刘源, 张娜, 刘群, 等. 阳离子染料废水处理技术研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(4):39-51.
LIU Y, ZHANG N, LIU Q, et al. Review on treatment technology for cationic dyes wastewater[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(4):39-51.

# 阳离子染料废水处理技术研究进展

刘 源*,张 娜,刘 群,王何睿兴,张 鑫
(上海理工大学理学院,上海 200093)

**摘 要** 印染、纺织、食品、造纸及皮革等相关行业的发展所带来的水污染问题由来已久,工业的迅速发展导致污染问题的日益严重,传统的废水处理方法和常用处理材料已不能满足目前高效、无毒害、低成本等处理染料废水的要求。其中,因阳离子染料废水成分复杂、处理难度高,引发了研究者的广泛关注。文中主要介绍了近几年对常用废水处理材料的改性方法、传统方法与新工艺的结合,以及某些纳米材料、纳米技术在染料废水处理方面的应用潜力和前景,比较分析了各种处理方法及材料的优缺点。综合近年文献发现,对传统吸附剂进行改性处理或将传统处理方法与新材料相结合,是一种行之有效的提高染料废水处理效率的方案。

**关键词** 阳离子染料 染料废水处理 物理法 化学法 生物法
**中图分类号**: TQ09 **文献标识码**: A **文章编号**: 1009-0177(2023)04-0039-13
**DOI**: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.04.006

## Review on Treatment Technology for Cationic Dyes Wastewater

**LIU Yuan*, ZHANG Na, LIU Qun, WANGHE Ruixing, ZHANG Xin**
(*College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*)

**Abstract** The development of dyeing, textile, food, paper, leather and other related industries has brought serious water pollution problems for a long time. The rapid development of industry leads to the increasingly serious problem of pollution, and the traditional methods of wastewater treatment and common materials cannot meet the requirements of high efficiency, non-toxic, low-cost and others. The complex composition of cationic dye wastewater and the difficulty of treatment has caused widespread concern of researchers. This paper mainly introduces the modification methods of common materials for wastewater treatment, the combination of traditional methods and new technique in recent years, as well as the application potential and prospects of nano materials and nano technologies in dye wastewater treatment. A comparative analysis between the advantages and disadvantage of various treatment methods and materials are also given. It has been found that the modification of traditional adsorbents or the combination of traditional treatment with emerging technologies is a practicable solution to improve the efficiency of dye wastewater treatment.

**Keywords** cationic dyes dye wastewater treatment physical process chemical process biological process

随着现代工业的迅速发展,水污染等环境问题日益严重,其中,染料废水因对生态环境以及人类健康产生极大危害成为一个突出的问题[1-2]。染料废水的主要来源是染料及其中间体生产行业,由各种产品和中间体结晶的母液、生产过程中流失的物料及冲刷地面的污水等组成[3],一些染料在光、氧化剂及生物的作用下很难被降解,对人体有着“致癌、致畸、致突变”的风险[4]。

染料是复杂的不饱和有机化合物,其分子结构由发色基团、自发色素和基质组成。发色基团是染料结构的主要成分,由硝基(-$NO_2$)、偶氮(-N=N-)、羰基(-C=O)和烯烃(-C=C-)等原子团组成[5]。按照染料分子在溶液中的解离状态,染料可分为阳离子染料、阴离子染料及非离子染料 3 大类[6](图 1)。阳离子染料是最早生产的一类合成染料,因其分子

[收稿日期] 2021-10-19
[基金项目] 国家重点研发计划:“纳米科技”重点专项(2017YFA0204600);国家自然科学基金面上项目(11874288,11874284)
[通信作者] 刘源(1975— ),博士,副教授,研究方向为纳米多孔材料,E-mail: conyliu2000@163.com。

结构中的季铵盐阳离子部分具有碱性基团,在水溶液离解过程中,可以与酸性物质结合生成盐,故又称碱性染料或盐基性染料[7]。依据其化学结构的不同可分为共轭型和隔离型(非共轭),其中共轭型阳离子染料所占比重最大,约为 83%,常见的阳离子染料包括亚甲基蓝、罗丹明 B、结晶紫、孔雀石绿等[8]。阴离子染料大部分含有磺酸基、羧基等亲水基团,具有良好的亲水性,常见的阴离子染料有甲基橙和刚果红等。阳离子染料在溶液中会产生带有正电荷的有色阳离子,其主要的化学类别包括二氮杂米氨酸、三芳基甲烷、花青、半花青、噻嗪、恶嗪和吖啶,可与酸根阴离子如氯离子、醋酸根、磷酸根、甲基硫酸根等生成盐,从而对聚丙烯腈纤维染色。阳离子染料在生产及染色过程中,采用多种对人体及环境有害的化学药品,不仅会对皮肤和眼睛造成刺激,还会造成皮肤过敏甚至致癌,因此,必须在染料排放前进行前处理[8-10]。

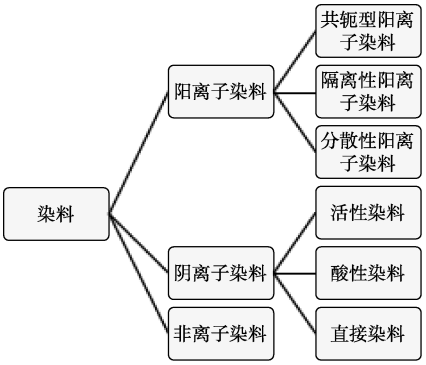



**图 1**　染料按照染料分子在溶液中的解离状态的分类[6]

Fig. 1　Classification of Dyes according to the Dissociation State of Dye Molecules in Solution[6]

印染、纺织、食品、造纸及皮革等相关行业会生产及使用大量的染料[11],因印染废水具有色度高、pH 不稳定、有机污染物以及难分解的组分含量高等特点[1],必须对其进行处理,降低其危害性后排放。目前,阳离子染料废水的常规处理方法可分为物理法、化学法和生物法 3 大类[12]。

## 1　物理法

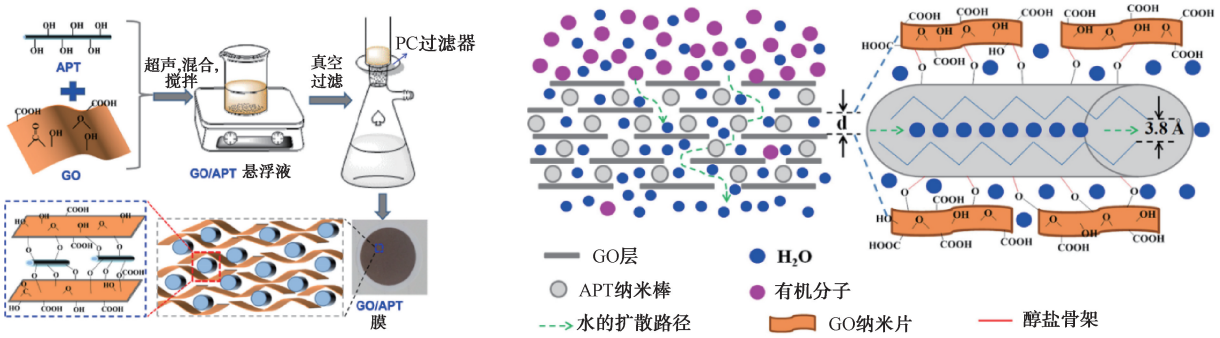
物理法主要是利用废水中污染物的物理特性,将其中的污染物与水体分离,从而达到水体净化的目的。物理处理法主要包括吸附法、反相渗透、膜分离法、混凝/絮凝等,其中最常用的是吸附法、膜分离法等[13-14]。

