



# Removal optimization of methyl orange and Congo red adsorbed on MIEX resin using response surface methodology

Yunhan JIA<sup>1</sup>, Lei DING<sup>1,2\*</sup>, Peiyue REN<sup>1</sup>, Ling LI<sup>1</sup>, Dandan WANG<sup>1</sup>

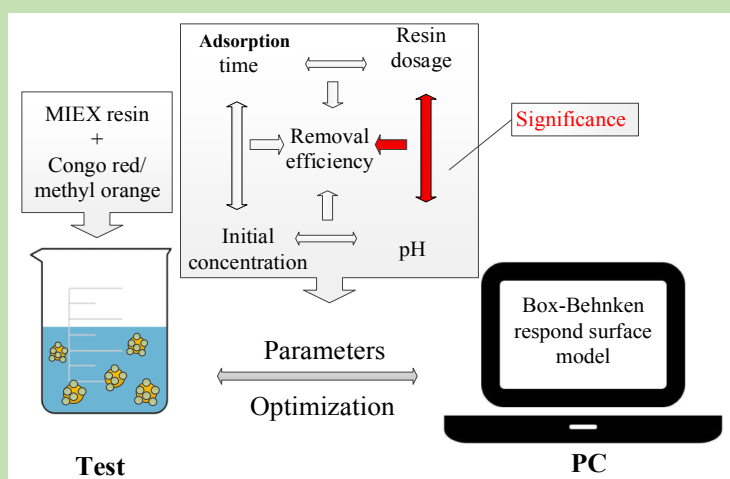
1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Engineering Research Center of Biomembrane Water Purification and Utilization Technology, Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243032, China

**Abstract:** Four factors including resin dosage, solution pH, methyl orange or Congo red concentration and adsorption time were selected to investigate the effects on the removal of methyl orange or Congo red adsorbed on MIEX resin using Box-Behnken response surface methods. According to the experimental results, the quadratic polynomial regression model was established to predict the removal of methyl orange or Congo red. Variance and significance were used to test the reliability of the regression equation. Based on the regression model, the operation

parameters of the removal of methyl orange (Congo red) adsorbed on MIEX resin were optimized and the optimal conditions were obtained. Under the optimal conditions, the removal efficiency of methyl orange and Congo red on MIEX resin were 99.12% and 98.29%, respectively. The interaction between solution pH and resin dosage had a significant effect on the removal efficiency of methyl orange and Congo red. The saturated resin adsorbed methyl orange or Congo red were regenerated using NaCl solution, and the surface morphology of MIEX resin were characterized by field scanning electron microscopy. The results showed that the spent resin can be regenerated well with NaCl solution.

**Key words:** MIEX resin; methyl orange; Congo red; response surface methodology; adsorption



收稿: 2019-11-07, 修回: 2020-01-12, 网络发表: 2020-02-02, Received: 2019-11-07, Revised: 2020-01-12, Published online: 2020-02-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51308001); 安徽省高校优秀拔尖人才培养资助项目(编号: gxyqZD2017036); 安徽工业大学研究生创新基金(编号: 2017050)

作者简介: 贾韞翰(1995-), 男, 安徽省阜阳市人, 硕士研究生, 市政工程专业, E-mail: yun\_0513@126.com; 丁磊, 通讯联系人, E-mail: dinglei1978@163.com.

**引用格式:** 贾韞翰, 丁磊, 任培月, 等. 基于响应曲面法的磁性离子交换树脂去除甲基橙和刚果红的优化. 过程工程学报, 2020, 20(9): 1035-1044.  
Jia Y H, Ding L, Ren P Y, et al. Removal optimization of methyl orange and Congo red adsorbed on MIEX resin using response surface methodology (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(9): 1035-1044, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219335.

# 基于响应曲面法的磁性离子交换树脂去除甲基橙和刚果红的优化

贾温翰<sup>1</sup>, 丁磊<sup>1,2\*</sup>, 任培月<sup>1</sup>, 李凌<sup>1</sup>, 王丹丹<sup>1</sup>

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 安徽 马鞍山 243032

**摘要:** 选取树脂用量、溶液初始 pH 值、吸附质浓度和吸附时间四个因素, 用 Box-Behnken 响应曲面法分别建立了甲基橙和刚果红在磁性离子交换(MIEX)树脂上吸附的二次多项式回归模型, 使用方差及显著性分析证明了回归方程的可靠性。优化了 MIEX 树脂去除甲基橙和刚果红的工艺参数, 探究了最佳工艺条件下 MIEX 树脂对甲基橙(刚果红)的去除效果。使用 NaCl 再生饱和吸附后的 MIEX 树脂, 用扫描电镜对吸附前后的树脂进行表征。结果表明, 在最优工艺条件下, MIEX 树脂对甲基橙和刚果红的去除率最高可达 99.12%和 98.29%。溶液初始 pH 值和树脂用量之间的交互作用对 MIEX 树脂去除甲基橙和刚果红有显著影响。NaCl 溶液对 MIEX 树脂的再生效果显著。

**关键词:** MIEX 树脂; 甲基橙; 刚果红; 响应曲面法; 吸附

**中图分类号:** X131.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2020)09-1035-10

## 1 前言

偶氮型染料被广泛地应用于纺织、造纸、印染等行业<sup>[1-3]</sup>, 而染色过程中遗留的染料废水作为一种典型的工业废水具有高色度、高有机物含量、高碱性等特点<sup>[4]</sup>。若未能得到有效处理, 可能会产生对人体有致癌作用的芳香胺<sup>[5,6]</sup>, 严重威胁人类健康。目前, 常见的偶氮染料去除方法有光催化降解法<sup>[7]</sup>、电降解法<sup>[8]</sup>、氧化法<sup>[5]</sup>、吸附法<sup>[9,10]</sup>、微生物法<sup>[11,12]</sup>等, 其中吸附法具有操作简单、效果优异、运行成本低等优点, 被广泛应用于偶氮废水的去除<sup>[13]</sup>。选择合适的吸附剂是吸附法的核心, 用于偶氮染料去除的吸附剂主要有沸石<sup>[14,15]</sup>、壳聚糖<sup>[16,17]</sup>、生物吸附剂<sup>[18]</sup>、活性炭<sup>[19,20]</sup>等, 高奕红等<sup>[21]</sup>制备出一种壳聚糖/SiO<sub>2</sub> 复合材料, 对甲基橙的饱和吸附量约为 43.73 mg/g。邵俊等<sup>[22]</sup>制备了石墨烯@有机膨润土颗粒, 投加量为 20 g/L 时对 100 mg/L 的刚果红去除率可达 97.09%。Taher 等<sup>[23]</sup>探究了刚果红在膨润土上的吸附动力学和热力学, 结果表明 500 °C 活化后的膨润土可有效去除溶液中的刚果红。虽然以上方法可有效去除溶液中的甲基橙和刚果红, 但存在吸附材料制备工艺复杂等问题, 还未得到广泛应用。目前, 活性炭仍被看作一种可靠的吸附剂用于染料废水的去除。常娜等<sup>[24]</sup>用纳米铁修饰活性炭去除甲基橙废水, 发现对甲基橙的降解速率常数达 0.0158 L/(mol·min)。Mahmoudi 等<sup>[25]</sup>研究发现以枣核为原料制备出的活性炭对甲基橙的吸附容量可达 434 mg/g。Yu 等<sup>[26]</sup>制备出一种新型多孔碳吸附剂, 对刚果红的吸附容量最大可达 1719 mg/g。虽然活性炭能有效

