

文章编号:1001-6880(2018)6-1078-07

阳离子型芋头淀粉絮凝剂对印染废水中直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的吸附性能研究

周 捷,李东芳,徐 靖,汪丽丽,邱业先*

苏州科技大学化学生物与材料工程学院,苏州 215000

摘要:以芋头淀粉为原料,采用2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)为阳离子醚化剂,制备一种阳离子型芋头淀粉絮凝剂,对其进行表征,并考察其作为一种絮凝剂对水中直接紫N(C.I. Direct Violet 1)和分散艳蓝E-4R(C.I. Disperse Blue 56)的吸附性能。结果表明,当所制备淀粉絮凝剂投加量为0.6 g/L和1.8 g/L时,分别对直接紫N和分散艳蓝E-4R达到吸附平衡,脱色率均在90%以上。阳离子型芋头淀粉絮凝剂对直接紫N和分散艳蓝E-4R的吸附更符合Langmuir吸附等温式,吸附过程均是自发进行的单分子层吸热反应,其中对直接紫N的吸附以化学吸附为主,对分散艳蓝E-4R的吸附以物理吸附为主。

关键词:阳离子型芋头淀粉絮凝剂;吸附;直接紫N;分散艳蓝E-4R

中图分类号:X52

文献标识码:A

DOI:10.1633/j.1001-6880.2018.6.026

Adsorption of Cationic Taro Starch for Removal of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 in Wastewater

ZHOU Jie, LI Dong-fang, XU Jing, WANG Li-li, QIU Ye-xian*

School of Chemistry, Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China

Abstract: A cationic taro starch flocculant was prepared by using taro starch as raw material and 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (GTA) as cationic etherifying agent. Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy of flocculant were characterized. The adsorption properties of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 in water were investigated. When the dosage of the prepared starch flocculant was 0.6 g/L and 1.8 g/L, the adsorption equilibrium of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 was respectively reached, and the decoloration rate was above 90%. The adsorption behavior of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 on cationic taro starch conformed to the Langmuir isotherm. The adsorption was spontaneous endothermic reaction of single molecule layer. Among them, the adsorption of C. I. Direct Violet 1 was mainly chemical adsorption, and the adsorption of C. I. Disperse Blue 56 was mainly physical adsorption.

Key words: cationic taro starch; adsorption; C. I. Direct Violet 1; C. I. Disperse Blue 56

随着我国纺织工业的发展,纺织品印染过程中排放大量的工业废水,其中印染废水排放量约占整个纺织工业废水的80%左右^[1]。印染废水具有成分复杂,色度高,可生化性差,排水量大,pH值变化大,有机污染物含量高等特点^[2,3],染料分子中带有的极性基团(如-SO₃Na⁻、-NH₂、-OH)和显色基团(如-N=N-、-N=O)会造成水体可见度降低,水体透光性变差,水体可溶性溶解氧减少等问题,严重影响了水生植物的光合作用,危害水生生物的生长和繁

殖^[4],此外一些染料易降解成有毒的,致突变或致癌的化合物,对生态环境造成恶劣影响,因此,成为当前水处理领域研究的热点问题之一^[5]。

常见处理印染废水的方案有吸附法^[6]、絮凝法^[7]、催化氧化法^[8]、电化学法^[9]等,其中絮凝法是通过投加絮凝剂与印染废水中的有色化合物或其他污染物发生物理或化学作用,产生絮状物或较大颗粒物便于沉淀分离的方法,是最有效的处理方法之一^[10]。传统的絮凝剂包括无机絮凝剂如聚合氯化铝(PAC)和有机絮凝剂如聚丙烯酰胺(PAM)因其高净水效率和价格合理在污水处理厂中有着广泛的应用,但处理后残留在水中的金属离子和有毒有机

单体会对人体健康造成一定的伤害^[11]。因淀粉分子上具有活性羟基,通过醚化^[12,13]、交联^[14]、酯化^[13]、接枝共聚^[12]等反应用于对其进行化学改性,可制备出具絮凝特性的淀粉基絮凝剂。相比于传统絮凝剂,淀粉基絮凝剂具有环境友好,资源来源广泛,产物易生物降解等特性,受到国内外广泛的关注^[15]。Hu 等人制备了三种淀粉基絮凝剂,其中两种阳离子型淀粉基絮凝剂 STC-g-PDMC, STC-CTA 都对含腐殖酸废水有较强的净化作用,去除率均接近 100%^[12]。Lin 等人制备了一种两性淀粉絮凝剂,实验表明该絮凝剂对染料甲基紫和 Pb(Ⅱ) 均有良好的吸附作用^[13]。