### 1.1　膜分离法

膜分离法是以功能分离膜为主要介质,以化学位差或压力差为动力,利用不同分子或离子粒径的不同,实现选择性分离。膜分离技术包括微滤[15]、纳滤[16]、超滤[17]和反渗透[18]等技术,在废水处理方面最常用的是纳滤和超滤。

近年来,采用新材料制备新型膜及对膜材料进行改性处理等技术被广泛应用于提高膜材料的过滤性能。Li 等[19]采用冷冻干燥技术制备了多孔海藻酸钠膜,通过交联反应将钠离子替换为钙离子,经自然干燥后得到样品,当海藻酸钠与去离子水的质量比为 1∶100 时,样品对亚甲基蓝的去除率可达 84.6%。Ma 等[20]通过静电纺丝制备了明胶/藻酸钙复合纳米纤维膜,修饰后的薄膜力学性能提高,吸附过程更加均匀,同时提高了薄膜的再生性和可重复性,其对亚甲基蓝的最大吸附量为 1 937 mg/g。碳材料也被用作超滤膜的制备,Manoukian 等[21]以间苯二酚和甲醛为前驱体,使用改进的 Stöber 法制备了高度均匀的碳球,经过活化后制备了高度均匀的聚砜-活性炭球混合基质膜,当碳球的添加质量分数为 0.5%时,滤膜对亚甲基蓝染料的截留率为 99.9%。氧化石墨烯(GO)作为新兴碳材料也逐渐被引入膜分离技术之中,Wang 等[22]采用真空辅助法制备了 GO 与凹凸棒石(GO/APT)的复合滤膜(图 2),对罗丹明 B 染料溶液的截留率可达 100%。Wasim 等[23]通过浸渍涂覆法使碳纤维毡基板表面的羧甲基纤维素钠盐与 $AlCl_3$ 交联,实现羧基功能化,并以沸石 4A 作为填料制备了复合膜,在沸石质量分数为 10%的条件下,样品对染料具有最佳的分离效率,对染料亚甲基蓝和伊文思蓝的截留率分别为 98.8%和 99.9%。

近期,许多研究者将金属有机骨架(MOF)材料引入膜材料中,用于处理阳离子染料废水。Li 等[24]制备了一种孔隙均匀的新型高强度沸石咪唑盐骨架(ZIF)结构材料膜,对刚果红、考马斯亮蓝 R250、罗丹明 B 染料的截留率均可达 99.8%以上。Ren 等[25]采用丙酮预分散法和热诱导相分离法制备了超高负载的多功能超滤膜 MIL53(一种经典的 MOF 材料),改性后超滤膜对亚甲基蓝的截留率可达 75%,是未改性超滤膜的 9 倍。Tan 等[26]将 MOF 材料[MIL-68(Al)]的纳米颗粒与聚偏氟乙烯铸膜液混合制备了复合滤膜,经过 6 次吸附-再生循环后,




(a) GO/APT复合膜制备工艺示意图　　(b) 染料废水通过GO/APT复合膜选择性渗透示意图

**图 2** GO/APT 复合膜的制备及选择性渗透示意图[22]

Fig. 2 Preparation and Selective Permeability Diagram of GO/APT Composite Membrane[22]

对亚甲基蓝的截留率由 96.3%变为 74.2%。

膜分离技术操作简单,但是膜极易受到污染,后期处理过程较繁琐且昂贵,研制再生方便的膜材料也是备受瞩目的方向。Ni 等[27]基于熔融相分离技术将 $TiO_2$ 纳米粒子均匀固定在聚乙烯醇-共聚乙烯纳米纤维骨架中,以复合薄膜为过滤膜,通过过滤装置对染料进行过滤后,薄膜可在紫外光照射下再生,该纳米纤维薄膜具有自清洁功能,可重复使用。

膜分离法虽然具有能耗低、效率高、操作简单的优点,但是大多数膜只能在低浓度溶液中使用,并且处理成本较高、渗透量低、膜易污染,大规模应用该方法具有较高难度[28]。为更广泛应用膜分离技术且节约后处理成本,可以通过将膜分离法与其他技术相结合,提高其处理效率,同时制备具有自清洁功能的材料也可改善其应用缺陷。表 1 为各研究中的膜分离数据汇总。

**表 1** 膜分离法数据汇总

Tab. 1 Summary of Membrane Separation Data

| 处理材料 | 处理染料 | 染料初始质量浓度/(mg·$L^{-1}$) | 染料去除率 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|
| 海藻酸钠 | 亚甲基蓝 | 20 | 84.6% | [19] |
| 碳球 | 亚甲基蓝 | 200 | 99.9% | [21] |
| GO/APT | 罗丹明 B | 7.5 | 100% | [22] |
| ZIF 膜 | 刚果红 | - | >99.8% | [24] |
| | 考马斯亮蓝 R250 | | | |
| | 罗丹明 B | | | |
| MIL53 膜 | 亚甲基蓝 | 20 | 75% | [25] |
| MIL-68(Al) | 亚甲基蓝 | 0.2 | 96.3% | [26] |
| 改性沸石 | 亚甲基蓝 | - | 98.8% | [23] |
| | 伊文思蓝 | - | 99.9% | |
| 改性滤膜 | 亚甲基蓝 | - | 97.3% | [27] |

## 1.2 吸附法

吸附法主要是利用具有特定活性表面和独特孔隙结构的固体吸附剂,将废水中的污染物富集然后去除的过程[29-30],是现在公认的简单、经济且能够有效处理工业废水的一种方法。传统的吸附剂包括活性炭、沸石、黏土、分子筛等。近年来,吸附剂的发展朝着通过改性以获得更佳吸附性能、可重复利用、采用新型材料、降低成本的方向发展。

### 1.2.1 树脂材料

树脂吸附法处理废水是将废水中的有毒有机物通过吸附树脂床层时被树脂吸附,当吸附达到穿透点时,可以选择合适的脱附剂洗脱绝大部分被吸附有机物的过程[31]。脱附剂可将吸附的有机物洗脱,可实现树脂的重复利用。树脂材料包括超高交联树脂、大孔型树脂、螯合树脂、纳米吸附树脂和复合功能树脂等[32]。离子交换吸附树脂法有着稳定性高

且交换量大、操作简便、效果可靠等优势,但是工艺投入和成本较高,容易被体系中的有机物堵塞[33]。未来除了发展特种树脂材料外,还可将吸附与氧化还原、化学催化等功能相耦合,以实现对特定目标物质的专一性处理。

1.2.2　碳材料

碳材料是最常用的吸附材料,其中活性炭具有发达的孔隙结构、较大的比表面积以及丰富的表面官能团,在环保领域有着较广泛的应用。但是不同物质与活性炭的吸附方式和作用力不同,普通活性炭往往很难达到处理要求。为使活性炭本身达到所需要求,通常需要对活性炭进行改性,提高吸附性能或者成为更有针对性的吸附剂。

Ghamsari 等[34]使用硝酸氧化和浓硫酸磺化活性炭,样品对亚甲基蓝、结晶紫、硫堇的最大吸附量分别为 410、405.5、395.4 mg/g。Herrera-González 等[35]使用活性炭(CarZN400)与聚乙烯基磷酸进行交联改性,改性后样品 CarZN400C 因活性炭的大比表面积及聚电解质表面的酸性官能团,对亚甲基蓝、结晶紫和碱性蓝 3 的最大吸附量分别为 322.58、222.22 mg/g 和 416.67 mg/g。在吸附之前,若先使用混凝-絮凝对染料废水溶液进行前处理,样品对染料的脱色率可达 100%。与其他技术相结合对样品进行改性也能提高样品的吸附效率,Sharifpour 等[36]通过超声辅助将 Mn 掺杂的 CuO 纳米粒子负载于活性炭上,对孔雀石绿和甲基橙的吸附量分别为 320.69 mg/g 和 290.11 mg/g。对活性炭材料进行结构改性也可以提高其吸附效率,Gupta 等[37]以生物类农业废料孟加拉豆壳为原料,经碳化及氢氧化钾活化后制得了具有与石墨烯类似层状结构的多孔碳纳米结构活性炭材料,因其微孔含量丰富,对甲基橙和亚甲基蓝的最大吸附量分别为 418 mg/g 和 469 mg/g。