去除染料废水, 但需要热再生来维持其高效的去除效果, 成本较高, 不利于长期使用<sup>[27]</sup>。因此, 迫切需要寻找一种新型、稳定的吸附剂用于偶氮染料废水的去除。

磁性离子交换(MIEX)树脂是由澳大利亚澳瑞凯公司生产的对水中有有机物具有高效去除效果的季胺型磁性离子交换树脂<sup>[28]</sup>。相较于其他阴离子交换树脂, MIEX 树脂具有粒径较小、孔径丰富、比表面积大等优点。MIEX 树脂的粒径约为 150~180 μm, 仅为其他传统树脂粒径的 1/2~1/5<sup>[29]</sup>。且在 MIEX 树脂的表面和内部遍布着大量孔隙, 这极大地增加了 MIEX 树脂与污染物接触的机会。此外, MIEX 树脂内部包含 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[30]</sup>, 在外加磁场条件下可快速沉降, 便于清洗和再生, 在实际应用方面有重要的意义, 被看作一种实用且高效的吸附剂<sup>[5]</sup>。目前, 很多文献<sup>[31-33]</sup>都证明了 MIEX 树脂对水中的有机物, 尤其是对高 UV<sub>254</sub> 物质有很好的去除效果。但目前 MIEX 树脂主要应用于天然水体中有机物的去除, 对于偶氮染料废水方面的去除报道还很少。甲基橙和刚果红是目前印染行业常用的两种偶氮染料, 即使在微量浓度的条件下仍表现出很高的色度, 且结构稳定, 难以降解。所以如何有效且方便地去除印染废水中的刚果红与甲基橙一直是亟待解决的问题。

本研究以 MIEX 树脂为实验材料, 代表性单偶氮染料甲基橙和双偶氮染料刚果红为目标污染物, 采用响应曲面法优化工艺参数, 比较各因素对 MIEX 树脂吸附染料性能的交互影响。并对 MIEX 树脂进行再生实验和 SEM 分析, 为 MIEX 树脂的实际应用提供理论支撑。

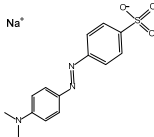
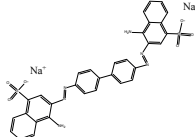
2 实 验

2.1 材料与试剂

实验中所用的吸附剂为 MIEX 树脂(中澳澳凯水处理技术设备有限公司), 吸附质为甲基橙(MO, 纯度≥

96%, 上海阿拉丁试剂有限公司)和刚果红(CR, 纯度≥99%, 北京百灵威科技有限公司), 其余化学试剂均为分析纯以上等级, 购于国药集团化学试剂有限公司。甲基橙与刚果红的物理化学性质见表 1。

表 1 甲基橙与刚果红的性质  
Table 1 Properties of Congo red and methyl orange

| Property                               | Methyl orange   | Congo red  |
|--|---|--|
| Molecular weight/(g/mol)               | 327.33  | 696.08   |
| Molecular formula                      | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S                 | C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> |
| Structural formula                     |  |           |
| Measuring wavelength/nm                | 464   | 497  |
| Dissociation equilibrium constant, pKa | 3.40  | 3.70, 5.40   |

2.2 实验设备与分析仪器

FA2004N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司), pHs-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂), MY3000-6B 六联混凝实验搅拌机(潜江梅宇仪器有限公司), UV9600 紫外/可见光分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司), JSM-6490 扫描电子显微镜(SEM, 日本电子公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 吸附实验

取一定量的 MIEX 树脂加入一系列 500 mL 含有相应浓度甲基橙(刚果红)的烧杯中, 将其放置于六联搅拌仪上以 120 r/min 转速搅拌一定时间, 利用紫外/可见光分光光度计测定吸附后上清液中甲基橙(刚果红)的浓度, 并通过式(1)和(2)计算甲基橙(刚果红)在 MIEX 树脂上的去除率  $E(\%)$ 和吸附量  $q_A(\text{mg/L})$ :

$$q_t=(C_0-C_t)V/W \tag{1}$$

$$E=(C_0-C_t)/C_0\times 100\% \tag{2}$$

式中,  $C_0$  和  $C_t$  分别为初始时刻和  $t$  时刻时溶液中甲基橙

(刚果红)的浓度(mg/L),  $V$  为溶液的体积(L),  $W$  为 MIEX 树脂用量(mL)。

2.3.2 响应曲面优化实验

Box-Behnken 是一种常见的响应曲面拟合模型<sup>[34]</sup>, 可通过很少的实验量探究多种因素之间的交互作用对响应值的影响, 是一种高效且准确的拟合方法。其次, Box-Behnken 模型还有一个显著的优点是不包含所有因素均处于最高或最低水平的组合, 而是选取中心点进行多次重复实验, 这样可避免实验在极端条件下进行, 确保实验数据的准确性<sup>[35,36]</sup>。根据 Box-Behnken 响应曲面法的设计原理<sup>[37]</sup>, 分别以甲基橙(刚果红)的去除率作为响应值  $Y$ , 选取 MIEX 树脂用量、甲基橙(刚果红)溶液初始浓度、溶液 pH 值、吸附时间四个因素。每个因素各取低、中、高三个水平, 其编码值分别用-1, 0, 1 表示。采用 Design-Expert 8.0 软件设计响应曲面实验, 探究各因素对 MIEX 树脂吸附甲基橙(刚果红)的交互影响。实验因素和水平设计见表 2。

表 2 响应曲面实验因素及水平  
Table 2 The selected factors and levels of RSM experiments

| Factor                                    | Code  | Level |     |      |
|---|-------|-------|-----|------|
|   |       | -1    | 0   | 1    |
| Dosage of MIEX resin/mL                   | $X_1$ | 0.1   | 0.3 | 0.5  |
| Initial concentration of MO and CR/(mg/L) | $X_2$ | 10    | 50  | 90   |
| pH  | $X_3$ | 3.0   | 7.0 | 11.0 |
| Adsorption time/min                       | $X_4$ | 70    | 110 | 150  |

用 Design-Expert 8.0 软件对实验数据进行分析, 建立甲基橙(刚果红)在 MIEX 树脂上吸附的二次多项式回归模型如式(3):

$$Y_{\text{predicted}} = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \tag{3}$$

式中,  $\beta_0$  为偏移项,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  分别为自变量  $X_i$  的线性偏移和二阶偏移系数,  $\beta_{ij}$  为自变量  $X_i$  和  $X_j$  交互效应系数,  $\varepsilon$  包括实验和拟合误差。

