\cdot\text{OH}$ 是在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环转化催化分解 H_2O_2 的过程中产生的, 所以 Fe^{3+} 的用量对罗丹明 B 的降解过程有重要影响。在 H_2O_2 浓度 0.60 mmol/L、EDDS 浓度 0.3 mmol/L 的条件下, 考察不同 Fe^{3+} 浓度对罗丹明 B 去除率的影响, 结果如图 2 所示。



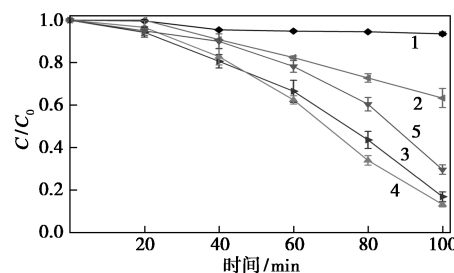
1—0.1 mmol/L; 2—0.2 mmol/L; 3—0.3 mmol/L;
4—0.4 mmol/L; 5—0.5 mmol/L

图 2 Fe^{3+} 浓度对罗丹明 B 去除率的影响

由图 2 可知, 随着 Fe^{3+} 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 0.4 mmol/L 时, 罗丹明 B 的去除率从 1.69% 提高到 86.78%, 当 Fe^{3+} 浓度超过 0.4 mmol/L, 去除率开始下降。 Fe^{3+} 是 Fe^{2+} 的来源, Fe^{3+} 浓度越高 Fe^{2+} 的生成量越多, 则 $\cdot\text{OH}$ 的产量越高, 但 Fe^{3+} 浓度过高会产生过量的 Fe^{2+} , 过量的 Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应^[13], 抑制了罗丹明 B 的降解。因此, 最佳 Fe^{3+} 浓度选择 0.4 mmol/L。

2.1.3 EDDS 浓度对罗丹明 B 降解效果的影响

络合剂 EDDS 在本实验的中性体系中对金属离子起保护作用, 因此, 在 H_2O_2 浓度 0.60 mmol/L、 Fe^{3+} 浓度 0.4 mmol/L 的条件下, 探究了不同 EDDS 浓度对罗丹明 B 去除率的影响, 结果如图 3 所示。



1—0.0 mmol/L; 2—0.1 mmol/L; 3—0.2 mmol/L;
4—0.3 mmol/L; 5—0.4 mmol/L

图 3 EDDS 浓度对罗丹明 B 去除率的影响

由图 3 可知, 随着加入的 EDDS 浓度从 0 增加

到0.3 mmol/L,罗丹明B的去除率从6.45%提高到86.78%,而继续增加EDDS的浓度,去除率有所下降。EDDS作为一种易与金属离子络合的络合剂,既可以维持Fe³⁺和Fe²⁺在中性体系中的溶解状态,又可将Fe³⁺/Fe²⁺的氧化还原电位(0.77 V)降低至0~0.4 V,使其既低于H₂O₂/OH⁻的氧化还原电位(0.46 V),又高于O₂/O₂^{·-}的氧化还原电位(0.33 V),即同时满足了H₂O₂分解和Fe³⁺-EDDS被还原的条件^[13],因此有利于Fe³⁺/Fe²⁺的循环转化和·OH的生成。但EDDS本身属于有机物,也会与目标污染物竞争·OH^[14],所以过量的EDDS会对罗丹明B的降解起到一定的抑制作用。因此EDDS的最佳浓度选择0.3 mmol/L。

2.2 响应曲面优化

2.2.1 Box-Behnken 实验设计

根据以上单因素实验的结果,对影响罗丹明B去除率的3个因素筛选合适的取值范围,进行响应曲面分析。利用Box-Behnken Design模型对H₂O₂浓度、Fe³⁺浓度和EDDS浓度进行优化,分别记为变量A、B、C,以罗丹明B去除率为响应值,并用响应曲面拟合,预测最佳实验条件。设计影响因子编码及水平见表1,响应面实验设计方案与结果见表2。

表1 影响因子水平及编码

影响因子	代号	编码及水平		
		-1	0	+1
H ₂ O ₂ 浓度/(mmol·L ⁻¹)	A	0.45	0.60	0.75
Fe ³⁺ 浓度/(mmol·L ⁻¹)	B	0.3	0.4	0.5
EDDS浓度/(mmol·L ⁻¹)	C	0.2	0.3	0.4