芋头,属天南星科,俗称芋艿,淀粉含量丰富。干基淀粉含量在 53.71%~83.35% 间,据联合国农业组织报告,全世界芋头每年产量在 5.3×10^6 ~ 5.8×10^6 t,这为芋头淀粉的深加工打下了牢固的基础。此外,每年会产生较多芋头废料,以 1994 年莱阳为例,便产生了 1.5×10^5 t 的芋头废料,过多废料的堆放会造成环境的污染和资源的浪费,因此开发出一种深加工芋头的方案显得尤为重要^[16]。目前关于芋头淀粉化学改性的研究还鲜有报道,仅有张世军等人对高锰酸钾或 $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 引发的芋头淀粉与丙烯酰胺单体接枝共聚的研究^[17,18],因此本文中芋头淀粉阳离子化制备及其应用为以后的芋头淀粉的化学改性的研究提供了一定的理论参考。

本论文在所提取的芋头淀粉骨架上接枝带有正电的季铵盐基团,制备成阳离子型芋头淀粉絮凝剂,研究了所制备淀粉絮凝剂对水中亲水性阴离子染料直接紫 N 和疏水性非离子染料分散艳蓝 E-4R 的吸附性能,以期为阳离子型芋头淀粉絮凝剂处理印染废水的工程应用提供理论依据和数据支持。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与药品

FA2004 电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);GY2016-SW 往复式水浴恒温振荡器(常州国宇仪器制造有限公司);UV-1800PC 紫外-可见光分光光度计(上海精密科学仪器有限责任公司);TGL-16M 高速台式离心机(上海卢湘仪离心机仪器有限公司);PHS-3TC 数显 pH 计(上海天达仪器有限公司);Spectrum BX II 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer);Qunata400F 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)。

芋头(购自苏州某菜场);2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,氢氧化钠,盐酸均为分析纯;直接紫 N(C. I. Direct Violet 1),分散艳蓝 E-4R(C. I. Disperse Blue 56)(结构如图 1);所用水均为去离子水。

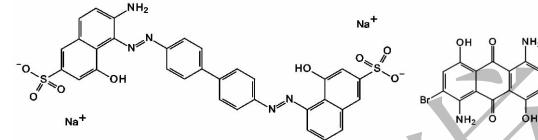


图 1 直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56

1.2 阳离子型芋头淀粉絮凝剂的制备

将芋头球茎去离子水洗净,去皮,切割成薄片,控制芋头和去离子水料水比为 1:3,用 0.1 mol/L NaOH 调 pH 到 10,在植物组织捣碎机中匀浆 5~10 min,分别过 80 目、260 目筛,滤液沉降 48 h 后,4000 rpm 下离心,取沉淀,用去离子水洗涤数次,置于低于 40 ℃下真空干燥即得芋头淀粉。

本论文进行了前期优化工作,根据其所得条件进行相应淀粉基絮凝剂的制备。将芋头淀粉投入到混合罐中,溶解用量为芋头淀粉用量 1.8 wt% 碱性催化剂 NaOH 和 18.4 wt% 的阳离子醚化剂 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,活化 10 min 后,喷洒入芋头淀粉中,控制反应体系含水量在 25%,搅拌 30 min,将混合物密封,在 54.95 ℃下反应 2.63 h 后,80% 乙醇或丙酮洗涤干燥即得阳离子型芋头淀粉絮凝剂。

1.3 吸附容量的测定

将分别装有一定浓度直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 溶液的锥形瓶放入恒温振荡器中,恒温振荡 10 min 后,投入本研究所制备絮凝剂,在不同条件下反应不同温度后,在 4000 rpm 下离心 10 min,取上清液测得染料剩余浓度,每组实验进行 3 次平行实验。其中染料浓度采用紫外-可见光分光光度计法计算,各染料在 300~800 nm 波长条件下进行全波段扫描,确定直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的最大吸收波长分别为 570 nm,566 nm。絮凝剂对染料脱色率和吸附容量的计算公式如(1)和(2)所示^[1,19,20]:

$$\text{脱色率}(\%) = (1 - \frac{C_a}{C_0}) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{吸附容量}(Q_e)(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