通过式(4)得到自变量因素编码值:

$$x_i = (X_i - X_0) / \Delta X_i \tag{4}$$

式中,  $x_i$  为自变量的编码值,  $X_i$  为自变量的真实值,  $X_0$

为中心点处的自变量真实值,  $\Delta X_i$  为自变量的变化步长。

3 结果与讨论

3.1 响应曲面实验

3.1.1 建立回归模型

响应曲面是一种参数寻优的方法, 可节约时间, 减少实验消耗并得出可靠的优化结论。用 Design-Expert 8.0 软件对表 1 中的四个因素进行组合, 分别设计了 29 组甲基橙(刚果红)在 MIEX 树脂上的吸附实验, 去除率的实验值见表 3。

表 3 MIEX 树脂去除甲基橙(刚果红)响应曲面设计及结果  
Table 3 Design and results of respond surface test of MIEX resin for methyl orange (Congo red) removal

| Run | MIEX resin dosage, $X_1$ | Initial concentration, $X_2$ | pH, $X_3$ | Adsorption time, $X_4$ | Respond value, $E_{\text{MO}}/\%$ |           | Response value, $E_{\text{CR}}/\%$ |           |
|-----|--------------------------|------------------------------|-----------|------------------------|-----------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|
|     |                          |                              |           |                        | Experimental                      | Predicted | Experimental                       | Predicted |
| 1   | 0                        | 0                            | 0         | 0                      | 93.02                             | 93.38     | 32.18                              | 30.12     |
| 2   | 0                        | -1                           | -1        | 0                      | 45.58                             | 48.93     | 93.50                              | 90.56     |
| 3   | 0                        | 0                            | 0         | 0                      | 92.55                             | 93.38     | 29.89                              | 30.12     |
| 4   | 1                        | -1                           | 0         | 0                      | 98.43                             | 100.00    | 100.00                             | 100.00    |
| 5   | 0                        | 0                            | -1        | -1                     | 52.11                             | 53.54     | 23.08                              | 22.96     |
| 6   | 0                        | 0                            | 1         | 1                      | 67.05                             | 65.98     | 25.57                              | 28.58     |
| 7   | 0                        | 0                            | 0         | 0                      | 94.35                             | 93.38     | 28.74                              | 30.12     |
| 8   | 0                        | 1                            | 0         | -1                     | 71.54                             | 73.29     | 6.13                               | 7.07      |
| 9   | 0                        | 0                            | 0         | 0                      | 93.37                             | 93.38     | 29.89                              | 30.12     |
| 10  | 1                        | 0                            | 0         | 1                      | 98.23                             | 98.20     | 51.78                              | 47.87     |
| 11  | 0                        | 0                            | 0         | 0                      | 93.59                             | 93.38     | 29.89                              | 30.12     |
| 12  | 0                        | -1                           | 1         | 0                      | 51.03                             | 59.91     | 94.19                              | 90.24     |
| 13  | -1                       | -1                           | 0         | 0                      | 42.21                             | 40.31     | 74.67                              | 78.57     |
| 14  | -1                       | 0                            | 0         | 1                      | 55.67                             | 57.87     | 19.25                              | 20.79     |
| 15  | -1                       | 0                            | 0         | -1                     | 47.35                             | 49.35     | 9.15                               | 11.92     |
| 16  | 0                        | 0                            | -1        | 1                      | 54.15                             | 55.44     | 32.82                              | 35.74     |
| 17  | -1                       | 1                            | 0         | 0                      | 66.46                             | 66.06     | 4.32                               | 0.65      |
| 18  | 1                        | 0                            | 0         | -1                     | 93.80                             | 90.57     | 42.98                              | 40.30     |
| 19  | 0                        | -1                           | 0         | -1                     | 67.25                             | 65.24     | 98.48                              | 97.59     |
| 20  | 1                        | 0                            | -1        | 0                      | 84.07                             | 82.78     | 33.77                              | 33.82     |
| 21  | 0                        | 1                            | -1        | 0                      | 61.10                             | 59.19     | 11.84                              | 14.65     |
| 22  | 0                        | 0                            | 1         | -1                     | 48.64                             | 51.71     | 24.96                              | 24.93     |
| 23  | -1                       | 0                            | 1         | 0                      | 45.40                             | 46.36     | 5.30                               | 3.49      |
| 24  | 0                        | 1                            | 0         | 1                      | 74.28                             | 76.96     | 28.48                              | 27.62     |
| 25  | 0                        | 1                            | 1         | 0                      | 58.31                             | 56.93     | 7.98                               | 9.78      |
| 26  | -1                       | 0                            | -1        | 0                      | 29.59                             | 26.73     | 21.69                              | 18.96     |
| 27  | 1                        | 1                            | 0         | 0                      | 81.46                             | 84.72     | 29.12                              | 28.11     |
| 28  | 0                        | -1                           | 0         | 1                      | 78.80                             | 77.73     | 96.17                              | 93.48     |
| 29  | 1                        | 0                            | 1         | 0                      | 72.33                             | 71.86     | 43.11                              | 44.09     |

分别对数据进行二次多元回归拟合, 结果代入式(3)得到两个二次多项式回归方程, 具体如下:

$$E_{\text{MO}} = -441.559 + 218.356X_1 + 1.499X_2 + 97.351X_3 + 1.214X_4 - 0.644X_1X_2 - 8.609X_1X_3 - 0.061X_1X_4 - 0.026X_2X_3 - 0.001X_2X_4 + 0.051X_3X_4 - 57.383X_1^2 - 0.007X_2^2 - 6.847X_3^2 - 0.006X_4^2 \tag{5}$$

$$E_{\text{CR}} = 80.911 - 8.243X_1 - 2.846X_2 + 10.965X_3 - 0.089X_4 - 0.008X_1X_2 + 8.041X_1X_3 - 0.020X_1X_4 - 0.014X_2X_3 + 0.004X_2X_4 - 0.029X_3X_4 - 8.942X_1^2 + 0.015X_2^2 - 0.899X_3^2 + 0.001X_4^2 \tag{6}$$

式中, MIEX 树脂用量( $X_1$ )、甲基橙(刚果红)浓度( $X_2$ )、pH 值( $X_3$ )和吸附时间( $X_4$ )四个参数为自变量, 甲基橙(刚果红)在 MIEX 树脂上的去除率( $E_{MO}$  和  $E_{CR}$ )为响应值。

分别将 29 组实验参数代入式(5)和(6)可得甲基橙(刚果红)在 MIEX 树脂上去除率的预测值, 结果见表 3。从表 3 中可以看出, 无论是甲基橙还是刚果红, 预测值和实际实验结果较接近, 表明拟合结果较好。甲基橙在 MIEX 树脂上的最高和最低去除率分别为 98.43% 和 29.59%, 刚果红在 MIEX 树脂上的最高去除率可达 100%, 最低去除率仅为 4.32%, 表明 MIEX 树脂对刚果红和甲基橙的吸附能力容易受到 MIEX 树脂用量、吸附

质浓度、初始 pH 值和吸附时间的影响。

3.1.2 回归方程的可靠性分析

通过方差分析及显著性分析和残差值分析进一步验证甲基橙(刚果红)在 MIEX 树脂上吸附的二次多项式回归方程的可靠性, 结果见表 4。其中  $F$  值和 Prob 值为模型的拟合参数, 拟合的显著性随  $F$  值的增加(Prob 值减少)而增强。从表 4 中可以看出, 无论是甲基橙或刚果红, 回归方程的方差分析结果中  $P_{(Prob>F)}<0.0001$ , 表明回归方程的拟合结果可靠性显著。模型相关系数( $R^2$ )分别为 0.9929 和 0.9877, 表明实验误差小, 具有较高的可靠性。