近年来,对吸附材料的研究除对传统吸附剂进行改性外,对新型吸附剂的研发也越来越多。生物炭材料除应用于处理温室气体外,在染料废水处理方面也很有前景。Ahmed 等[38]通过热解法以天然可再生海藻制备高性能多孔生物炭,该材料对亚甲基蓝的吸附量为 512.67 mg/g。为提升吸附速度,Zhang 等[39]使 $MO_xP_y$ 纳米粒子原位生长于以海草为原料制备的网状结构的生物炭上,对亚甲基蓝的吸附量可达 878.4 mg/g,吸附过程可在 5 min 之内完成。为进一步提升吸附量,Sewu 等[40]以蘑菇菌糠为原料大规模制备生物炭,并以蒸汽活化后的样品为对照样,活化后样品对结晶紫的吸附量为 1 057 mg/g,是未活化样品的 4.1 倍。

除传统吸附剂活性炭外,石墨烯材料也被广泛应用于吸附材料中。Sykam 等[41]在微波功率为 800 W 的条件下辐射 1 min,制备了片状石墨烯材料,对阳离子染料罗丹明 6G 的最大吸附量为 212.72 mg/g。将石墨烯材料与其他材料复合可提高对染料的吸附容量,Wang 等[42]以石墨烯为模板,在金属离子的作用下与间苯二酚复合,制备了弹性碳气凝胶,其对亚甲基蓝溶液的初次去除率可达 97.9%,在 20 个吸-脱附循环后,仍能保持 87%的吸附效率,吸附后,可通过挤压将净化后的水释放出来。Hou 等[43]通过两步法制备了空心碳球与三维 GO 复合的掺杂气凝胶,对甲基橙的最大吸附量为 344.1 mg/g,对罗丹明 B 的吸附量为 441.5 mg/g。Nekouei 等[44]向乙二胺四乙酸(EDTA)和壳聚糖修饰的 GO 纳米片中掺入磁性粒子制备出复合材料,对罗丹明 B 的吸附量为 1 085.3 mg/g,样品的制备机理及吸附机理如图 3 所示,经过 7 次循环后,其对罗丹明 B 的去除率仍可达 80%。

1.2.3　沸石材料

除碳材料外,沸石也被广泛用作吸附材料,作为一种天然吸附剂,其价格较低廉,但是吸附效果不佳,经改性后可作为一种优良的吸附材料。Huang 等[45]先使用五水硫酸铜改性沸石,后用固态分散的方法使磁性纳米离子和 GO 进一步修饰,当铜改性后沸石与 GO 的质量比为 1∶1时,最大吸附容量为 94.481 mg/g。为进一步提高材料的吸附容量,Brião 等[46]利用壳素作为生物质模板合成了生物聚合物/ZSM-5 沸石,改性沸石对碱性品红、结晶紫、亚甲基蓝的吸附量分别为 1 217.3、548.2、237.5 mg/g。而为使吸附剂与染料溶液更易分离回收,Badeenezhad 等[47]使用磁性氧化铁纳米颗粒对天然斜发沸石改性,改性后样品对亚甲基蓝染料的去除率由 48.0%提高为 98.6%,且经磁铁吸引后即可使吸附质与吸附剂分离,回收更加方便。

1.2.4　海藻酸材料

海藻酸材料也是一种被广泛用作吸附剂的材料,Oussalah 等[48]以天然膨润土和海藻酸盐为原料,采用挤出法制备了新型的复合微球,当海藻酸盐

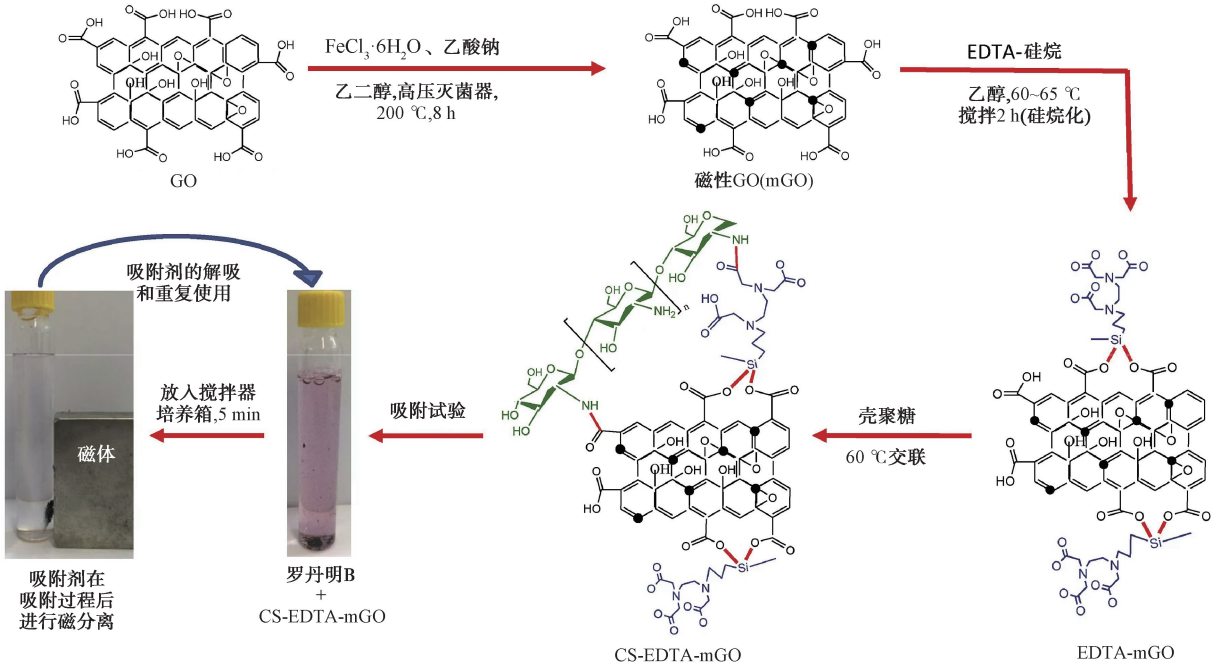



**图 3** 磁性 GO 的合成、EDTA 和 CS 的功能化以及用作吸附剂的示意图[44]

Fig. 3 Schematic Diagram of Synthesis of Magnetic GO, Functionalization by EDTA and CS, and Using as Adsorbent[44]

与膨润土的质量比为 1∶1和 1∶3时,对亚甲基蓝及刚果红的最大吸附量分别为 1 171 mg/g 和 95.55 mg/g。Ravi 等[49]制备了膨润土包覆海藻酸钙的微球,用于亚甲基蓝的吸附去除,膨润土质量分数为 0.05%的样品对亚甲基蓝的最大吸附量为 2 024 mg/g,吸附容量进一步提升。

1.2.5 MOF 材料

MOF 材料除了被用于膜分离技术,也被用作吸附剂处理有机染料废水。Mahmoodi 等[50]使用超声辅助法将沸石亚咪唑酸盐骨架(ZIF-67)晶体复合于磁性蛋壳膜表面,制备的样品对铜离子和碱性红 18 的最大吸附量分别为 344.82 mg/g 和 250.81 mg/g。通过纳米粒子的掺杂也可在一定程度上提高对染料的吸附性能,Kubo 等[51]使用喷雾辅助合成法制备了 MOF 材料(HKUST-1),以及其与 $Fe_3O_4$ 纳米颗粒($Fe_3O_4$/HKUST-1)、$TiO_2$ 纳米颗粒($TiO_2$/HKUST-1)和两种纳米颗粒共复合($TiO_2$/$Fe_3O_4$/HKUST-1)的材料作为吸附剂,4 种样品对亚甲基蓝的最大吸附量分别为 750、779、800、767 mg/g。

