

doi: 10.12052/gdutxb.210042

# 多孔黄豆对中性红染料及重金属的去除性能研究

黄金花<sup>1,2</sup>, 鲁圣国<sup>1,2</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006;  
2. 广东省智能材料和能量转化器件工程技术研究中心, 广东 广州 510000)

**摘要:** 在一定温度下对黄豆进行热处理使其呈现有序孔结构, 并运用静态吸附法和傅里叶变换红外(Fourier Transform Infrared, FTIR) 光谱研究其对中性红(Neutral Red, NR) 染料和重金属离子的去除性能。本文主要研究了溶液初始物质的量浓度对吸附效果的影响、溶液初始pH值对吸附效果的影响和吸附的动力学过程。实验表明: 在弱酸至弱碱性范围内, 样品对中性红的吸附效果较好, 并且在pH=7时最佳; 溶液初始物质的量浓度也是影响吸附量的一个重要因素; 在吸附过程中, 吸附剂和吸附质接触的最初20 min内去除率在80%以上。通过拟合发现黄豆对中性红染料的吸附行为更加符合准二级动力学模型。此材料成本低廉、方便易得、对人类友好, 同时吸附性能好, 是一种有应用前景的环境净化材料。

**关键词:** 黄豆; 中性红; 吸附性能; 吸附动力学

中图分类号: X52; X703

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2022)06-0107-07

## Porous Structure of Soybean and its Adsorption Characteristics on Neutral Red Dye and Heavy Metal Ions

Huang Jin-hua<sup>1,2</sup>, Lu Sheng-guo<sup>1,2</sup>

(1. School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Provincial Research Center on Smart Materials and Energy Conversion Devices and Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Soft Condensed Matter, Guangzhou 510000, China)

**Abstract:** Through mild heat treatment of soybeans at an elevated temperature, soybeans show an ordered porous structure, then the static adsorption method and FTIR analysis are used to study the adsorption of neutral red dyes and heavy metal ions. The research contents mainly include: the influence of initial concentration and the initial pH value on the adsorption, and the adsorption kinetic process. It is observed that in the range of acid to weak alkali, the removal rate to neutral red dye is better than other pH value range, and best when the pH is equal to 7. The initial concentration on the adsorption is also an important factor affecting the removal rate and adsorption capacity. At the same time, the removal rate of the adsorbent and the adsorbate in the first 20 minutes of contact is above 80% during the adsorption process. By fitting, the adsorption behavior is more consistent with the quasi-second-order kinetic model. Porous soybean is not only friendly to human beings, but also demonstrates the advantages of high adsorption capacity and low cost. Therefore, it will be a promising environmental cleaning material.

**Key words:** soybean; neutral red; adsorption characteristics; adsorption kinetics

染料被广泛地用于纺织工业、食品加工、造纸和塑料等行业<sup>[1-3]</sup>。现代的工业技术发展迅速,染料品种

越来越多,据统计,我国能够生产的品种达1 200多个,其中日常生产的品种就超过600个<sup>[4-5]</sup>。排放到自

收稿日期: 2021-03-10

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51872053, 51372042); 国家自然科学基金广东省联合基金资助项目(U1501246); 广东省自然科学基金资助重大基础研究培育项目(2015A030308004); 东莞市核心技术攻关前沿项目(2019622101006); 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心佛山仙湖实验室开放基金资助重点项目(XHT2020-011)