表 4 方差及显著性分析  
Table 4 Variance and significance analysis

| Source                          | Congo red     |                   |             |        |                | Methyl orange                   |                   |             |       |                |
|---------------------------------|---------------|-------------------|-------------|--------|----------------|---------------------------------|-------------------|-------------|-------|----------------|
|                                 | Sum of square | Degree of freedom | Mean square | $F$    | $P_{(Prob>F)}$ | Sum of squares                  | Degree of freedom | Mean square | $F$   | $P_{(Prob>F)}$ |
| Model                           | 25830.69      | 14                | 1845.05     | 138.87 | <0.0001        | 11145.86                        | 14                | 796.13      | 80.61 | <0.0001        |
| Residual                        | 186.01        | 14                | 13.29       | —      | —              | 138.27                          | 14                | 9.88        | —     | —              |
| Lack of fit                     | 179.71        | 10                | 17.97       | 11.40  | 0.0157         | 136.47                          | 10                | 13.65       | 30.27 | 0.0025         |
| Pure error                      | 6.31          | 4                 | 1.58        | —      | —              | 1.80                            | 4                 | 0.45        | —     | —              |
| $R^2=0.9929$ $R^2_{adj}=0.9857$ |               |                   |             |        |                | $R^2=0.9877$ $R^2_{adj}=0.9755$ |                   |             |       |                |

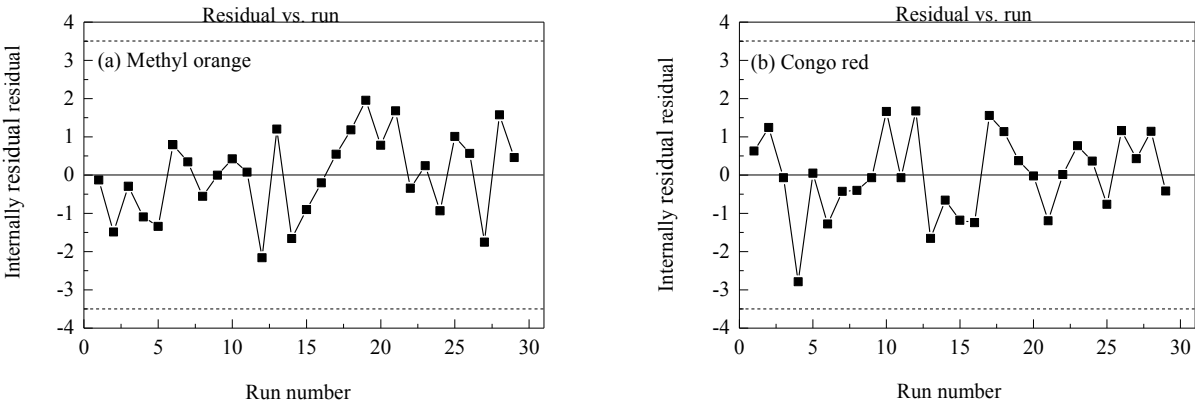


图 1 甲基橙和刚果红的预测值与运行次数关系分布  
Fig.1 Distribution of predicted values and running number of methyl orange and Congo red

为进一步证明拟合的可靠性, 通过 Design-Expert 8.0 作出内部残差值与运行次数分布, 结果如图 1 所示。一般认为, 当预测值处于内部残差值 $\pm 3.5$  范围内时, 此二次多项式回归方程的拟合结果准确可信<sup>[38]</sup>。从图 1 中可以看出, 在 29 次运行过程中, 预测值均未超出可信区间, 因此证明了去除率预测值是可靠准确的。

3.1.3 MIEX 树脂去除刚果红与甲基橙的参数优化

为得出 MIEX 树脂去除甲基橙(刚果红)的最优工艺参数, 利用 Design-Expert 8.0 软件分别对回归方程式(5)

和(6)求解逆矩阵, 得到最优化实验条件(MIEX 树脂用量 0.5 mL, 初始甲基橙和刚果红浓度 10.45 和 40.60 mg/L, 溶液 pH=7.73 和 7.06, 吸附时间 74.23 和 196.68 min)下去除率的预测值。此时, 甲基橙与刚果红的去除率可达 100%。为了验证结果的可靠性, 按照上述的实验参数分别设计最优参数条件下刚果红和甲基橙的去除实验, 预测值与实验结果见表 5。可以看出, 在最优参数的条件下, MIEX 树脂对甲基橙与刚果红的去除率分别为 99.12%和 98.29%, 与预测值的差距不超过 1.5%, 证明

了该回归方程式可较好地拟合甲基橙与刚果红在 MIEX 树脂上的吸附过程。相较于活性炭、壳聚糖或其他大孔吸附树脂, MIEX 树脂对甲基橙和刚果红有较好的去除效果, 且在 200 min 内即可达到吸附平衡<sup>[39]</sup>。这是由于 MIEX 树脂本身粒径较小, 且其表面分布大量的孔隙, 具有较大的比表面积, 可更好地与溶液中的甲基橙和刚果红接触并发生离子交换作用, 从而达到去除甲基橙和刚果红的目的。

表 5 最优工艺参数下的实验结果  
Table 5 Test results under optimum process parameter

| Component     | Dosage of MIEX<br>resin/mL | Initial concentration/<br>(mg/L) | pH   | Adsorption time<br>/min | Removal efficiency/% |              |
|---------------|----------------------------|----------------------------------|------|-------------------------|----------------------|--------------|
|               |                            |                                  |      |                         | Predicted            | Experimental |
| Congo red     | 0.5                        | 40.60                            | 7.06 | 196.68                  | 100                  | 98.29        |
| Methyl orange | 0.5                        | 10.45                            | 7.73 | 74.23                   | 100                  | 99.12        |

表 6 回归模型系数显著性检验  
Table 6 Significance testing of the coefficients of regression model

| Factor    | Congo red               |                      |                |                         | Methyl orange           |                      |                |                         |
|-----------|-------------------------|----------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------|-------------------------|
|           | Coefficient<br>estimate | Degree of<br>freedom | Standard error | $P_{(\text{Prob} > F)}$ | Coefficient<br>estimate | Degree of<br>freedom | Standard error | $P_{(\text{Prob} > F)}$ |
| Intercept | 30.12                   | 1                    | 1.63           | —                       | 93.38                   | 1                    | 1.41           | —                       |
| $X_1X_2$  | -0.13                   | 1                    | 1.82           | 0.9431                  | -10.31                  | 1                    | 1.57           | <0.0001                 |
| $X_1X_3$  | 6.43                    | 1                    | 1.82           | 0.0033                  | -6.89                   | 1                    | 1.57           | 0.0006                  |
| $X_1X_4$  | -0.32                   | 1                    | 1.82           | 0.8610                  | -0.97                   | 1                    | 1.57           | 0.5459                  |
| $X_2X_3$  | -1.14                   | 1                    | 1.82           | 0.5426                  | -2.06                   | 1                    | 1.57           | 0.2110                  |
| $X_2X_4$  | 6.17                    | 1                    | 1.82           | 0.0045                  | -2.20                   | 1                    | 1.57           | 0.1828                  |
| $X_3X_4$  | -2.28                   | 1                    | 1.82           | 0.2310                  | 4.09                    | 1                    | 1.57           | 0.0208                  |