式中, C_a 为絮凝脱色后染料的浓度 (mg/L); C_0 为染料的初始浓度 (mg/L); C_e 为反应结束或平衡时染料的浓度 (mg/L); V 为染料溶液的体积 (L); m 为投加的絮凝剂的用量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 阳离子型芋头淀粉絮凝剂的表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)

用红外光谱表征阳离子芋头淀粉的合成。如图 2 所示,原芋头淀粉和阳离子型芋头淀粉均在 3365 cm^{-1} 有-OH 特征峰,在 2926 cm^{-1} 有饱和的 C-H 吸收峰,这两个都是淀粉碳结构骨架的特征峰。相比于原淀粉,阳离子淀粉在 1551.72 cm^{-1} 有醚化反应生成的-C-O-醚键的特征峰, 1456.89 cm^{-1} 有 C-N 特征峰,从而证明淀粉产品中有季铵基团。同时,阳离子芋头淀粉在 863.38 cm^{-1} 处有醚化剂季铵盐结构- $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3$ 特征峰^[13],证明醚化反应的顺利进行,产物与目标产物一致。

2.1.2 扫描电镜分析(SEM)

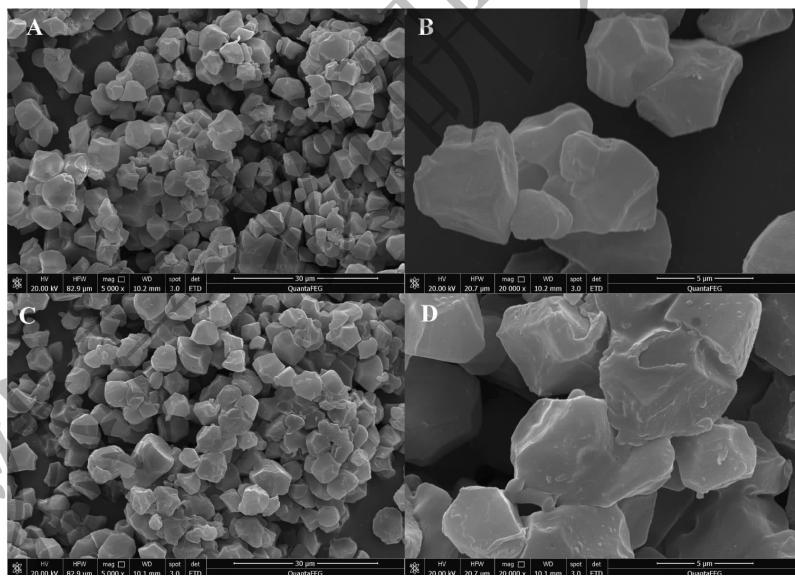


图 3 芋头淀粉扫描电镜(A)及高分辨率扫描电镜图(B)和阳离子型芋头淀粉扫描电镜(C)及高分辨率扫描电镜图(D)

Fig. 3 Images of SEM (A) and HR-SEM (B) of Taro Starch as well as SEM (C) and HR-SEM (D) of Cationic Taro Starch

2.2 阳离子型芋头淀粉絮凝剂的用量对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 脱色率的影响

在 293.15K 条件下,在摇瓶中加入 50 mL 相应的染液,控制体系 pH 为 7,直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 浓度为 200 mg/L,添加不同量的絮凝剂后,150 rpm 下恒温振荡 10 min 后,4000 rpm 离心 10 min,取上清,测定其中直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的浓度,

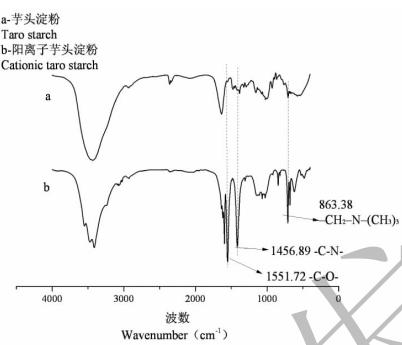


图 2 芋头淀粉、阳离子芋头淀粉的傅里叶变换红外光谱

Fig. 2 FT-IR Spectra of Taro Starch, Cationic Taro Starch

改性前后的淀粉絮凝剂表面形貌见图 3。从图 3(A,B)可以看出,芋头淀粉具有其特有的多角形形貌,颗粒大小分布相对均匀,表面光滑平整,结构紧密,棱角光滑,说明其排列规整程度,结晶度高。图 3(C,D)图为改性之后的芋头淀粉,仍保持原淀粉的颗粒性,相比较于原淀粉,在相同倍数下的改性后的淀粉表面更加粗糙,说明醚化剂对淀粉颗粒表面产生破坏作用,醚化反应主要在淀粉表面进行^[13,21]。