**作者简介:** 黄金花(1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物多孔材料性能

**通信作者:** 鲁圣国(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为电卡制冷器件、储能电容器以及微电子材料和元器件, E-mail: sglu@gdut.edu.cn

然环境中的染料废物很难被有效分解和吸收,这使污染的程度逐渐增加<sup>[6]</sup>,还可能影响水生生物的生长,甚至诱发基因突变或致癌,严重威胁人类的身体健康<sup>[7]</sup>。同时染料废水中往往含有微量铬、砷、铜等金属离子,它们也对环境以及人体有很大危害<sup>[8]</sup>。因此人们越来越关注染料引起的有机物以及重金属离子等无机物的污染。如今,工业上处理废水中染料及重金属的主要方法有物理法、化学法和生物法。物理法是目前运用最多的方法,该方法的开发性和效率较高。Ponnusamy等<sup>[9]</sup>用桉树活性炭来吸附孔雀石绿染料。目前用作吸附的吸附剂具有制备工艺繁杂、成本较高、难以获取等优点。因此,寻找更加便捷及廉价的处理染料废物的新材料是目前的重要研究方向之一。

黄豆作为生物材料优点突出,不但资源丰富,而且无污染、可再生。从3 000多年前至今,人们对它的认识多在食用、药用方面。据最近的研究,黄豆对心血管病人有保护作用,主要因为其成分中的膳食纤维进入人体后可降低体内的胆固醇比例<sup>[10-12]</sup>。由此可见黄豆在生物学上具有优良功效,但关于黄豆的结构及其作用却未见报道。本文采用场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)对加热处理的黄豆进行形貌表征,经研究发现其可作为生物吸附剂吸附废水中的难降解有机物和重金属离子,是一种具有优良性能的吸附剂。

偶氮染料中性红(Neutral Red, NR)的废水特点是水质复杂,色泽深且难处理<sup>[13]</sup>。本文将黄豆进行热风处理,制成吸附剂,研究外界因素对材料吸附中性红效果的影响。另外,还发现该样品对重金属离子也有吸附效果,本文利用扫描电子显微镜对其成分进行了能谱分析。

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

黄豆原料(山东济宁嘉祥农家)在120 °C下热处理5 h制备出所需的吸附剂,命名为S5-5。中性红吸附质为AR级,无需再纯化。使用高精度电子天平准确称量中性红染料粉末,并溶于去离子水,配成0.01 mol/L的中性红储备液;使用相同方法分别配置0.1 mol/L的硝酸镉( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铬( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ )、乙酸铅( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )储备液。在后续实验中使用的各种一定浓度的溶液均从储备液中稀释所得。本实验用分析纯级盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)来调节溶液的pH值。

## 1.2 吸附实验

### 1.2.1 对中性红染料的吸附实验

本实验均采用静态吸附法,在常温(22 °C)下,将准确称量定量的S5-5样品(无说明约1 g)倒入已知浓度的中性红溶液中,在振荡器中进行吸附实验,转速为100 r/min。为了研究pH值、溶液初始物质的量浓度以及吸附时间对吸附量的影响,设计了以下实验:(1)中性红溶液初始物质的量浓度为0.3 mmol/L,设置了不同的pH值,固定吸附时间,计算吸附效果;(2)溶液pH值调节为7,溶液初始物质的量浓度从0.05 mmol/L变化到0.75 mmol/L,固定吸附时间,计算吸附效果;(3)溶液pH值调节为7,分别在3种不同的初始物质的量浓度(0.1, 0.3, 0.5 mmol/L)下吸附,定时取样,计算吸附效果。对所有吸附后的溶液进行离心处理(5 min),转速为4 200 r/min,取上层清液,在529 nm处用紫外-可见光-近红外(UV-Vis-NIR)分光光度计检测剩余溶液中的中性红物质的量浓度。剩余固体烘干后进行红外分析。根据中性红溶液物质的量浓度及其吸光度之间的关系计算吸附后中性红的物质的量浓度。材料在吸附一定时间 $t$ 后,溶液中中性红的去除率 $R$ 以及吸附量 $q_t$ 用式(1)~(2)进行计算。

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)MV}{m} \quad (2)$$

式中: $c_0$ 为NR的初始物质的量浓度, $c_t$ 为吸附 $t$ 时间后剩余的NR的物质的量浓度, $M$ 为NR的摩尔质量, $V$ 为NR溶液体积; $m$ 为样品S5-5的质量。