3.1.4 因素交互作用对 MIEX 树脂去除效果的影响

相较于单因素实验, 响应曲面实验可更好地描述各因素之间的交互作用对去除率的影响, 更贴近实际应用。通过 Design-Expert 8.0 软件对实验结果进行分析, 可得出四个因素对甲基橙(刚果红)在 MIEX 树脂上的吸附效能用于回归方程的显著性分析, 结果见表 6。

由回归模型系数显著性检验的方差分析可以发现 MIEX 树脂用量和溶液 pH 的交互作用对甲基橙和刚果红在 MIEX 树脂上的吸附效率均有显著的影响。为了更形象地探究其交互作用的影响, 通过式(5)和(6)建立 3D 响应曲面图和等高线图, 结果见图 2 和 3。

由图 2(a)和 3(a)可以看出, 无论是甲基橙和刚果红, 在 MIEX 树脂上的去除率均随 MIEX 树脂用量的增加而显著上升, 且随 pH 由 3 上升至 11, 去除率呈先增加后减小的趋势。pH=7 时, 随 MIEX 树脂用量由 0.1 mL 增加至 0.5 mL, 甲基橙的去除率提高了 27.74%。这是由于 MIEX 树脂用量上升为溶液中的甲基橙提供更多吸附位点, 减缓了吸附质之间的竞争压力。由图 2(b)中的等高线图可知, 相同 MIEX 树脂用量的情况下, pH=7~8 时甲基橙在 MIEX 树脂上表现出较高的去除率, 产生这种现象的原因可能与甲基橙在水中的解离平衡常数和去除机理有关。MIEX 树脂主要通过离子交换和

物理吸附的方式去除溶液中的甲基橙<sup>[39]</sup>。由图 4 可知, pH=3 时, 由于质子化作用, 仅有不到 30%的甲基橙在溶液中以离子形式存在, 这不利于 MIEX 树脂与其发生离子交换, 但由于物理吸附的存在, 即使在 pH=3 时 MIEX 树脂仍表现出较高的甲基橙去除效果(相较于刚果红)。随 MIEX 用量提高至 0.3 mL 时, 甲基橙在 MIEX 树脂上的去除率增加至 64.64%[由式(6)计算得]。这是由于随 pH 升高, 甲基橙在溶液中的离子化程度增加, 有利于树脂与甲基橙之间的离子交换作用。pH=7 时, 超过 95%的甲基橙以离子形式存在, 这有利于其与 MIEX 树脂之间的离子交换, 所以此时甲基橙在 MIEX 树脂上的去除率提高至 93.38%[由式(6)计算得]。而在碱性环境中, 溶液中存在大量的氢氧根离子, 与同为阴离子的甲基橙产生竞争吸附, 导致 MIEX 树脂上大量吸附位点被氢氧根离子占据, 去除率呈下降趋势, pH=11 时, 去除率降低至 73.42%。

刚果红在 MIEX 树脂上的去除表现出与甲基橙类似的规律, 而刚果红在 MIEX 树脂上的最高去除率则表现在 pH=4~6 时, 这与刚果红在溶液中的解离常数和吸附机理有关, 由于刚果红中存在两个磺基( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), 会在水中发生水解反应[式(7)和(8)]。离子交换是 MIEX 树脂去除刚果红的主要方式<sup>[39]</sup>, 由图 4 可以看出, 当 pH<3.7

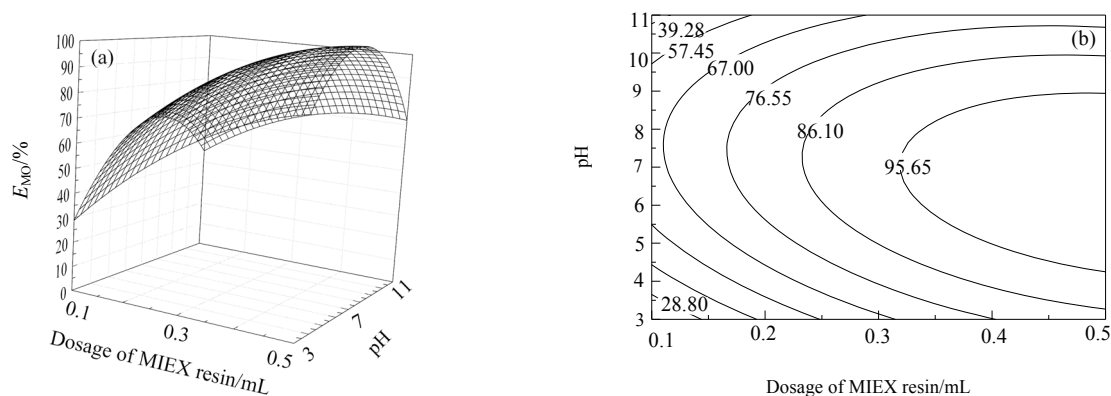


图 2 MIEX 树脂用量与 pH 对甲基橙吸附的响应曲面和等高线图

Fig.2 3D plot and contour plot showing the interaction of dosage of MIEX resin and pH of methyl orange adsorbed on resin

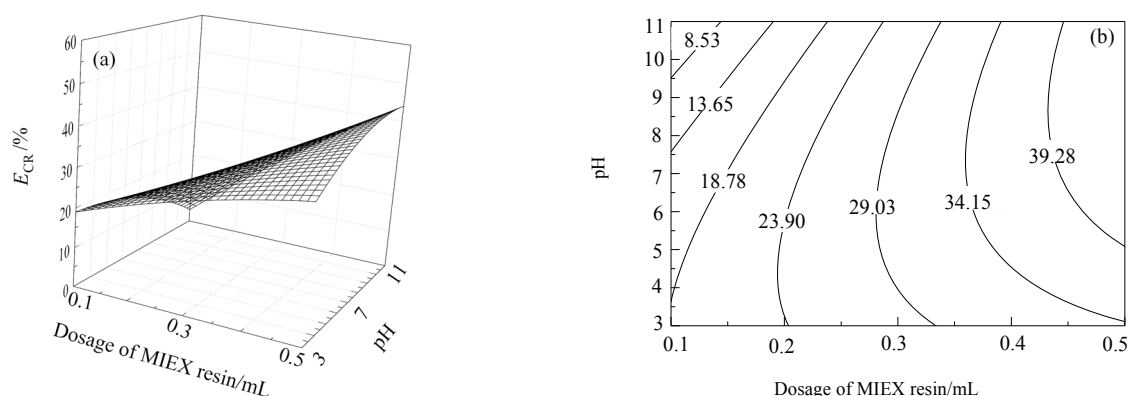


图 3 MIEX 树脂用量与 pH 对刚果红吸附的响应曲面和等高线图

Fig.3 3D plot and contour plot showing the interaction of dosage of MIEX resin and pH of Congo red adsorbed on resin