每组实验平行测定三次。考察絮凝剂的用量对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 脱色率的影响。

由图 4 可知,絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的脱色性能随着投加量的增加而不断增加,当絮凝剂投加量达到 0.6 g/L 和 1.8 g/L 时,分别对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 达到吸附平衡,脱色率分别为 99.65% 和 93.06%。由于分散艳蓝 E-4R 为非离

子染料,故絮凝过程中吸附电中和效应相比较阴离子染料直接紫 N 有一定的降低,在投加量为 1.0 g/L 时,才具脱色性能。随着投加量的增加,吸附平衡后脱色率保持恒定,原因可能是絮凝剂颗粒表面吸附过多的染料分子达到饱和,逐渐减少的吸附位点使得絮凝剂吸附架桥作用减弱,而高分子吸附膜的空间位阻效应使得染料分子之间产生相互排斥作用,染料分子重新处于稳定分散,从而达到吸附平衡甚至下降^[15]。

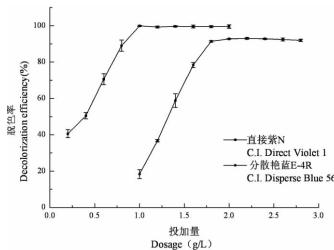


图 4 絯凝剂投加量对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 脱色率的影响

Fig. 4 Effect of dosage of Cationic Taro Starch on the decolorization efficiency of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56

2.3 初始 pH 对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 脱色率的影响

在 293.15 K 条件下,摇瓶中加入 50 mL 相应的染液,直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 浓度为 200 mg/L,分别控制絮凝剂在直接紫 N 和分散艳蓝染液中浓度为 0.6 g/L 和 1.8 g/L,设置溶液 pH 梯度为 4、5、6、7、8、9,150 rpm 下恒温振荡 10 min 后,4000 rpm 离心 10 min,取上清,测定其中直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的浓度,每组实验平行测定三次。考察溶液初始 pH 对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 脱色率的影响。

在絮凝过程中,pH 对染料的絮凝脱色性能有着明显的影响,pH 会影响絮凝剂的功能基团,活性位点,表面电荷,还会影响吸附质的电离程度和结构,进而影响吸附质在溶液中的存在形态^[22]。由图 5 可以看出,絮凝剂对直接紫 N 的脱色率在 pH 4~7 范围内稍有波动,变化不大,在弱碱性条件下即 pH = 8 时达到峰值(99.20%);对分散艳蓝 E-4R 的脱色率的影响也呈现先升高再降低的趋势,在 pH = 7 时达到峰值(93.25%)。原因是由于本研究所制备的絮凝剂表面带正电荷,在酸性条件下,H⁺容易附着在絮凝剂表面占据活性位点,影响淀粉絮凝剂对染料

分子的吸附,而在碱性条件下,OH⁻由于带负电,又容易与染料分子产生竞争吸附。因此 pH 过高过低都会对染料的脱色性能有一定的影响^[15,20]。

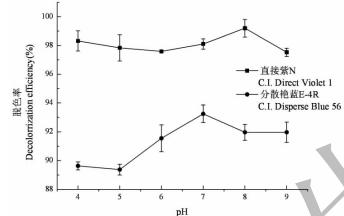


图 5 pH 对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 脱色率的影响

Fig. 5 Effect of pH on the decolorization efficiency of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56

2.4 直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的吸附等温线拟合

通过等温线可以了解吸附剂的表面性质,吸附剂和吸附质之间的相互作用,推导等温吸附线和等温吸附公式可以得到许多吸附热力学参数^[23],本研究采用 Langmuir 单分子层吸附和 Freundlich 多分子层吸附两种模型对吸附等温线进行拟合^[15,20]。

Langmuir 等温吸附方程如公式(3)所示:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \quad (3)$$

式中 Q_e (mg/g) 为吸附平衡时絮凝剂对染料的吸附量; C_e (mg/L) 为吸附平衡时染料在溶液中的浓度; K_L (mL/mg) 为吸附常数; Q_m (mg/L) 为 Langmuir 吸附的最大吸附量。 C_e/Q_e 和 C_e 线性关系如图 6 所示。