### 1.2.2 对重金属离子的吸附实验

在一定条件下,配置不同浓度的金属离子溶液并加入吸附剂,分别在振荡器中进行吸附实验,转速100 r/min。吸附平衡后将样品烘干在扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)下对样品内部进行能谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄豆结构

图1(a)~(d)分别为热处理前以及110 °C、120 °C、130 °C处理5 h后的微观结构图。由图1可以看到,处理前的黄豆内部存在一些浅坑,孔结构不明显,热处理后出现了明显的孔结构,并且在这3个温度中,120 °C处理过的样品(S5-5)的孔结构及尺寸最为均匀且密集,孔状为蜂窝状。经过运用软件ImageJ对样品S5-5的孔进行统计,得到S5-5样品的孔径约为 $(0.42 \pm 0.08) \mu\text{m}$ 。后续将以样品S5-5为吸附剂进行吸附实验。

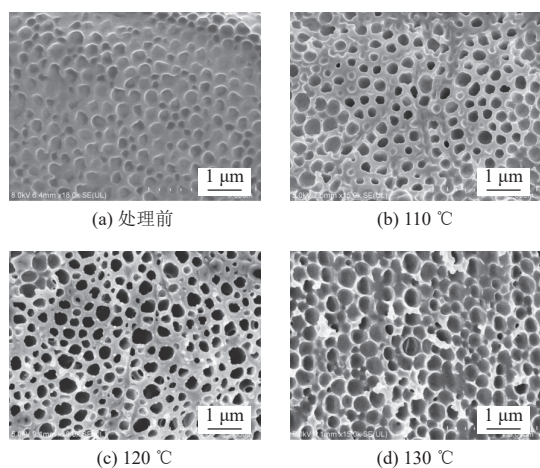


图1 热处理前后黄豆内部结构图

Fig.1 Internal structural images of soybeans before and after heat treatment

## 2.2 中性红溶液的吸光曲线

图2(a)为运用UV-Vis-NIR分光光度计测得的已知浓度的NR溶液的吸光光谱,实验得到的溶液最大吸收峰在529 nm附近。

根据朗伯-比尔定律

$$A = \varepsilon lc \quad (3)$$

式中: $A$ 为溶液吸光度; $\varepsilon$ 为摩尔消光系数,由溶剂、溶质以及吸收池厚度决定; $l$ 为液层厚度; $c$ 为测试溶液的物质的量浓度。本实验液层厚度为1 cm。

在吸收波长529 nm处,对中性红溶液物质的量浓度和此浓度对应的吸光度之间的关系进行拟合(见图2(b)),得到式(4),此时相关系数 $R^2$ 为0.999。

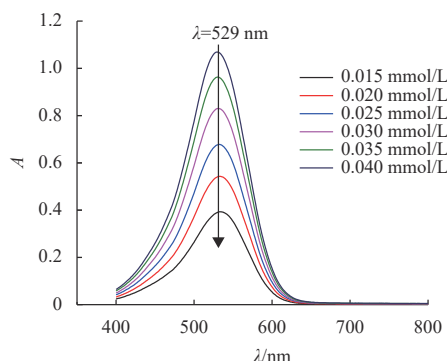
$$A = 27.230 3c - 0.002 43, R^2 = 0.999 \quad (4)$$

根据 $R^2=0.999$ 可以发现在实验的浓度范围内,中性红溶液的物质的量浓度与此浓度对应吸光度之间的线性关系良好,因此可用UV-Vis-NIR分光光度法测量并换算溶液的物质的量浓度。由上述条件可求得中性红水溶液在最大吸收峰处的摩尔消光系数约为 $2.72 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由此,可通过测量中性红溶液在529 nm处的吸光度,再由回归方程换算出此时的物质的量浓度,并运用式(1)~(2)计算对应的去除率和吸附量。