1.2.6 聚合物材料

随着对吸附材料研究的不断深入,聚合物因其独特的优势也被用作有机染料的处理中。Jiang 等[52]制备了一种表面由羧酸基团修饰的亲水型 β-环糊精聚合物,其对亚甲基蓝的最大吸附量可达 672 mg/g,材料的高吸附能力主要与材料与染料分子的络合作用、疏水性的三维网络结构及静电吸引作用相关。而 Han 等[53]通过原位聚合法合成了聚多巴胺与 LAPONITE ® 交联的聚丙烯酰胺水凝胶(PLHA),改性后 PLHA 对阴离子染料与阳离子染料都有较好的吸附性能,对结晶紫和刚果红染料的最大吸附量分别为 204 mg/g 和 188 mg/g。聚酰亚胺作为综合性能最佳的高分子材料之一,受到研究者的广泛关注。Murugesan 等[54]通过缩聚法制备了具有亚胺醚功能的多孔聚酰亚胺材料,该材料对亚甲基蓝溶液的最大吸附量为 166.8 mg/g,吸附剂与染料溶液之间的吸附主要靠静电引力。聚氨酯树脂作为新兴高分子材料,在许多领域都有广泛应用,Wang 等[55]以废弃的热固性不饱和聚酯树脂为原料,通过一步法制备了含有大分子官能团的多孔凝胶材料,因结构粗糙,对亚甲基蓝染料的吸附量可达 754.65 mg/g,不仅原材料成本低廉,而且对染料废水的处理效果也较好。同时,Ranote 等[56]以辣木橡胶为原料合成一种双官能团的生物聚氨酯泡沫,对孔雀石绿的最大吸附量可达 125.945 mg/g。除吸

附性能外,该材料还具有抗菌功能,对金黄色葡萄球菌、肠球菌、大肠杆菌及铜绿假单胞菌具有抑制作用,可用作抗菌剂。为进一步提高吸附剂的吸附容量,Chen 等[57]由热交联法以羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸和聚丙烯酰胺为原料制备了一种生物基吸附剂,对亚甲基蓝和铅离子的最大吸附量分别为 1 611.44 mg/g 和 840.11 mg/g。

1.2.7　生物改性材料

除上述材料外,一些生物材料通过改性也可用作吸附材料。Duan 等[58]通过酰肼修饰瓜尔豆胶使其高效移除有机染料,样品对亚甲基蓝、罗丹明 B 的最大吸附量分别为 1 522.2、1 359.96 mg/g。Ali 等[59]使用交替循环共替法在交联剂的存在下制备了交联树脂,对亚甲基蓝的最大吸附容量为 2 101 mg/g。利用静电吸引作用,Ma 等[60]将壳聚糖溶于质量分数为 2.0%的柠檬酸中,持续搅拌 1 h 得到质量分数为 1.0%的均匀壳聚糖溶液,将制备的溶液置于 30 mL 质量浓度为 500 mg/L 的刚果红染料溶液中,在 1 min 内对刚果红的去除率为 99.9%,最大吸附量可达 14 971.7 mg/g;壳聚糖吸附刚果红溶液后生成的粒子因静电引力作用,对阳离子染料也有很强的吸附作用,对亚甲基蓝的最大吸附量为 1 457.1 mg/g,对罗丹明 B 的最大吸附量为 990 mg/g。通过对材料进行不同的改性,使其表面带有不同官能团,可用于选择性吸附染料。Wang 等[61]将具有不同官能团(亚氨基、羟基、苯基、吡啶基)的 4 种双子表面活性剂[1,9-二(十二烷基)-1,1,9,9-四甲基-5-亚氨基-1,9-壬二铵二溴化铵(BDIN)、1,3-二(十二烷基二甲基铵)-2-羟基二氯丙烷(BDHP)、1,1′-二十二烷基-4,4′-三亚甲基双吡啶溴化铵(BDPB)、二-N,N,N-(十二烷基二甲基)-对-二溴化苯二铵(BDPD)]分别修饰蛭石(Vt)来制备有机蛭石(有机-Vts),最佳样品 BDIN-Vt 对罗丹明 B 的最大吸附量为 528 mg/g。

汇总吸附法对阳离子染料的去除结果如表 2 所示。

**表 2**　吸附法对阳离子染料去除结果汇总

Tab. 2　Summary of Removal Data of Cationic Dyes by Adsorption

| 处理材料 | 处理染料 | 染料初始质量浓度/($mg\cdot L^{-1}$) | 最大吸附量/($mg\cdot g^{-1}$) | 吸附等温线模型 | 吸附动力学模型 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 活性炭 | 亚甲基蓝 | 20 | 410 | Freundlish | - | [34] |
| | 结晶紫 | | 405.5 | | | |
| | 硫堇 | | 395.4 | | | |
| 多孔生物炭 | 亚甲基蓝 | - | 512.67 | Langmuir | - | [38] |
| 生物炭 | 亚甲基蓝 | 100 | 878.4 | - | - | [39] |
| 生物炭 | 结晶紫 | | 1 057 | - | 伪二级 | [40] |
| 片状石墨烯 | 罗丹明 6G | 40 | 212.72 | Freundlish | - | [41] |
| 弹性碳气凝胶 | 亚甲基蓝 | 10 | - | - | - | [42] |
| 掺杂气凝胶 | 甲基橙 | 5 | 344.1 | - | 伪二级 | [43] |
| | 罗丹明 B | | 441.5 | | | |
| 改性 GO | 罗丹明 B | 114 | 1 085.3 | Langmuir | 伪二级 | [44] |
| | 结晶紫 | | 1 217.3 | - | - | |
| | 亚甲基蓝 | | 548.2 | | | |
| 改性磁性沸石 | 亚甲基蓝 | - | 512.67 | Freundlish | - | [47] |
| 新型复合微球 | 亚甲基蓝 | 100 | 1 171 | Langmuir | 伪二级 | [48] |
| | 刚果红 | | 95.55 | | | |
| 改性海藻酸钙 | 亚甲基蓝 | 16 | 2 024 | Langmuir | 伪二级 | [49] |
| $TiO_2$/HKUST-1 | 亚甲基蓝 | 200 | 800 | - | - | [51] |
| β-环糊精聚合物 | 亚甲基蓝 | 61 | 672 | Langmuir | 伪二级 | [52] |
| PLHA | 结晶紫 | 80 | 204 | - | - | [53] |

(续表2)

| 处理材料 | 处理染料 | 染料初始质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$) | 最大吸附量/($mg \cdot g^{-1}$) | 吸附等温线模型 | 吸附动力学模型 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 刚果红 | | 188 | | | |
| 多孔聚酰亚胺 | 亚甲基蓝 | 200 | 166.8 | Langmuir | - | [54] |
| 改性纳米粒子凝胶 | 亚甲基蓝 | - | 754.65 | - | - | [55] |
| 生物泡沫聚氨酯泡沫 | 孔雀石绿 | 50 | 125.945 | Langmuir | 伪二级 | [56] |
| 生物基吸附剂 | 亚甲基蓝 | 20 | 1 611.44 | Langmuir | - | [57] |
| 改性瓜尔豆胶 | 亚甲基蓝 | 50 | 1 522.2 | Langmuir | 伪二级 | [58] |
| | 罗丹明 B | | 1 359.96 | | | |
| 交联树脂 | 亚甲基蓝 | - | 2 101 | Langmuir | - | [59] |
| 壳聚糖复合物 | 亚甲基蓝 | 50 | 1 457.1 | - | - | [60] |
| | 罗丹明 B | | 990 | | | |
| 改性有机-Vts | 罗丹明 B | 100 | 528 | Langmuir | 伪二级 | [61] |