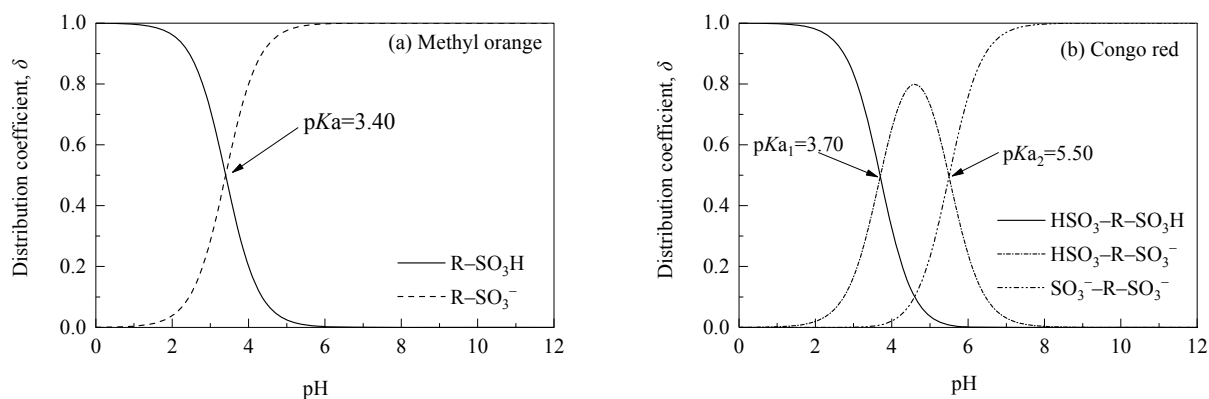


图 4 甲基橙与刚果红的水解产物理论分布

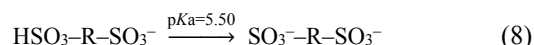
Fig.4 Theoretical distribution of hydrolysis products of methyl orange and Congo red

时, 超过 50% 的刚果红以分子形式存在于溶液中, 难以通过离子交换的方式去除, 所以 MIEX 树脂对其去除效果较差。而当  $pH=3.7\sim 5.5$  时, 多数刚果红分子会解离出一个质子从而带负电荷, 且会与带正电的 MIEX 树脂(等电位点  $pH_{pzc}=5.54$ )<sup>[40]</sup>产生静电引力, 对刚果红的去除效果增加。而当溶液  $pH=5.5\sim 7.0$  时, 超过 50% 的刚果红

在水中完全水解, 每 1 mol 的刚果红分子带 2 mol 负电荷, 可能出现在刚果红与 MIEX 树脂进行离子交换的过程中, 1 mol 的刚果红分子占据 2 mol 的吸附位点, 导致 MIEX 树脂的吸附位点的利用率降低, 所以表现为对刚果红分子的去除率减少。且这一影响随 MIEX 树脂用量增加而减弱, 这是由于更多的 MIEX 树脂提供了充足



的交换位点。当溶液  $\text{pH} > 7.0$  时, 随  $\text{pH}$  升高, 由于刚果红与氢氧根之间的竞争吸附作用变强, MIEX 树脂对刚果红的去除率也逐渐降低。



### 3.2 再生实验

#### 3.2.1 不同再生剂的再生效果比较

再生效果是评价吸附剂实用性的重要指标, 为了选择合适的吸附剂用于吸附甲基橙(刚果红)后 MIEX 树脂的再生, 分别选取质量分数为 0.5% 的 NaCl, NaOH 和 HCl 溶液作为再生液, 探究再生液种类对 MIEX 树脂再生效果的影响。固定 MIEX 树脂用量为 0.2 mL, 再生液体积为 500 mL, 初始甲基橙(刚果红)浓度为 10 mg/L, 溶液  $\text{pH}=7.0$ , 搅拌时间为 150 min。再生结果如图 5 所示。可以看出, 初始树脂对甲基橙与刚果红的去除率分别为 79.2% 和 97.52%, 这一结果与响应曲面预测结果 ( $E_{\text{MO}}=78.80\%$ ,  $E_{\text{CR}}=96.17\%$ ) 相近, 证明了建立的回归方程是可靠的。此外, HCl 和 NaCl 均对吸附甲基橙(刚果红)后的 MIEX 树脂有很好的再生效果。经过再生处理后的 MIEX 树脂相较于初始树脂, 对甲基橙(刚果红)的

去除率降低幅度不超过 8%, 证明了这种再生方式的可靠性。但是由于在实际工业应用中, 酸性再生液会腐蚀设备, 造成不必要的经济损失。因此, 可以选择 NaCl 溶液作为一种有效的再生手段应用于吸附刚果红或甲基橙后 MIEX 树脂的再生。由图 5 可得出 500 mL 质量分数为 0.5% 的 NaCl 溶液再生后, 0.2 mL MIEX 树脂对甲基橙和刚果红的去除率分别可达到 72.02% 和 90.28%。表明 12.5 g NaCl (NaCl 投加量为 2.5 g, 有效再生了 0.2 mL 的树脂) 可有效再生 1 mL 的 MIEX 树脂。

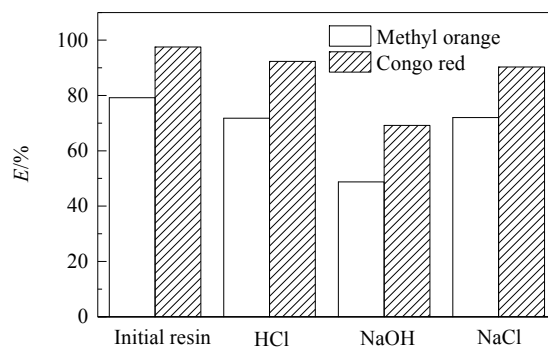


图5 不同再生剂的再生效果比较  
Fig.5 Comparison of regeneration effects of different regenerants