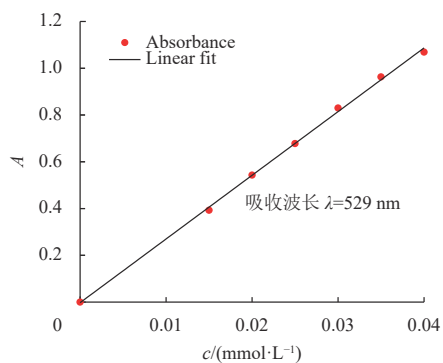
## 2.3 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)

图3为实验中吸附前及吸附10 min后溶液离心前的对比图。可以明显看到吸附10 min后溶液颜色变浅,样品S5-5对中性红染料的吸附效果明显。

图4为样品S5-5、S5-5+NR及中性红的FTIR图谱。对于样品S5-5,在 $3300 \text{ cm}^{-1}$ 附近有一处宽的峰,此为生物大分子的N-H峰叠加-OH伸缩振动产生的<sup>[14]</sup>, $1640 \text{ cm}^{-1}$ 左右的峰由蛋白质酰胺I带(C=O拉



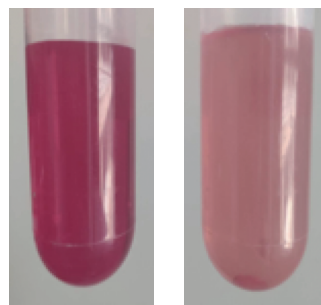
(a) 中性红的吸收光谱



(b) 拟合曲线

图2 中性红溶液吸收曲线

Fig.2 UV-Vis-NIR absorbance spectra of neutral red solution



(a) 吸附前

(b) 吸附后

图3 吸附前及吸附10 min后溶液对比图像

Fig.3 Comparison of solution's images before and 10 minutes after adsorption

伸)产生<sup>[15]</sup>;  $1540 \text{ cm}^{-1}$ 左右的峰由蛋白质酰胺II带(N-H键)产生<sup>[15]</sup>;  $1240 \text{ cm}^{-1}$ 左右的峰由蛋白质酰胺III带(C-O拉伸和C-H键)产生<sup>[16]</sup>;而在 $1070 \text{ cm}^{-1}$ 左右的峰主要为低聚糖等分子中C-O键的伸缩振动峰<sup>[14]</sup>。对于中性红,在 $1442 \text{ cm}^{-1}$ 处为-CH<sub>3</sub>的反对称变形振动峰;  $1334 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰则是Ar-N(芳香族-N)键的伸缩振动吸收峰;而 $1028 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰则是吩嗪环链上C-H伸缩振动峰<sup>[17-18]</sup>。对比3种样品的FTIR图可以发现,样品S5-5+NR相对样品S5-5,在 $3300 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现的峰发生了偏移,在 $1334 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $815 \text{ cm}^{-1}$ 处均出现了弱峰。除此之外各峰的位置没有再发生改变,只伴随着峰的弱化以及强化。这证明中性红只是被吸