表2 实验方案及结果

编号	H ₂ O ₂ 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	Fe ³⁺ 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	EDDS浓度/ (mmol·L ⁻¹)	去除率/ %
1	0.45	0.4	0.2	63.11
2	0.45	0.4	0.4	54.41
3	0.75	0.4	0.4	61.57
4	0.45	0.5	0.3	58.14
5	0.75	0.5	0.3	68.89
6	0.60	0.4	0.3	84.75
7	0.60	0.3	0.4	23.64
8	0.75	0.3	0.3	21.88
9	0.60	0.4	0.3	87.21
10	0.60	0.4	0.3	87.28

11	0.60	0.4	0.3	87.56
12	0.75	0.4	0.2	68.57
13	0.60	0.3	0.2	41.02
14	0.60	0.4	0.3	87.10
15	0.60	0.5	0.2	68.19
16	0.45	0.3	0.3	34.22
17	0.60	0.5	0.4	68.00

2.2.2 实验模型及方差分析

使用Design-Expert 8.0.6软件对表2实验数据进行回归拟合,建立以H₂O₂浓度、Fe³⁺浓度和EDDS浓度为变量,以罗丹明B去除率为响应值(Y)的二次多项式模型,拟合得到二次回归方程 $Y=86.78+1.38A+17.81B-4.16C+5.77AB+0.42AC+4.30BC-14.65A^2-26.35B^2-10.22C^2$,对二次多项式模型进行方差分析,分析结果如表3所示。

表3 回归方程的方差分析

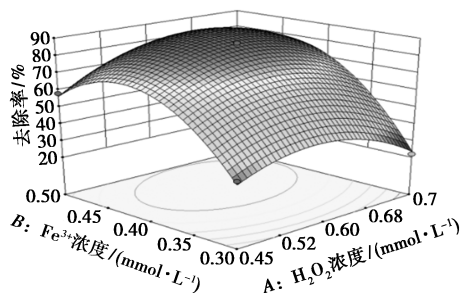
方差来源	平方和	自由度	均方差	F值	P值
模型	7568.56	9	840.95	189.96	<0.0001
A	15.21	1	15.21	3.44	0.1062
B	2536.86	1	2536.86	573.04	<0.0001
C	138.36	1	138.36	31.25	0.0008
AB	133.29	1	133.29	30.11	0.0009
AC	0.72	1	0.72	0.16	0.6983
BC	73.87	1	73.87	16.69	0.0047
A ²	903.37	1	903.37	204.06	<0.0001
B ²	2923.46	1	2923.46	660.37	<0.0001
C ²	439.57	1	439.57	99.29	<0.0001
残差	30.99	7	4.43		
失拟项	25.72	3	8.57	6.51	0.0510
误差	5.27	4	1.32		
总和	7599.55	16			

注: $P<0.0001$,高度显著; $0.0001<P<0.05$,显著; $P>0.05$,不显著。

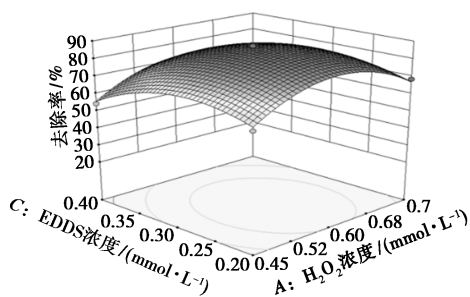
由表3的分析结果可知,模型回归项 $P<0.0001$,回归效果良好,具有统计学意义。系数 R^2 越大相关性越好,模型的决定系数 $R^2=0.9957$,该模型能在实验条件范围内解释99.57%的结果^[15];调整决定系数 $R_{adj}^2=0.9907$,与 R^2 非常接近,变异系数 $CV=3.36%<10%$,说明模型可信度和精密度高^[16]。以上结果说明该模型是合理准确的。

2.2.3 响应面分析

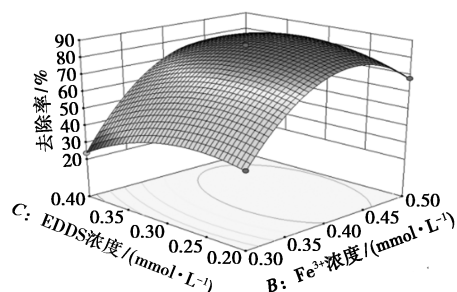
为更进一步分析 H_2O_2 浓度、 Fe^{3+} 浓度和 EDSS 浓度 3 个变量及其交互作用对罗丹明 B 去除率的影响, 建立回归模型的响应曲面图, 结果如图 4 所示。