Freundlich 等温吸附方程如公式(4)所示:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中 Q_e (mg/g) 为吸附平衡时絮凝剂对染料的吸附量; C_e (mg/L) 为吸附平衡时染料在溶液中的浓度; K_F ((mg/g) · (mg/L)⁻ⁿ) 为 Freundlich 亲和系数; n (mg/L) 为 Freundlich 组分因数。 $\ln C_e$ 和 $\ln Q_e$ 线性关系如图 7 所示。

Langmuir 和 Freundlich 模型拟合的参数见表 1。通过 Origin8.6 软件对这两种模型非线性拟合得出相关系数(R^2),可以看出,絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的吸附对 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合程度都较高,其中对于 Langmuir 方程中拟合的 R^2 大于 Freundlich 等温模型,因此更符合 Langmuir 方程,说明阳离子型芋头淀粉絮凝剂作为吸附质,表面吸附均匀,吸附点分布均匀,吸附过程是以单分子

层吸附为主,多分子层吸附共存的吸附过程^[15,20,24],

Freundlich 方程拟合参数中 n 均大于 1,说明本研究

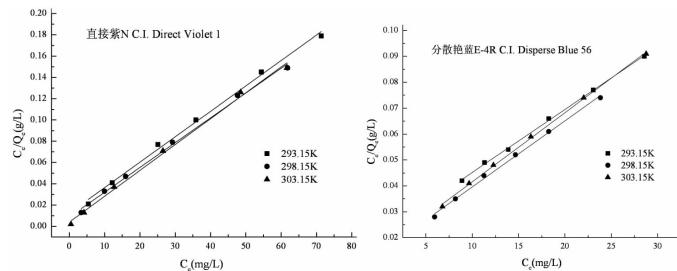


图 6 阳离子型芋头淀粉絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 6 Langmuir adsorption isotherms of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 by Cationic Taro Starch at different ratio of dyes

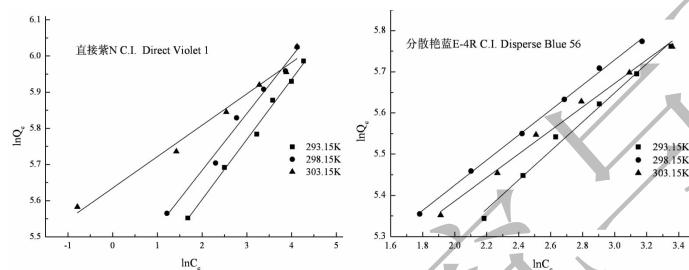


图 7 阳离子型芋头淀粉絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的 Freundlich 吸附等温线

Fig. 7 Freundlich adsorption isotherms of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 by Cationic Taro Starch at different ratio of dyes

制备絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 吸附均为优惠吸附^[20]。

研究表明,相比较于交联淀粉微球对于甲基紫吸附量(99.30 mg/g)^[14],秸秆基两性吸附剂对于亚甲基蓝吸附量(140.3 mg/g)^[4],椰壳活性炭、木质碳、煤质碳对甲基橙吸附量(分别为 27.322、

84.746、370.370 mg/g)^[6],本实验所制备的阳离子型芋头淀粉絮凝剂,对于直接紫 N 吸附容量为 434.783 mg/g,对分散艳蓝 E-4R 吸附容量为 413.223 mg/g,远高于上述材料中对于染料的吸附量,说明本实验所制备的阳离子型芋头淀粉絮凝剂有着更佳的吸附性能。

表 1 絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 絮凝脱色的等温拟合参数

Table 1 Fitting parameters of isotherms of C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 by Cationic Taro Starch at various temperatures

染料 Dyes	温度 Temperature (K)	Langmuir equation			Freundlich equation		
		Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F [(mg/g) · (mg/L) ⁻ⁿ]	n (mg/L)	R ²
直接紫 N C. I. Direct Violet 1	293.15	416.667	0.192	0.9964	194.653	6.028	0.9926
	298.15	434.783	0.261	0.9969	214.586	6.353	0.9851
	303.15	416.667	0.192	0.9958	280.042	11.507	0.9782
分散艳蓝 E-4R C. I. Disperse Blue 56	293.15	413.223	0.114	0.9992	98.511	2.834	0.9895
	298.15	392.157	0.181	0.9966	123.518	3.288	0.9984
	303.15	378.788	0.173	0.9988	123.152	3.494	0.9914