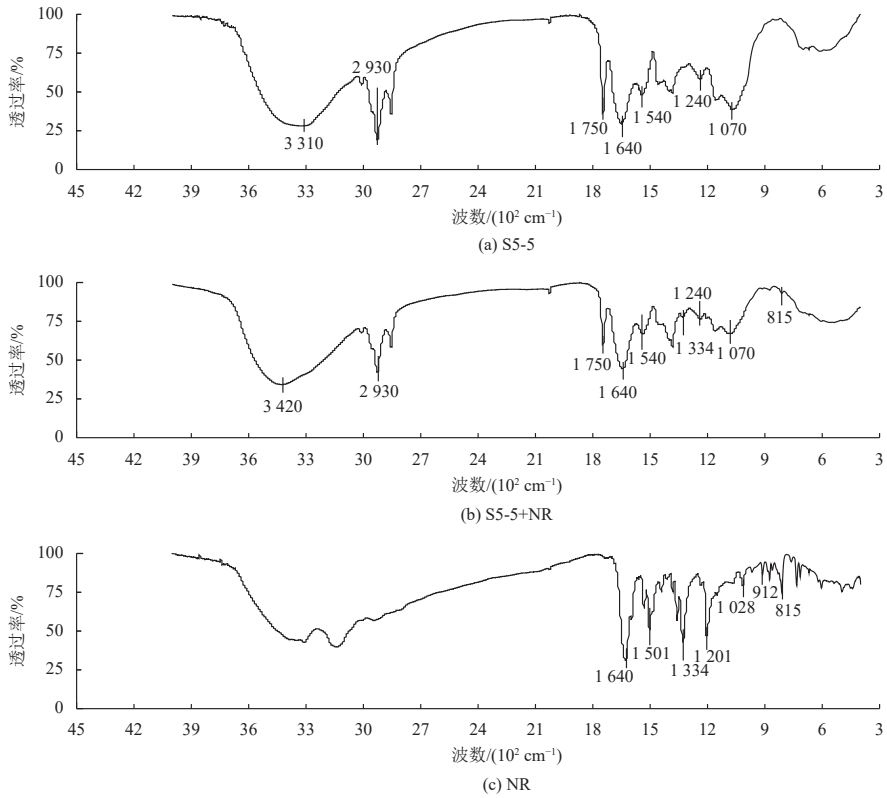


图4 样品S5-5、样品S5-5吸附中性红后以及中性红原始样品的FTIR图谱

Fig.4 FTIR spectra of pristine sample S5-5, sample S5-5 after adsorption of neutral red and the pristine neutral red

附剂吸附了,并没有伴随着新键的产生以及旧键的断裂。因此可以初步确定此吸附过程主要是物理吸附。

## 2.4 中性红的吸附效果

### 2.4.1 溶液初始pH值的影响

本文研究了不同初始pH值时的吸附效果(见图5)。由图5可知,在一定pH值范围内,去除率 $R$ 与吸附量 $q_t$ 随着pH值增加而增加。显然,pH值从1增至7时, $R$ 从(9.2%±0.2%)增至(92.70%±0.09%), $q_t$ 从(0.24±0.01) mg/g增至(2.422±0.002) mg/g,直到pH=8时才略微下降。而pH在3~8之间, $q_t$ 及 $R$ 几乎不变

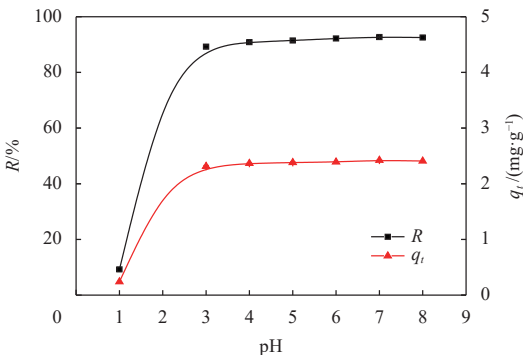


图5 样品S5-5在不同pH值下的吸附曲线( $c_0=0.3$  mmol/L)

Fig.5 Adsorption curve of sample S5-5 at different pH values ( $c_0=0.3$  mmol/L)

并且能够保持相对较高水平,这说明酸性至弱碱性条件更适合样品S5-5对中性红的吸附。李术英<sup>[19]</sup>曾研究发现核桃壳能够吸附中性红染料,但严重受pH值的影响,只有当pH≈4.5时去除效果才相对较好,此时去除率约为90%。相对而言,S5-5吸附性能优良,在较宽的pH值范围内均可保持,是一种理想的去除染料的吸附剂。