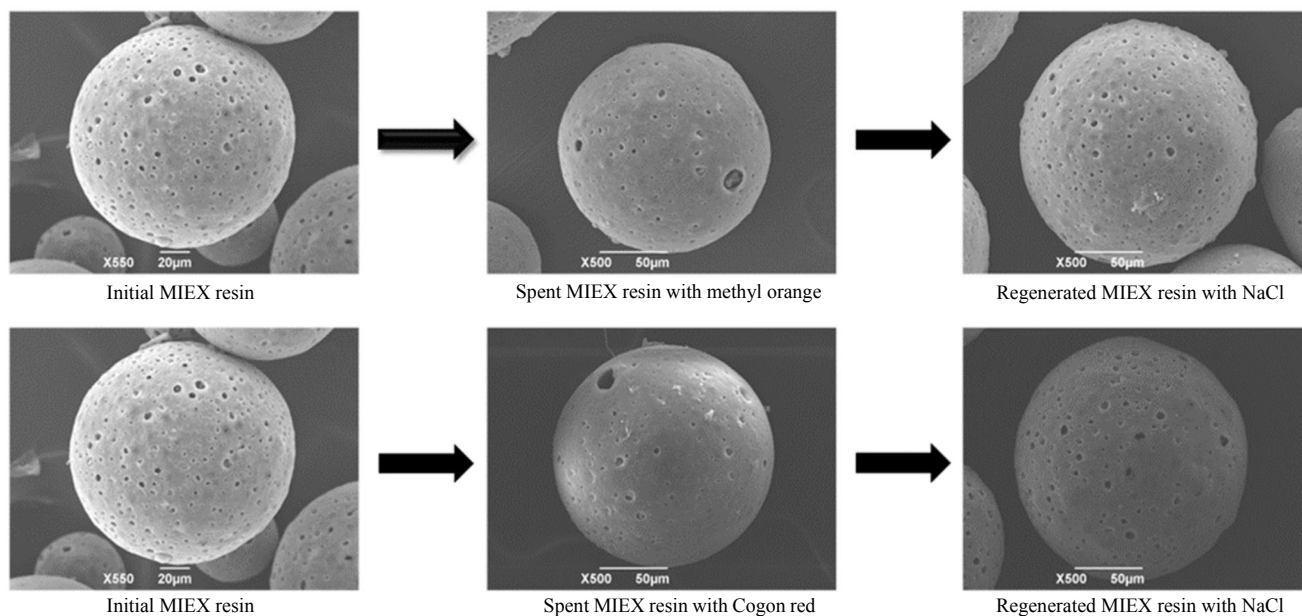


图6 MIEX 树脂的 SEM 照片  
Fig.6 SEM images of MIEX resin

#### 3.2.2 SEM 结果与分析

为了更好地比较再生前后 MIEX 树脂表面结构的变化, 用扫描电镜(SEM)分别对初始 MIEX 树脂、吸附

甲基橙(刚果红)后的 MIEX 树脂、NaCl 再生后的 MIEX 树脂进行分析。结果见图 6。可以看出, 初始 MIEX 树脂表面存在丰富的孔结构, 表明 MIEX 树脂具有较大的



比表面积,这增大了 MIEX 树脂与溶液中甲基橙或刚果红的接触机会,使其可很好地去除水中的甲基橙和刚果红。吸附甲基橙或刚果红后的 MIEX 树脂表面大部分孔道和孔隙被阻塞。这表明部分的甲基橙或刚果红分子扩散进入 MIEX 树脂内部,从而造成孔径的减少。此外,还有部分甲基橙或刚果红占据 MIEX 树脂表面的吸附位点,改变 MIEX 树脂的表面结构。而使用 NaCl 溶液搅拌再生后,绝大部分的刚果红或甲基橙被脱附,MIEX 树脂的表面孔道数量和表面结构恢复至接近初始树脂的状态。这也验证了 NaCl 再生是一种有效的方式应用于吸附偶氮染料后 MIEX 树脂的再生处理。

## 4 结 论

用 Box-Behnken 响应曲面法优化 MIEX 树脂吸附去除刚果红和甲基橙的参数,通过回归模型的可靠性分析确保了拟合的准确性,并通过各因素之间的交互作用影响探究 MIEX 树脂去除刚果红与甲基橙的最优化条件,得出以下结论:

(1) 建立的关于 MIEX 树脂用量、初始甲基橙(刚果红)浓度、溶液 pH 值、吸附时间的四因素三水平回归方程准确可靠,可有效地预测甲基橙与刚果红在 MIEX 树脂上的吸附结果。

(2) MIEX 树脂去除甲基橙和刚果红的最优化吸附条件分别为 MIEX 树脂用量 0.5 mL,初始浓度 10.45 和 40.60 mg/L,溶液 pH=7.73 和 7.06,吸附时间 74.23 和 196.68 min,此条件下甲基橙与刚果红在 MIEX 树脂上的去除率分别为 99.12%和 98.29%。

(3) MIEX 树脂用量及 pH 的交互作用对刚果红与甲基橙在 MIEX 树脂上吸附的影响较显著,去除率随 MIEX 树脂用量增加而上升,随 pH 增加先上升后下降。

(4) MIEX 树脂再生简便,效果好,可作为一种可持续吸附剂用于偶氮染料的去除。

## 参考文献

- [1] Wang W X, Huang G H, An C J, et al. Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solution on cationic gemini surfactant-modified flax shives: synchrotron infrared, optimization and modeling studies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 1986–1997.
- [2] 冯晓丽. *Shewanella oneidensis* MR-1 对偶氮染料阳离子红 X-GRL 废水的生物脱色研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2018: 13–14.  
Feng X L. Biodecolorization of wastewater containing azo dye cation red X-GRL by *shewanella oneidensis* MR-1 [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018: 13–14.
- [3] 朱丹丹, 赵联芳. 梧桐浸泡液为基质的微生物燃料电池与人工湿地耦合系统偶氮染料 X-3B 脱色及产电效果 [J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(11): 225–230.  
Zhu D D, Zhao L F. Performance of the microbial fuel cell coupled constructed wetland system for decolorization of azo dye X-3B and bioelectricity generation with the soak solution of *P. acerifolia* leaf litter as the co-substrate [J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(11): 225–230.
- [4] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述 [J]. *给水排水*, 2000, 26(10): 33–37.  
Dai R C, Zhang T, Guo X, et al. Summary of water quality characteristics and treatment technology of printing and dyeing wastewater [J]. *Water and Wastewater Engineering*, 2000, 26(10): 33–37.
- [5] 丁磊, 高阳, 贾韞翰, 等. 不同分子质量的腐殖酸对溴离子在 MIEX 树脂上吸附行为的影响 [J]. *过程工程学报*, 2018, 18(6): 1333–1339.  
Ding L, Gao Y, Jia Y H, et al. Effects of humic acids with different molecular weights on the adsorption behavior of bromide on MIEX resin [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(6): 1333–1339.
- [6] 陈益宾, 王绪绪, 付贤智, 等. 偶氮染料刚果红在水中的光催化降解过程 [J]. *催化学报*, 2005, 26(1): 37–42.  
Chen Y B, Wang X X, Fu X Z, et al. Study on photocatalytic degradation process of azo dye Congo red in water [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(1): 37–42.
- [7] Li F, Sun S, Jiang Y S, et al. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO<sub>2</sub> supported by natural porous mineral [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 1037–1044.
- [8] Hao Z, Da C, Xiao J L, et al. Energy-efficient photodegradation of azo dyes with TiO<sub>2</sub> nanoparticles based on photoisomerization and alternate UV-visible light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(3): 1107–1111.
- [9] Panić V V, Seslija S, Nešić A R, et al. Adsorption of azo dyes on polymer materials [J]. *Hemijiska Industrija*, 2013, 67(6): 881–900.
- [10] 赵宗山, 刘景富, 邵超, 等. 离子交换树脂负载零价纳米铁快速降解水溶性偶氮染料 [J]. *中国科学 B 辑*, 2008, 38(1): 60–66.
- [11] 杨清香, 贾振杰, 杨敏. 微生物染料脱色研究进展 [J]. *微生物学通报*, 2006, 33(4): 144–148.  
Yang Q X, Jia Z J, Yang M. Microbial decoloration of dye containing wastewater [J]. *Microbiology China*, 2006, 33(4): 144–148.
- [12] Stolz A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(1/2): 69–80.
- [13] 龚娴, 杨陈凯, 马若男, 等. 三维花状层状双金属氢氧化物的制备及其对甲基橙的去除 [J]. *环境化学*, 2019, 38(6): 1396–1402.  
Gong X, Yang C K, Ma R N, et al. Synthesis of 3D flower-like hierarchical layered double hydroxide microspheres and removal of methyl orange [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6): 1396–1402.
- [14] Armağan B, Turan M, Elik M S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite [J]. *Desalination*, 2004, 170(1): 33–39.
- [15] Habiba U, Siddique T A, Tan C J, et al. Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium(VI) by flocculation/adsorption [J]. 2017, 157: 1568–1576.
- [16] 洪爱真, 魏燕芳, 陈盛. 磁性壳聚糖微球对酸性偶氮染料废水的脱色研究 [J]. *福建轻纺*, 2003, (2): 1–5.  
Hong A Z, Wei Y F, Chen S. Decolorization of acid azo dye