(a) H_2O_2 浓度和 Fe^{3+} 浓度交互作用



(b) EDSS 浓度和 H_2O_2 浓度交互作用



(c) EDSS 浓度和 Fe^{3+} 浓度交互作用

图 4 多因素交互影响罗丹明 B 去除率的响应曲面图

由图 4(a) 可知, 罗丹明 B 的去除率会随着 H_2O_2 浓度和 Fe^{3+} 浓度的增加而提高, 由于 H_2O_2 和 Fe^{2+} 会与 $\cdot OH$ 发生反应, 过量的 H_2O_2 和 Fe^{3+} 会导致罗丹明 B 的去除率有所下降。在研究的浓度范围内, Fe^{3+} 浓度对去除率的影响大于 H_2O_2 浓度。

由图 4(b) 可以看出, 因为 EDSS 与罗丹明 B 竞争 $\cdot OH$, 较高的 EDSS 浓度导致较低的罗丹明 B 去除率, 在合适的 EDSS 浓度范围内, Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 得到保护, 去除率随 H_2O_2 浓度的增加逐渐升高, 但过量的 H_2O_2 会对罗丹明 B 的降解起抑制作用, 所以 H_2O_2 浓度超过 0.65 mmol/L 会导致去除率下降。

由图 4(c) 可知, 在 EDSS 的存在下, Fe^{3+} 浓度在 0.40~0.46 mmol/L 的范围内可以得到较高的罗丹明 B 去除率, EDSS 与 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形成络合物催化 H_2O_2 快速产生 $\cdot OH$ 降解污染物, 过量的 EDSS 与污染物竞争 $\cdot OH$ 使去除率有所下降。 Fe^{3+} 浓度对罗丹明 B 去除率的影响大于 EDSS 浓度, Fe^{3+} 浓度较低时, 体系中没有足够的催化剂, 去除率随 EDSS 浓度的变化较小; Fe^{3+} 浓度较高时, 去除率随 EDSS 浓度的变化较大。

2.2.4 验证实验

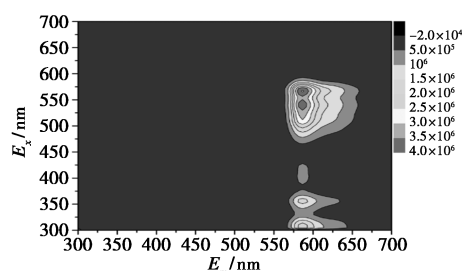
通过 Design-Expert 8.0.6 软件模拟分析可以得到罗丹明 B 去除率最大时的最优参数: H_2O_2 浓度 0.62 mmol/L、 Fe^{3+} 浓度 0.43 mmol/L、EDSS 浓度 0.29 mmol/L, 在该条件下, 模型预测罗丹明 B 的去除率为 90.15%。3 次平行验证实验结果平均值为 89.28%, 与预测值接近, 相对偏差仅为 0.97%, 说明该模型对罗丹明 B 去除率的预测较为准确。

2.3 降解分析

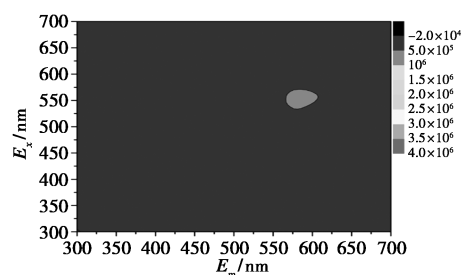
为了进一步分析罗丹明 B 的降解过程, 分别对反应前和反应后的溶液进行了三维荧光光谱检测和全波长扫描。

2.3.1 三维荧光光谱结果分析

由图 5 可以看出, 反应前分别在 E_x/E_m 为 300/585、350/585、400/585、540/585、565/585 处有 5 个明显的峰, 均是罗丹明 B 的特征峰^[17-18]。反应结束后, 4 个峰消失, 只剩下一个微弱的峰, 可知罗丹明 B 在反应过程中被有效降解。



(a) 反应前

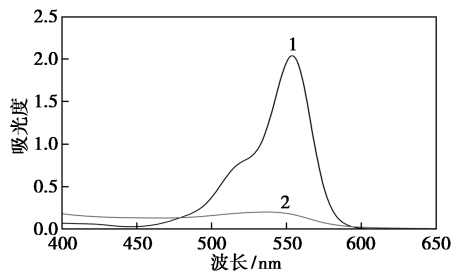


(b) 反应后

图 5 三维荧光光谱结果

2.3.2 全波长扫描结果分析

由图6的结果可以看出,罗丹明B的最大吸收波长在554 nm处,对应其发色团共轭氧杂蒽结构,反应结束后特征吸收峰明显下降,说明共轭氧杂蒽结构发生了裂解,最大吸收波长由554 nm移动到537 nm,发生了轻微蓝移,说明发生了N-去乙基化过程,并且发色团的裂解是主要的降解途径^[19-20]。