### 2.4.2 中性红溶液初始物质的量浓度的影响

在常温(22 °C)下研究样品S5-5对中性红的吸附量 $q_t$ 与去除率 $R$ 和中性红溶液初始物质的量浓度 $c_0$ 之间的关系(见图6)。图6(a)为 $q_t$ 随 $c_0$ 变化的曲线,可以看到 $q_t$ 随 $c_0$ 增加而增大。当 $c_0$ 到达0.75 mmol/L时, $q_t$ 约为6.06 mg/g,并且有持续增加的趋势。图6(b)显示,当 $c_0$ 为0.05 mmol/L~0.75 mmol/L时 $R$ 在85%以上;而 $c_0$ 为0.15 mmol/L以上时 $R$ 在90%以上;当 $c_0$ 为0.45 mmol/L时 $R$ 约为95.1%。因此,在一定的中性红初始物质的量浓度范围内,中性红染料能够提供驱动力用以克服自身在液体和固体之间的传质阻力,以此增强吸附能力。

### 2.4.3 吸附动力学研究

在常温下研究S5-5吸附中性红的动力学过程。结果如图7所示。图7(a)为S5-5对中性红的吸附量 $q_t$ 随吸附时间 $t$ 的变化曲线,图7(b)为S5-5对中性红的

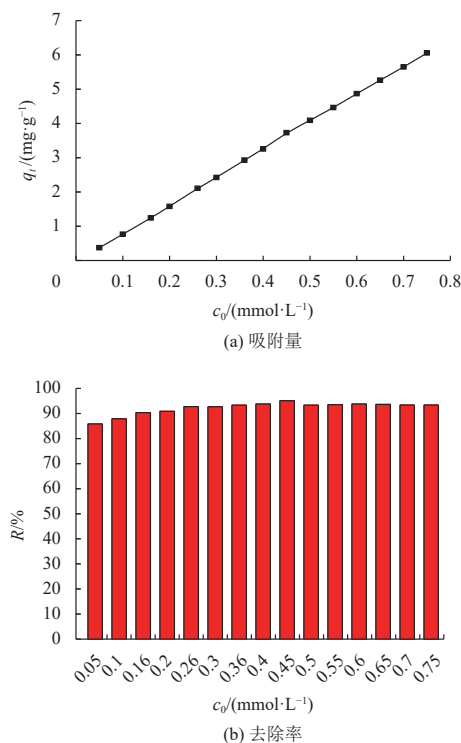


图6 样品S5-5吸附量和去除率随初始物质的量浓度的变化图

Fig.6 Absorption capacity and removal rate as a function of initial concentration

去除率 $R$ 随时间 $t$ 的变化曲线。结果显示,在这3种浓度下,吸附过程可分为3个阶段:第1阶段为前20 min,吸附速率最高,这是吸附的主要过程,吸附质快速扩散到吸附剂表面并被表层吸附。第2阶段,虽然 $q_t$ 和 $R$ 仍然在上升,但速度变慢,这是由于此时中性红分子已经扩散至吸附剂内部孔隙,此阶段作为吸附过程的内部扩散过程。第3阶段,吸附达到平衡, $q_t$ 和 $R$ 不再随 $t$ 的变化而变化。同时,对比3种浓度的吸附结果可知,吸附平衡时间与中性红初始物质的量浓度呈正相关,而在所研究的初始物质的量浓度下吸附平衡时间都较短。Jiang等<sup>[20]</sup>曾研究竹壳对中性红的吸附,相比之下,样品S5-5的吸附平衡时间更短,并且在平衡时 $R$ 值能保持90%以上,是一种良好的吸附剂。

本实验采用了准一级动力学模型和准二级动力学模型<sup>[21]</sup>探究吸附机理。准一级动力学模型常用式(5)表达,准二级动力学模型常用式(6)表达。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