## 2 化学法

化学法是通过向染料废水中添加化学试剂,产生以化学反应为基础的染料废水处理单元,将污染物转化为无害的物质。主要的化学法有混凝法、电化学法、臭氧氧化法、芬顿氧化法、光催化氧化法等。

### 2.1 混凝法

混凝法又称沉淀法,是用来处理废水中胶体物质的一种方法。该方法是在废水中加入一定的混凝剂,使污水中的微小悬浮物与胶体颗粒互相碰撞,从而形成絮状沉淀,然后对其进行分离处理。常用的絮凝剂可以分为无机絮凝剂、有机絮凝剂以及微生物絮凝剂等。Gao 等[62]选用 $MgCl_2$ 为无机絮凝剂,其对染料废水色度的去除效果在 pH 值≥12 时最好。同时,通过对比 $MgCl_2/Ca(OH)_2$、聚 $AlCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$、$FeSO_4/Ca(OH)_2$ 絮凝剂,发现 $MgCl_2/Ca(OH)_2$ 絮凝剂对染料废水的处理效果最佳。混凝法因工艺流程简单、设备投资少、占地面积少等优势在染料废水处理方面应用较多。但是,该方法对于疏水性染料的去除率较高,而对于亲水性染料去除效果较差,且存在着泥渣量大、运行费用高、易造成二次污染等缺点,因此,优化其工艺或与其他技术相结合十分必要。

### 2.2 电化学法

电化学法是利用电解的原理,使废水中的污染物通过电解作用,在阳极被氧化、在阴极被还原,然后被去除的过程。对于电化学方法而言,电极材料是其水处理技术的核心[30]。电化学法虽然降解效率高,处理效果稳定,不需要添加额外反应物,比较环保,但是其能耗非常大,成本很高,且存在析氢和析氧等副反应。所以,开发具有高催化效率的电极材料、提高电极材料的催化性能、降低副反应十分必要。

### 2.3 臭氧氧化法

臭氧具有很强的氧化能力,可有效用于染料废水处理。但是在单纯使用臭氧进行降解时,会出现选择性氧化和处理不够彻底的现象,有研究者对臭氧氧化法进行改进,提高降解效率。Bai 等[63]研究了臭氧氧化技术以及 UV/臭氧氧化技术,发现改进后的技术对罗丹明 B 的降解率可达 99.78%。臭氧氧化技术占地面积小,容易控制,比较方便且不会产生二次污染,但是其降解效果并不十分理想,需与其他技术相结合才能达到更佳的效果,因此,会增加处理的成本与难度。

### 2.4 芬顿氧化法

芬顿氧化法以铁盐为催化剂,在 $H_2O_2$ 存在下产生大量强氧化性的羟基自由基,可以氧化染料分子,同时铁离子还具有混凝的作用,更有利于染料废水的处理,且反应在常温常压下即可进行[64]。但是芬顿氧化过程中过量 $Fe^{2+}$ 的使用会产生二次污染等问题,而与其他工艺相结合可提高对染料废水的处理效率。Zazou 等[65]将电凝法与过氧凝固、阳极氧化、电子芬顿高级氧化法相结合,以降解效率高且能耗低为标准,选择处理染料废水的最佳方法,发现电凝法与电子芬顿法相结合,对主要含有亚甲基蓝的染料废水的降解效果最好。氧化技术使用强氧化剂处理染料废水中的有机物,兼具氧化和混凝的作用,

但是其对工艺条件要求苛刻,运转费用高且产生的污泥较多,处理成本高。

总结几种化学法处理染料废水的优缺点比较如表 3 所示。

**表 3**　几种化学法处理染料废水优缺点比较

Tab. 3　Comparison of Advantages and Disadvantages of Several Chemical Processes

| 处理方法 | 优点 | 缺点 | 参考文献 |
|---|---|---|---|
| 混凝法 | 工艺流程简单、设备投资少、占地面积少 | 对亲水性染料去除效果差,泥渣量大,运行费用高,易造成二次污染 | [62] |
| 电化学法 | 降解效率高,处理效果稳定,不需要添加额外反应物,比较环保 | 能耗大,成本高,存在析氢和析氧等副反应 | [30] |
| 臭氧氧化法 | 占地面积小,易控制,无二次污染 | 降解效果不理想,需与其他技术相结合 | [63] |
| 芬顿氧化法 | 反应在常温常压下进行,与其他工艺相结合可提高对染料废水的处理效率 | 对工艺条件要求苛刻,运转费用高产生污泥较多,处理成本高 | [64] |

## 2.5　光催化氧化法

光催化原理是基于光催化剂在紫外线照射下具有氧化还原能力将有机物降解而净化污染物,同时光催化材料自身无损耗。光催化氧化技术可以有效降解其他技术难以降解的物质,相较于传统的处理方法,具有高效且降解彻底的优点[66]。1972 年 Fujishima 等[67]以 $TiO_2$ 为电极,在光照条件下对水进行裂解,引起了对 $TiO_2$ 在光催化反应中应用的广泛关注。

除 $TiO_2$ 外,ZnO 也是一种常用的光催化材料,但是其化学性质不稳定,会在光催化的同时发生光溶解,溶出有害的金属离子,具有一定的生物毒性。研究者致力于对其进行改性,减弱光溶解现象。Prasad 等[68]使用秋葵黏液修饰后的 ZnO 纳米粒子,由于表面负电荷的存在可选择性光催化降解阳离子染料。在亚甲基蓝、罗丹明 B、刚果红及甲基橙共存的溶液中,材料在紫外光的照射下对亚甲基蓝和罗丹明 B 选择性降解。而 Chen 等[69]通过醋酸锌热解黄麻纤维制备了 ZnO/生物质多孔碳纳米材料,经紫外光照射 30 min 后,亚甲基蓝的去除率为 99%。

因 $TiO_2$ 等材料的光吸收波长范围及其表面电子与空穴的复合速率的影响,其对自然光的利用率较低,光催化效果也会相应减弱,因此,研究者们致力于制备对可见光利用率更高的光催化材料。Qiu 等[70]通过水热法将 $Ag_3PO_4/Ag_4P_2O_7$ 纳米粒子沉积于 $TiO_2$ 纳米管网表面制备了 3D 光电极,其中十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)使用量为 0.002 5 g 的样品具有最优的可见光单位光电流 (103.51 $\mu A/cm^2$)、单位光电压 (−0.19 $V/cm^2$)以及光电催化效应,在 40 min 的可见光照射后,亚甲基蓝的分解率可达 99.39%。而 Serrà 等[71]对材料微结构进行调控,使用电化学沉积法制备了仿生 ZnO 及 ZnO 基分形结构的光催化剂,通过硫化形成 ZnS 外壳的 ZnO@ ZnS 核壳结构的样品,与传统的 ZnO 光催化剂相比性能可提高 6 倍,在人造滤过紫外线的太阳光下对亚甲基蓝的降解效率可达 99%。CdS 也是较常用的一种光催化剂,通过对其掺杂改性也可提高其光催化性能。Mahanthappa 等[72]通过水热法合成了半导体光催化剂 CuS、CdS 及 CuS-CdS,在氧化剂 $H_2O_2$ 的存在下,3 种光催化剂对亚甲基蓝降解能力较好,其中复合催化剂 CuS-CdS 的光降解能力最佳,3 种光催化剂在可见光照射 10 min 后,对质量浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝染料的降解率分别为 80%、59% 及 99.97%。复合光催化剂优异的光催化能力主要来源于材料的高比表面积、窄带隙、对染料的强吸附能力以及光生电子与空穴的低复合。石墨烯材料因其优异性能也被研究者引入光催化材料之中,Li 等[73]通过水热法制备了 $CoFe_2O_4$/BiOBr/Graphene 三元复合的 Z 型光催化剂,发现相比单元及两元体系具有更佳的光催化效果,对罗丹明 B 染料溶液在 120 min 后的降解率几乎为 100%。而 Priyadharsan 等[74]通过一步法在石墨烯片表面上生长氧化钨和氧化铁纳米颗粒,改性后的石墨烯片的光催化性能、去除重金属离子性能及抗菌活性都有所提高,在模拟太阳光下照射 20 min 后,对罗丹明 B 和亚甲基蓝的降解率分别为 93.92% 和 97.61%。