1—反应前;2—反应后

图6 紫外-可见光谱扫描结果

3 结论

(1)通过单因素实验分别探究了H₂O₂浓度、Fe³⁺浓度和EDDS浓度对罗丹明B去除率的影响,结果表明3个因素均对去除率有一定的影响。

(2)基于Box-Behnken Design响应曲面法建立的模型回归性良好,模型的决定系数 $R^2 = 0.9957$,调整决定系数 $R^2_{adj} = 0.9907$,拟合度和准确度较高。模拟分析结果表明,最佳的反应条件为H₂O₂浓度0.62 mmol/L、Fe³⁺浓度0.43 mmol/L、EDDS浓度0.29 mmol/L,在该条件下罗丹明B的去除率可达89.28%,相对偏差为0.97%,可用于预测EDDS/Fe³⁺/H₂O₂体系对罗丹明B的降解效果。

(3)根据三维荧光光谱和全波长扫描分析结果可知,罗丹明B在此EDDS/Fe³⁺/H₂O₂体系内被有效降解,发色团裂解是主要的降解过程。

参考文献

[1] Wei L, Ai Z H, Zhang L Z. Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 257-264.

[2] 阮海兴, 杨军浩, 李洪启. 咕吨染料及其应用[J]. *染料与染色*, 2018, 55(5): 12-15.

[3] 陈梅兰. 罗丹明B的危害及其在食品中快速检测方法的建立[D]. 福州: 福州大学, 2014.

[4] Nidheesh P, Gandhimathi R, Sanjini N. NaHCO₃ enhanced Rhoda-

mine B removal from aqueous solution by graphite-graphite electro-Fenton system [J]. *Separation & Purification Technology*, 2014, 132: 568-576.

[5] 李扬. 光助非均相Fenton脱色有机染料的研究[D]. 西安: 长安大学, 2016.

[6] 岳治杰, 杨佳财. 染料废水处理技术现状与发展[J]. *环境科学与管理*, 2012, 37(7): 96-99, 133.

[7] 任冬梅, 于清小, 赵阳, 等. 物理法去除废水中罗丹明B研究进展[J]. *渤海大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(2): 97-104.

[8] 尹怡维. 络合剂存在下类Fenton反应降解水中有机污染物研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.

[9] 唐玉芳. 类Fenton法处理阿莫西林废水的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.

[10] Xu X Y, Thomson N R. An evaluation of the green chelant EDDS to enhance the stability of hydrogen peroxide in the presence of aquifer solids [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(5): 755-762.

[11] Paul W J, David R W. Chemical speciation used to assess [S, S']-ethylenediamine disuccinic acid (EDDS) as a readily-biodegradable replacement for EDTA in radiochemical decontamination formulations [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2021, 54: 587-593.

[12] Yang Z Q, Chen H L, Wang J H, et al. Efficient degradation of diisobutyl phthalate in aqueous solution through electro-Fenton process with sacrificial anode [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104057.

[13] Zhang Y, Zhou M H. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 436-450.

[14] Ye Z H, Brillas E, Centellas F, et al. Electro-Fenton process at mild pH using Fe(III)-EDDS as soluble catalyst and carbon felt as cathode [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117907.

[15] Yuan D L, Zhang C, Tang S F, et al. Fe³⁺-sulfite complexation enhanced persulfate Fenton-like process for antibiotic degradation based on response surface optimization [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 727. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138773.

[16] 郭莹, 陈鸿汉, 张焕祯, 等. 基于Box-Behnken响应曲面法优化Fenton预处理高浓度染料中间体生产废水[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(5): 775-783.

[17] 邱珊, 陈聪, 邓凤霞, 等. 石墨电极E-Fenton法处理罗丹明B废水[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2016, 50(4): 704-713.

[18] 王雅娜, 崔励, 马杰, 等. 罗丹明B的三维荧光光谱研究[J]. *染料与染色*, 2007, (5): 57-59.

[19] Yang J, Chen C C, Ji H W, et al. Mechanism of TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation: Photoelectrocatalytic study by TiO₂-film electrodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry, B*, 2005, 109: 21900-21907.

[20] Shi J G, Ai Z H, Zhan L Z. Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles [J]. *Water Research*, 2014, 59: 145-153. ■