式中: $q_e$ 为平衡吸附量; $q_t$ 为吸附了时间 $t$ 后的吸附量; $K_1$ 为一级动力学常数, $K_2$ 为二级动力学常数。

分别用式(5)和式(6)对所测得的实验数据进行线性拟合,准一级、准二级动力学参数分别如表1、表2所示。比较两表格可知,在3种中性红初始物质的量

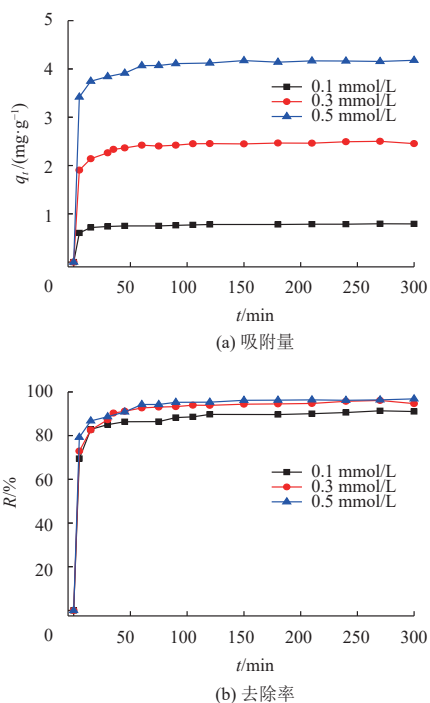


图7 样品S5-5在不同初始物质的量浓度下吸附量及去除率随接触时间的变化曲线

Fig.7 Absorption capacity and removal rate as a function of time for sample S5-5 with different initial concentrations

浓度下,由准二级动力学模型拟合的相关系数 $R^2(>0.999)$ 比由准一级动力学模型拟合的相关系数 $R^2(<0.93)$ 更接近1,并且由前者计算出的 $q_e$ 值明显比后者计算出的 $q_e$ 值与实验结果更加接近,因此用准二级动力学模型描述S5-5对中性红的吸附过程更为准确。

表1 准一级动力学线性拟合参数

Table 1 Linear fitting parameters of quasi-first-order kinetics

中性红物质的量浓度 $c/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	准一级动力学参数			实验值 $q_e$ $/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_1/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$	
0.1	0.767±0.006	0.30±0.02	0.800	0.78±0.08
0.3	2.410±0.02	0.30±0.03	0.927	2.47±0.02
0.5	4.070±0.04	0.36±0.04	0.826	4.16±0.01

表2 准二级动力学线性拟合参数

Table 2 Linear fitting parameters of quasi-second-order kinetics

中性红物质的量浓度 $c/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	准二级动力学参数			实验值 $q_e$ $/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$R^2$	
0.1	0.784±0.003	0.82±0.06	0.999	0.78±0.08
0.3	2.470±0.01	0.24±0.02	0.999	2.47±0.02
0.5	4.150±0.02	0.20±0.02	0.999	4.16±0.01

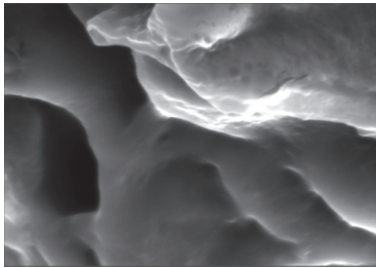
## 2.5 金属离子吸附效果探究

图8(a)为样品S5-5吸附 $\text{Pb}^{2+}$ (初始物质的量浓度约为1.5 mmol/L)后内部的SEM图,图8(b)为图8(a)区域的EDS分析图。表3为图8(b)分析的元素C、N、

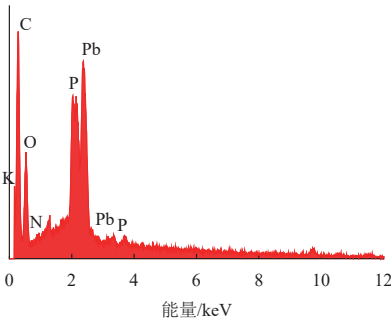
O、P、K、Pb对应的原子数目百分比和质量分数。因为K为黄豆中含量最高的矿物质成分<sup>[22]</sup>，在吸附之前，K元素的含量比Pb元素要高，由元素分析可知Pb<sup>2+</sup>的确进入了样品S5-5内部。为验证样品S5-5对元素Cd和Cr的吸附，用同样的方法分析了元素Cd和Cr，分析的元素除重金属元素外都相同。表4为S5-5对3种不同初始物质的量浓度的Pb、Cd和Cr离子吸附的质量分数及原子数目百分比。由表4可知，S5-5对Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>等重金属离子均有吸附，并且与其初