光催化降解法虽然高效且降解彻底,但是存在着回收效率低的问题,会增大处理成本,因此,提高光催化剂的效率及回收率是亟待解决的问题。

表 4 为几种光催化材料的处理效果汇总。

表 4 光催化材料数据汇总
Tab. 4 Summary of Photocatalytic Degradation Data

| 处理材料 | 光源 | 光照时间/min | 处理染料 | 染料初始质量浓度/(mg·L$^{-1}$) | 染料去除率 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 改性 ZnO | 紫外光 | 60 | 亚甲基蓝 | 32 | 100% | [68] |
| | | 50 | 罗丹明 B | 9.5 | 100% | |
| 改性 ZnO | 紫外光 | 30 | 亚甲基蓝 | 20 | 99% | [69] |
| 改性 $TiO_2$ 纳米管 | 可见光 | 40 | 亚甲基蓝 | - | 99.39% | [70] |
| 改性 ZnO | 人造太阳光 | 80 | 亚甲基蓝 | 0.01 | 99% | [71] |
| CuS-CdS 复合材料 | 可见光 | 10 | 亚甲基蓝 | 10 | 99.97% | [72] |
| 三元复合材料 | 可见光 | 120 | 罗丹明 B | 30 | 约为 100% | [73] |
| 改性石墨烯 | 模拟太阳光 | 20 | 罗丹明 B | 30 | 93.92% | [74] |
| | | | 亚甲基蓝 | 30 | 97.61% | |

## 3 生物法

生物法是利用微生物的新陈代谢作用破坏染料的不饱和键及发色基团,将其脱色降解,从而实现净化染料废水的一种方法,因其使用过程中需要较少的化学试剂、产生污泥更少,是一种成本低且对环境友好的处理过程,被广泛应用于生活污水和工业废水的处理中。该方法对于低浓度的染料废水处理效果良好,大部分有机物可被最终分解为 $H_2O$ 和 $CO_2$。但研究[75]发现,高浓度染料废水在染料废水中占比更高,这使得生物处理法在染料废水处理中的可应用性不高。且该法处理时间较长,对有毒、难降解的废水处理效果较差[76]。传统的生物处理方法可以分为好氧生物处理法、厌氧生物处理法和好氧-厌氧联合法。

好氧生物处理法是向废水中注入空气,为微生物的繁殖创造有利条件,从而通过其新陈代谢将废水中的有机物去除。虽然经济便宜,但存在处理时间长、处理结果不稳定的缺点,且只对可生化性较高的染料废水有较高的去除率。厌氧生物处理法是利用微生物在缺氧、厌氧的环境下,将印染废水中的大分子、难降解物质进行处理的过程。单纯的厌氧生物处理技术对于染料废水的脱色处理效率较高,但是经过厌氧过程后,染料多被还原为胺类化合物,其危害性较大,并且对于废水中有机物去除也不够彻底。由于染料种类以及类型的增多,单纯的好氧或厌氧生物处理技术已经不能达到较优的处理效果,而好氧-厌氧处理技术可以达到较好的处理效果,但其处理耗时较长,且经过厌氧技术处理后的产物主要为有致癌性的芳香族胺类化合物,其自氧化速度快于生物氧化速度,生成的物质更难矿化,增大了生物降解的难度[77]。因此,研究[78-79]提出,针对有毒和难降解污染物浓度较高的印染废水,可采用“生物吸附+化学混凝法”或“铁碳微电解联合芬顿氧化”工艺作为生化前的预处理工艺,可以有效降低有毒、难降解污染物的浓度,大幅度提高废水的可生化性,进而强化后续生物法处理废水的效果。

## 4 结论

化工工艺的发展、染料种类以及类型的增多,使阳离子染料废水成分更加复杂、影响因素众多、处理难度提高,在实际应用中具体处理工艺可结合各种方法的特点及处理要求进行选择。当废水量较大时可选择膜过滤法,操作较简便;若对降解率有较高要求可选择光催化氧化法、芬顿氧化法及电化学氧化法等;而考虑成本问题,吸附法是最经济的方法,可根据实际要求及操作条件选择合适的吸附剂材料;若对时间要求不高,可选择生物法。单一处理技术或传统处理材料均存在着各自的缺陷,很难达到实际应用中的具体要求,因此,提高染料废水处理效率需对传统吸附剂进行改性或将多种处理技术相结合,以达到更佳的处理效果。

## 参考文献

[1] BUVANESWARI N, KANNAN C. Plant toxic and non-toxic nature of organic dyes through adsorption mechanism on cellulose surface[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1/2): 294-300. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.036.

[2] 马春燕, 谭书琼, 奚旦立. 印染废水处理原则及方法[J]. 印染, 2010, 36(16): 30-32.
MA C Y, TAN S Q, XI D L. Principles and methods of dyeing

and finishing wastewater treatment [J]. China Dyeing & Finishing, 2010, 36(16): 30-32.

[3] 余美琼, 杨金杯, 林建钦. 改性蜂窝煤残渣对刚果红的吸附[J]. 过程工程学报, 2016, 16(1): 110-114.
YU M Q, YANG J B, LIN J Q. Adsorption of congo red dye by modified honeycomb coal burnt cinder[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2016, 16(1): 110-114.

[4] 陈中颖, 余刚, 蒋展鹏, 等. 活性炭纤维对染料的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2001(4): 151-154.
CHEN Z Y, YU G, JIANG Z P, et al. Adsorption of dyes on activated carbon fibers[J]. Environmental Pollution & Control, 2001(4): 151-154.

[5] FOROUTAN R, PEIGHAMBARDOUST S J, HEMMATI S, et al. Preparation of clinoptilolite/starch/$CoFe_2O_4$ magnetic nanocomposite powder and its elimination properties for cationic dyes from water and wastewater [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 189: 432-442. DOI: 10.1016/j. ijbiomac. 2021. 08. 144.

[6] 郑光洪, 冯西宁. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001.
ZHENG G H, FENG X N. Dyestuff chemistry[M]. Beijing: China Textile Press, 2001.

[7] 翟琳琳. 羧甲基壳聚糖基复合微球的制备及其对染料废水吸附性能的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
ZHAI L L. Fabrication of carboxymethyl chitosan-based composite microspheres and its adsorption behavior for dye wastewater[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018.

[8] 沈明, 杨梦兵, 王中伟. 阳离子染料废水治理技术及进展[J]. 天津化工, 2009, 23(5): 8-11.
SHEN M, YANG M B, WANG Z W. Treatment technology and progress of cationic dye wastewater [J]. Tianjin Chemical Industry, 2009, 23(5): 8-11.

[9] 芮延年, 刘文杰, 郭旭红, 等. 活性炭纤维滤布过滤与吸附机理的研究[J]. 黄金, 2000(4): 43-46.
RUI Y N, LIU W J, GUO X H, et al. Study on filtering and adsorbing mechanism of activated carbon fiber cloth[J]. Gold, 2000(4): 43-46.