2.5 吸附热力学参数计算

絮凝反应过程中吉布斯自由能变化(ΔG)按公式(5)计算,焓变(ΔH),熵变(ΔS)按公式(6)计算,

公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad (5)$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

式中 R 为气体常数 8.314J/(mol·K); K_a 为热力学平衡常数,由 $\ln(Q_e/C_e)$ 对 Q_e 作直线,将 Q_e 外推到 0 的截距。由公式(6)作 $\ln K_a$ 对 $1/T$ 直线图,由斜率和截距可计算得出焓变(ΔH),熵变(ΔS)。计算得到的热力学参数见表 2。

对表 2 分析结果可知,阳离子型芋头淀粉絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的 ΔH 均为正值,说明絮凝脱色过程均为吸热反应,说明升高温度有利于吸附,这与实验过程中所得的结果一致;各温度下的吉布斯自由能变化(ΔG)均为负值,说明反应是自

发进行的。通常认为, $\Delta H < 25$ kJ/mol 时,吸附作用力主要是范德华力,吸附过程以物理吸附为主, $\Delta H > 40$ kJ/mol 时,吸附作用力为化学键,吸附过程以化学吸附为主^[13]。表中显示絮凝剂对直接紫 N 的吸附过程中 ΔH 为 44.073 kJ/mol,说明本研究制备絮凝剂对直接紫 N 的吸附过程为以化学吸附为主;而对分散艳蓝 E-4R 吸附过程中 ΔH 为 11.717 kJ/mol,说明本研究制备絮凝剂对分散艳蓝 E-4R 的吸附以物理吸附为主。本研究制备絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 吸附过程中 ΔS 均大于 0,说明该絮凝剂对这两种染料有很好的亲和性,吸附过程均为熵增过程。

表 2 絮凝剂吸附直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for C. I. Direct Violet 1 and C. I. Disperse Blue 56 by Cationic Taro Starch

染料 Dyes	T (K)	K_a (L/g)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [J/(mol·K)]
直接紫 NC. I. Direct Violet 1	293.15	7.750	-5.161	44.073	166.754
	298.15	8.375	-5.268		
	303.15	14.108	-6.451		
分散艳蓝 E-4R C. I. Disperse Blue 56	293.15	4.650	-3.810	11.717	52.931
	298.15	5.390	-4.246		
	303.15	5.445	-4.342		

3 结论

以芋头淀粉为原料,2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为阳离子醚化剂,NaOH 为碱性催化剂,半干法制备了一种阳离子型芋头淀粉基絮凝剂,该絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的最大吸附容量为 434.783 mg/g,413.223 mg/g,相比于其他类型材料,具有更好的吸附性能。阳离子型芋头淀粉絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的吸附过程更好的符合 Langmuir 等温吸附模型,说明阳离子型芋头淀粉絮凝剂对这两种染料的吸附均为以单分子层吸附为主的吸附过程。热力学参数结果表明,阳离子型芋头淀粉絮凝剂对直接紫 N 和分散艳蓝 E-4R 的吸附均为自发进行的,对阴离子染料直接紫 N 的吸附以化学吸附为主,对非离子染料分散艳蓝 E-4R 吸附以物理吸附为主,吸附过程均为熵增过程,升高温度有利于吸附过程的进行。

参考文献

1 Lu YH (卢永华),Zhang GX (张光先),Zhang FX (张凤

秀),et al. Study on the adsorption grafted cationic cocoon floss in printing and dyeing wastewater [J]. *J Textile Res* (纺织学报),2014,35(12):17-23.

- Chen R (陈蓉),Wu C(武超),Wang H(王宏),et al. Enhancement activated carbon adsorbing reactive brilliant red X-3B dye wastewater by ultrasound pretreatment [J]. *J Env Eng* (环境工程学报),2013,7:2447-2452.
- Wang P,Cao M,Wang C,et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite [J]. *Appl Surf Sci*,2014,290:116-124.
- Zhang W,Yang H,Dong L,et al. Efficient removal of both cationic and anionic dyes from aqueous solutions using a novel amphoteric straw-based adsorbent [J]. *Carbohydr Polym*,2012,90:887-893.
- O'Neill C,Hawkes FR,Hawkes DL,et al. Color in textile effluents-sources,measurement,discharge consents and simulation:a review [J]. *J Chem Technol Biotechnol*,1999,74:1009-1018.
- Luo P (罗平),Xu YC(许杨晨),Zhang H(张辉). Adsorption property of active carbon onto dyeing wastewater [J]. *Dyeing* (印染),2016,1:14-20.