- wastewater by magnetic chitosan microspheres [J]. *The Light and Textile Industries of Fujian*, 2003, (2): 1–5.
- [17] Ruan C Q, Str M M, Lindh J. Preparation of porous 2,3-dialdehyde cellulose beads crosslinked with chitosan and their application in adsorption of Congo red dye [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 181: 200–207.
- [18] 杨超, 柯丽霞, 龚仁敏, 等. 花生壳粉作为生物吸附剂去除水溶液中偶氮染料的研究 [J]. *生物学杂志*, 2005, 22(2): 45–48.  
Yang C, Ke L X, Gong R M, et al. Removal of azo dyes from aqueous solution by peanut hull powder as a biosorbent [J]. *Journal of Biology*, 2005, 22(2): 45–48.
- [19] 水远敏. 活性炭、木炭、改性污泥对偶氮染料吸附性能研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2009: 22–28.  
Shui Y M. Azo-dye adsorption of active carbon, charcoal, modified sludge [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2009: 22–28.
- [20] Li X N, Yuan H, Quan X, et al. Effective adsorption of sulfamethoxazole, bisphenol A and methyl orange on nanoporous carbon derived from metal-organic frameworks [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63(1): 250–259.
- [21] 高奕红, 王珊, 邓玲娟. 壳聚糖/SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及对甲基橙的吸附性能 [J]. *硅酸盐通报*, 2019, (5): 1579–1584.  
Gao Y H, Wang S, Deng L J. Preparation and adsorption properties of chitosan/SiO<sub>2</sub> composites for methyl orange [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, (5): 1579–1584.
- [22] 邵俊, 吴楠, 孙秀君, 等. 石墨烯@有机膨润土颗粒对刚果红的吸附性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2019, (1): 71–80.  
Shao J, Wu N, Sun X J, et al. Study on the adsorption performance of graphene@organic bentonite particles on Congo red [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2019, (1): 71–80.
- [23] Taher T, Mohadi R, Rohendi D, et al. Kinetic and thermodynamic adsorption studies of Congo red on bentonite [C]//International Conference on Chemistry, Chemical Process and Engineering, 2017. Yogyakarta: AIP Publishing, 2017: 1–8.
- [24] 常娜, 周丽, 张静. 基于绿色合成法的纳米铁/活性炭复合材料对甲基橙的降解动力学研究 [J]. *环境工程*, 2016, 34(7): 42–45, 51.  
Chang N, Zhou L, Zhang J. Kinetics of methyl orange degradation using nano zero valent iron/active carbon composites prepared by green synthesis [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(7): 42–45, 51.
- [25] Mahmoudi K, Hosni K, Hamdi N, et al. Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits—a comparative study [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(2): 274–283.
- [26] Yu H J, Wang T T, Le Y, et al. Remarkable adsorption capacity of Ni-doped magnolia-leaf-derived bioadsorbent for Congo red [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 64: 279–284.
- [27] 丁绍兰, 李郑坤, 王睿. 染料废水处理技术综述 [J]. *水资源保护*, 2010, 26(3): 73–78.  
Ding S L, Li Z K, Wang R. Summary of treatment of dyestuff wastewater [J]. *Water Resources Protection*, 2010, 26(3): 73–78.
- [28] 刘成, 陈卫, 曹喆, 等. MIEX 预处理对太湖高藻水的处理效能研究 [C]//中国土木工程学会水工业分会全国给水深度处理研究会年会论文集. 2010: 480–484.
- [29] Yang Y Q, Ding Q, Yang M H, et al. Magnetic ion exchange resin for effective removal of perfluorooctanoate from water: study of a response surface methodology and adsorption performances [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(29): 29267–29278.
- [30] Ding L, Zhu Y H, Du B, et al. Removal characteristics of tannic acid adsorbed on MIEX resin [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2017, 26(3): 1031–1043.
- [31] 周刚. 磁性离子交换树脂对饮用水中有机物的去除特性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2012: 56–68.  
Zhou G. Characteristics of organic matter removed by magnetic ion exchange resin in drinking water [D]. Beijing: Tsinghua University, 2012: 56–68.
- [32] Boyer T H, Graf K C, Comstock S E H, et al. Magnetic ion exchange treatment of stabilized landfill leachate [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9): 1220–1227.
- [33] 刘雷斌, 刘文君, 李德生, 等. MIEX 树脂去除水源 UV<sub>254</sub> 研究 [J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(2): 75–78.  
Liu L B, Liu W J, Li D S, et al. Research on the removal of UV<sub>254</sub> using MIEX [J]. *Environmental Science and Management*, 2010, 35(2): 75–78.
- [34] Ferreira S L C, Bruns R E, Ferreira H S, et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods [J]. 2007, 597(2): 179–186.
- [35] Zolgharnein J, Shahmoradi A, Ghasemi J B. Comparative study of Box-Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb(II) adsorption onto Robinia tree leaves [J]. *Journal of Chemometrics*, 2013, 27(1/2): 12–20.
- [36] Rakić T, Kasagić-Vujanović I, Jovanović M, et al. Comparison of full factorial design, central composite design, and Box-Behnken design in chromatographic method development for the determination of fluconazole and its impurities [J]. *Analytical Letters*, 2014, 47(8): 1334–1347.
- [37] Ferreira S L C, Bruns R E, Ferreira H S, et al. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 597(2): 179–186.
- [38] 罗刚. 磁性离子交换树脂去除水中六价铬的特性与机理研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2014: 35–48.  
Luo G. Research on the removal characteristics and mechanisms of hexavalent chromium adsorbed on MIEX resin from aqueous solution [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2014: 35–48.
- [39] Jia Y H, Ding L, Ren P Y, et al. Performances and mechanism of methyl orange and Congo red adsorbed on the magnetic ion-exchange resin [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65: 725–736.
- [40] 朱云华. MIEX 树脂去除水源中没食子酸的特性与机理研究 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016: 19–20.  
Zhu Y H. The removal mechanism of gallic acid in source water by MIEX resin [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2016: 19–20.