[10] MONASH P, PUGAZHENTHI G. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature[J]. Adsorption, 2009, 15(4): 390-405.

[11] CHEN Z, FU J, WANG M, el al. Adsorption of cationic dye (methylene blue) from aqueous solution using poly (cyclotriphosphazene-co-4, 4′-sulfonyldiphenol) nanospheres [J]. Applied Surface Science, 2014, 289: 495-501. DOI: 10.1016/j. apsusc. 2013. 11. 022.

[12] 何方, 赵红雨, 赵海雷, 等. 气凝胶材料研究的新进展[J]. 材料导报, 2007, 21(12): 41-44.
HE F, ZHAO H Y, ZHAO H L, et al. New research progress in aerogel materials[J]. Materials Reports, 2007, 21(12): 41-44.

[13] BATZIAS F, SIDIRAS D, SCHROEDER E, et al. Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2/3): 459-472. DOI: 10.1016/j. cej. 2008. 09. 025.

[14] 姜佩. 染料废水处理技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
JIANG P. Study on the treatment technology of dye wastewater [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.

[15] WANG R, GUAN S, SATO A, et al. Nanofibrous microfiltration membranes capable of removing bacteria, viruses and heavy metal ions[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 446: 376-382. DOI: 10.1016/j. memsci. 2013. 06. 020.

[16] KUMAR M, ULBRICHT M. Advanced ultrafiltration membranes based on functionalized poly block copolymers [J]. RSC Advances, 2013, 3(30): 12190-12203. DOI: 10.1039/c3ra41483c.

[17] HAN Y, XU Z, GAO C. Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(29): 3693-3700.

[18] WANG T, SHEN J N, WU L G, et al. Improvement in the permeation performance of hybrid membranes by the incorporation of functional multi-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 466: 338-347. DOI: 10.1016/j. memsci. 2014. 04. 054.

[19] LI Q, LI Y, MA X, et al. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 623-630. DOI: 10.1016/j. cej. 2017. 01. 098.

[20] MA Y, QI P, JU J, et al. Gelatin/alginate composite nanofiber membranes for effective and even adsorption of cationic dyes[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 162: 671-677. DOI: 10.1016/j. compositesb. 2019. 01. 048.

[21] MANOUKIAN M, FASHANDI H, TAVAKOL H. Polysulfone-highly uniform activated carbon sphere mixed-matrix membrane intended for efficient purification of dye wastewater[J]. Materials Research Express, 2019, 6(5): 055313. DOI: 10.1088/2053-1591/ab03fa.

[22] WANG C Y, ZENG W J, JIANG T T, et al. Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 214: 21-30. DOI: 10.1016/j. seppur. 2018. 04. 079.

[23] WASIM M, SHAFIQ M, KHAN R U, et al. Crosslinked integrally skinned asymmetric composite membranes for dye rejection[J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 514-521. DOI: 10.1016/j. apsusc. 2019. 01. 287.

[24] LI Z, YANG P, GAO Z, et al. A new ZIF molecular-sieving

membrane for high-efficiency dye removal [J]. Chemical Communications, 2019, 55(24): 3505-3508.

[25] REN Y, LI T, ZHANG W, et al. MIL-PVDF blend ultrafiltration membranes with ultrahigh MOF loading for simultaneous adsorption and catalytic oxidation of methylene blue [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365: 312-321. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.013.

[26] TAN Y, SUN Z, MENG H, et al. A new MOFs/polymer hybrid membrane: MIL-68(Al)/PVDF, fabrication and application in high-efficient removal of p-nitrophenol and methylene blue[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 217-226. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.008.

[27] NI Y, YAN K, XU F, et al. Synergistic effect on $TiO_2$ doped poly nanofibrous film for filtration and photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Composites Communications, 2019, 12: 112-116. DOI: 10.1016/j.coco.2019.01.007.

[28] ABID M F, ZABLOUK M A, ABID-ALAMEER A M. Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration[J]. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2012, 9(1): 17. DOI: 10.1186/1735-2746-9-17.

[29] LUO P, ZHAO Y, ZHANG B, et al. Study on the adsorption of neutral red from aqueous solution onto halloysite nanotubes[J]. Water Research, 2010, 44(5): 1489-1497.

[30] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84-94.
REN N Q, ZHOU X J, GUO W Q, et al. A review on treatment methods of dye wastewater[J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 84-94.

[31] HOEK E M V, TARABARA V V. Membrane-based treatment of textile industry wastewaters [M]. Manhattan: John Wiley & Sons, Inc, 2013.

[32] INGLEZAKIS V, LOIZIDOU M, GRIGOROPOULOU H. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of $Pb^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$ and $Cu^{2+}$ on natural clinoptilolite [J]. Water Research, 2002, 36(11): 2784-2792.

[33] HANSDA A, KUMAR V. A comparative review towards potential of microbial cells for heavy metal removal with emphasis on biosorption and bioaccumulation [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2016, 32(10): 170. DOI: 10.1007/s11274-016-2117-1.

[34] GHAMSARI M, MADRAKIAN T. Highly fast and efficient removal of some cationic dyes from aqueous solutions using sulfonated-oxidized activated carbon [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research, 2019, 6(1): 157-169. DOI: 10.22036/ABCR.2018.145499.1242.

[35] HERRERA-GONZÁLEZ A M, CALDERA-VILLALOBOS M, PELÁEZ-CID A A. Adsorption of textile dyes using an activated carbon and crosslinked polyvinyl phosphonic acid composite[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 234: 237-244. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.012.

[36] SHARIFPOUR E, ALIPANAHPOUR DIL E, ASFARAM A, et al. Optimizing adsorptive removal of malachite green and methyl orange dyes from simulated wastewater by Mn-doped CuO-Nanoparticles loaded on activated carbon using CCD-RSM: Mechanism, regeneration, isotherm, kinetic, and thermodynamic studies[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(3): e4768. DOI: 10.1002/aoc.4768.

[37] GUPTA K, GUPTA D, KHATRI O P. Graphene-like porous carbon nanostructure from bengal gram bean husk and its application for fast and efficient adsorption of organic dyes[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 647-657. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.138.

[38] AHMED M J, OKOYE P U, HUMMADI E H, et al. High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue [J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 159-164. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.01.054.

[39] ZHANG Y, YANG L, WANG Y H, et al. $Mo_xP_y$ nanoparticles supported on mesh structural carbon from biomass for rapid selective dyes adsorption[J]. Talanta, 2019, 196: 9-17. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.109.

[40] SEWU D D, JUNG H, KIM S S, et al. Decolorization of cationic and anionic dye-laden wastewater by steam-activated biochar produced at an industrial-scale from spent mushroom substrate [J]. Bioresource Technology, 2019, 277: 77-86. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.01.034.

[41] SYKAM N, JAYRAM N D, MOHAN R G. Exfoliation of graphite as flexible SERS substrate with high dye adsorption capacity for rhodamine 6G[J]. Applied Surface Science, 2019, 471: 375-386. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.082.

[42] WANG X, LU L L, YU Z L, et al. Scalable template synthesis of resorcinol-formaldehyde/graphene oxide composite aerogels with tunable densities and mechanical properties [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(8): 2397-2401.

[43] HOU P, XING G, TIAN L, et al. Hollow carbon spheres/graphene hybrid aerogels as high-performance adsorbents for organic pollution[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 213: 524-532. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.032.

[44] NEKOUEI M N, SHAHBAZI A. A novel environmental-friendly nanobiocomposite synthesis by EDTA and chitosan functionalized magnetic graphene oxide for high removal of rhodamine B: Adsorption mechanism and separation property [J]. Chemosphere, 2019, 218: 715-725. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.109.