- 7 Zahrim AY, Tizaoui C, Hilal N. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes:a review [J]. *Desalination*, 2011, 266(1-3) :1-16.
- 8 Serpone N, Horikoshi S, Emeline AV. Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review [J]. *J Photochem Photobiol C*, 2010, 11 :114-131.
- 9 Liu ZC (刘增超), Liu WH (刘文辉), Zheng XJ (郑先俊), et al. Study on the treatment for dyeing wastewater by electro-coagulation-flootation method [J]. *Ind Safety Environ Protect* (工业安全与环保), 2007, 33(4) :8-10.
- 10 Zhang W, Li H, Kan X, et al. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw [J]. *Biores Technol*, 2012, 117(10) :40-47.
- 11 Jiang JQ. The role of coagulation in water treatment. *Curr Opin Chem Eng*, 2015, 8(1) :36-44.
- 12 Wu H, Liu Z, Yang H, et al. Evaluation of chain architectures and charge properties of various starch-based flocculants for flocculation of humic acid from water [J]. *Water Res*, 2016, 96:126.
- 13 Lin Q, Qian S, Li C, et al. Synthesis, flocculation and adsorption performance of amphoteric starch [J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 90:275-283.
- 14 Lin Q, Pan J, Lin Q, et al. Microwave synthesis and adsorption performance of a novel crosslinked starch microsphere [J]. *J Hazard Mater*, 2013, 263:517-524.
- 15 You LJ, Lu FF, Li D, et al. Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 172(1) :38-45.
- 16 Sun ZW (孙忠伟). Study on extraction and properties of Ta-ro Starch [D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2004.
- 17 Zhang SJ (张世军), Li SJ (李思健). Synthesis of taro starch and acrylamide graft copolymers and distillers grains solutes treatment [J]. *Environ Protect* (环境保护), 2000, 5: 45-46.
- 18 Zhang SJ (张世军). Study on the synthesis of FeSO₄-H₂O₂ triggered taro powder and acrylamide graft copolymer [J]. *J Zaozhuang Coll* (枣庄学院学报), 2002, 19(2):60-63.
- 19 Ren HY (任宏琪), Tong XW (童馨苇), Han YJ (韩玉洁), et al. Adsorption of β -cyclodextrin functionalized graphene nanosheets for removal of Acid Scarlet G and Orange II in wastewater [J]. *Environ Chem* (环境化学), 2016, 35: 982-989.
- 20 Xu EB (徐恩兵), Li KQ (李坤权), Zhu ZQ (朱志强), et al. Synthesis mesoporous carbon with dual-pore structure and their adsorption of methylene blue [J]. *Environ Chem* (环境化学), 2015, 1:137-143.
- 21 Lekniutekyzike E, Bendoraitiene J, Danilovas PP, et al. A novel way to obtain effective cationic starch flocculants. *Desalin Water Treat*, 2016, 1:1-11.
- 22 Isa MH, Lang LS, Asaari FAH, et al. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash [J]. *Dye Pig*, 2007, 74:446-453.
- 23 Anandkumar J, Mandal B. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 168:633-640.
- 24 Allen SJ, Mckay G, Porter JF. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 280:322-333.

(上接第 1053 页)

- 21 Liu M(刘铭), Li XT(李秀婷), Pan LF(潘凌风), et al. Study on optimization extraction of soluble dietary fiber from mango peel by response surface methodology and its properties [J]. *China Food Addit* (中国食品添加剂), 2014, 1:81-87.
- 22 Chen PJ(陈培基), Li LH(李来好), Li LD(李刘冬), et al. Extraction of high active dietary fiber from *Eucheuma striatum* [J]. *Food Sci* (食品科学), 2007, 28:114-117.

- 23 Pan LH(潘利华), Xu XL(徐学玲), Luo JP(罗建平). Ultrasound-assisted extraction of insoluble dietary fiber from soybean and its physical properties [J]. *Transactions of the CSAE* (农业工程学报), 2011, 9:387-392.
- 24 Liu NN(刘静娜), Zhuang YH(庄远红), Huang ZN(黄志娜), et al. Comparison of the extraction and functional properties of dietary fiber between the peel and stem of sparagus [J]. *Food Sci Tech* (食品科技), 2014, 12:269-272.