[45] HUANG T, YAN M, HE K, et al. Efficient removal of

methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 543: 43-51. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.02.030.

[46] BRIÃO G V, JAHN S L, FOLETTO E L, et al. Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthetized from a biopolymer for cationic dyes adsorption[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 556: 43-50. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.019.

[47] BADEENEZHAD A, AZHDARPOOR A, BAHRAMI S, et al. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by natural clinoptilolite and clinoptilolite modified by iron oxide nanoparticles[J]. Molecular Simulation, 2019, 45(7): 564-571.

[48] OUSSALAH A, BOUKERROUI A, AICHOUR A, et al. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 124: 854-862. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.197.

[49] RAVI, PANDEY L M. Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue[J]. Applied Clay Science, 2019, 169: 102-111. DOI: 10.1016/j.clay.2018.12.019.

[50] MAHMOODI N M, TAGHIZADEH M, TAGHIZADEH A, et al. Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasound-assisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye) removal from aqueous media[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 288-299. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.211.

[51] KUBO M, MORIYAMA R, SHIMADA M. Facile fabrication of HKUST-1 nanocomposites incorporating $Fe_3O_4$ and $TiO_2$ nanoparticles by a spray-assisted synthetic process and their dye adsorption performances[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 280: 227-235. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.02.010.

[52] JIANG H L, LIN J C, HAI W, et al. A novel crosslinked β-cyclodextrin-based polymer for removing methylene blue from water with high efficiency[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 560: 59-68. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.004.

[53] HAN L, HE Y, AN R, et al. Mussel-inspired, robust and self-healing nanocomposite hydrogels: Effective reusable absorbents for removal both anionic and cationic dyes[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 569: 18-27. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.02.054.

[54] MURUGESAN A, DIVAKARAN M, RAVEENDRAN P, et al. An eco-friendly porous poly (imide-ether) s for the efficient removal of methylene blue: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamics and reuse performances[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(5): 1007-1024.

[55] WANG X L, AN W L, YANG Y, et al. Porous gel materials from waste thermosetting unsaturated polyester for high-efficiency wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 21-30. DOI: 10.1016/j.cej.2018.12.032.

[56] RANOTE S, KUMAR D, KUMARI S, et al. Green synthesis of *Moringa oleifera* gum-based bifunctional polyurethane foam braced with ash for rapid and efficient dye removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1586-1596. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.194.

[57] CHEN Y, LONG Y, LI Q, et al. Synthesis of high-performance sodium carboxymethyl cellulose-based adsorbent for effective removal of methylene blue and Pb (Ⅱ)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 126: 107-117. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.119.

[58] DUAN M, MA J, FANG S. Synthesis of hydrazine-grafted guar gum material for the highly effective removal of organic dyes[J]. Carbohydr Polym, 2019, 211: 308-314. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.112.

[59] ALI S A, YAAGOOB I Y, MAZUMDER M A J, et al. Fast removal of methylene blue and Hg(Ⅱ) from aqueous solution using a novel super-adsorbent containing residues of glycine and maleic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 642-654. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.082.

[60] MA H, KONG A, JI Y, et al. Ultrahigh adsorption capacities for anionic and cationic dyes from wastewater using only chitosan[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 214: 89-94. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.217.

[61] WANG J, GAO M, SHEN T, et al. Insights into the efficient adsorption of rhodamine B on tunable organo-vermiculites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 501-511. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.031.

[62] GAO B Y, YUE Q Y, WANG Y, et al. Color removal from dye-containing wastewater by magnesium chloride[J]. Journal of Environmental Management, 2007, 82(2): 167-172.

[63] BAI C P, XIONG X F, GONG W Q, et al. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process[J]. Desalination, 2011, 278(1/2/3): 84-90. DOI: 10.1016/j.desal.2011.05.009.

[64] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R, RAMESH S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(4): 2099-2132.

[65] ZAZOU H, AFANGA H, AKHOUAIRI S, et al. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 28: 214-221. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.02.006.

[66] WANG C, LIU H, QU Y. $TiO_2$-based photocatalytic process for

purification of polluted water: Bridging fundamentals to applications [J]. Journal of Nanomaterials, 2013: 319637. DOI: 10.1155/2013/319637.

[67] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37. DOI: 10.1038/238037a0.

[68] PRASAD A R, GARVASIS J, ORUVIL S K, et al. Bio-inspired green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* mucilage and selective degradation of cationic dye pollutants[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2019, 127: 265-274. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.01.003.

[69] CHEN M, BAO C, HU D, et al. Facile and low-cost fabrication of ZnO/biochar nanocomposites from jute fibers for efficient and stable photodegradation of methylene blue dye[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 139: 319-332. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.03.009.

[70] QIU L, CUI Y, TAN X, et al. Construction of $Ag_3PO_4$/$Ag_4P_2O_7$ nanospheres sensitized hierarchical titanium dioxide nanotube mesh for photoelectrocatalytic degradation of methylene blue[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 619-624. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.01.067.

[71] SERRÀ A, ZHANG Y, SEPÚLVEDA B, et al. Highly active ZnO-based biomimetic fern-like microleaves for photocatalytic water decontamination using sunlight[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 248: 129 - 146. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.02.017.

[72] MAHANTHAPPA M, KOTTAM N, YELLAPPA S. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using CuS-CdS nanocomposite under visible light irradiation [J]. Applied Surface Science, 2019, 475: 828 - 838. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.178.

[73] LI M, SONG C, WU Y, et al. Novel Z-scheme visible-light photocatalyst based on $CoFe_2O_4$/BiOBr/Graphene composites for organic dye degradation and Cr(Ⅵ) reduction [J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 744 - 753. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.02.017.

[74] PRIYADHARSAN A, VASANTHAKUMAR V, SHANAVAS S, et al. Crumpled sheet like graphene based $WO_3$ - $Fe_2O_3$ nanocomposites for enhanced charge transfer and solar photocatalysts for environmental remediation[J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 114-128. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.130.

[75] 肖雪峰, 张雁秋. 染料废水脱色方法[J]. 江苏环境科技, 2000, 13(3): 41-46.
XIAO X F, ZHANG Y Q. Decoloration method of dyeing sewage [J]. Jiangsu Environment Technology, 2000, 13(3): 41-46.

[76] 章飞芳. 化学氧化活性染料及其降解机理的研究[D]. 大连: 中科院大连化学物理研究所, 2003.
ZHANG F F. Chemical oxidation of azo reactive dye and investigation of the reaction mechanism [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences, 2003.

[77] SAMSAMI S, MOHAMADIZANIANI M, SARRAFZADEH M H, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 143: 138-163. DOI: 10.1016/j.psep.2020.05.034.

[78] 陈念娟, 雷铁军. 生物吸附+化学混凝法在处理印染废水中应用[J]. 山西建筑, 2010, 36(20): 166-167.
CHEN N J, LEI T J. On application of biological absorption and chemical coagulation process in treatment of printing and dyeing wastewater[J]. Shanxi Architecture, 2010, 36(20): 166-167.

[79] 蔡东倩, 张茜芸. 微电解-高级氧化-生物处理化工废水工程应用[J]. 广东化工, 2020, 47(20): 59-60.
CAI D Q, ZHANG X Y. Treatment of chemical wastewater by micro-electrolysis-advanced oxidation-biological process [J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(20): 59-60.

(上接第 13 页)

[51] 生态环保部, 国家市场监督管理总局. 农田灌溉水质标准: GB 5084—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. Standard for irrigation water quality: GB 5084—2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021.

[52] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 城市污水再生利用 分类: GB/T 18919—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. The reuse of urban recycling water—Classified standard: GB/T 18919—2002 [S]. Beijing: China Standards Press, 2002.