始物质的量浓度呈正相关。对比S5-5对Cd<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup>的吸附结果发现，S5-5对Pb<sup>2+</sup>的吸附效果最好，同时受离子初始物质的量浓度的影响也最大，在Pb<sup>2+</sup>的初始物质的量浓度为0.5 mmol/L时原子数目百分比只有1.5%，而物质的量浓度为1.5 mmol/L时已超过11%。

图9为样品S5-5及S5-5+Pb<sup>2+</sup>的FTIR图谱。在S5-5的基础上，S5-5+Pb<sup>2+</sup>在3 300 cm<sup>-1</sup>及1 070 cm<sup>-1</sup>附近的峰发生了偏移，并没有新峰的产生。因此S5-5含有的一NH<sub>2</sub>更加容易与Pb<sup>2+</sup>形成配位键。



(a) SEM 图



(b) EDS 分析图

图8 样品S5-5吸附Pb后内部的EDS分析

Fig.8 Internal EDS analysis after sample S5-5 adsorbed Pb

表3 能谱分析的各元素含量

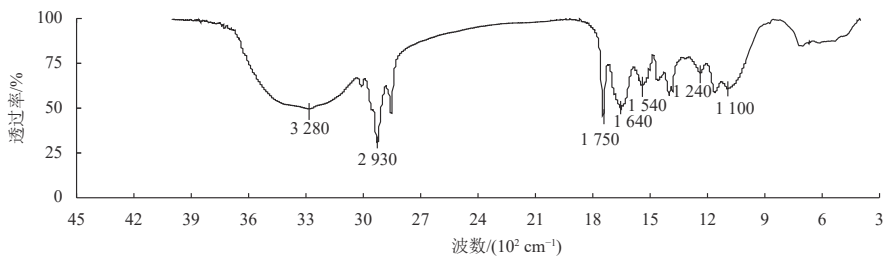
Table 3 The content of individual elements in EDS analysis

元素	原子数目百分比/%	质量分数/%
C	54.867	17.773
N	0.093	0.035
O	24.958	10.770
P	7.931	6.625
K	0.687	0.724
Pb	11.465	64.073

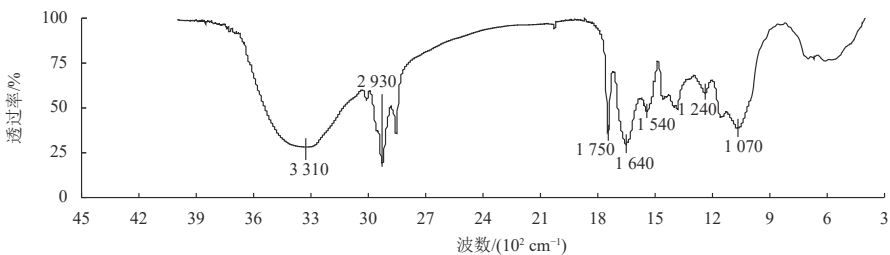
表4 样品S5-5对3种重金属离子吸附的能谱分析

Table 4 EDS analysis resultsof sample S5-5 on the adsorption of three heavy metallic ions

吸附离子	溶液物质的量浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )	原子数目百分比/%	质量分数/%
Cd <sup>2+</sup>	0.5	0.21	1.70
	1.0	0.69	5.27
	1.5	0.92	7.02
Cr <sup>3+</sup>	0.5	0.14	0.55
	1.0	0.22	0.84
	1.5	0.51	1.91
Pb <sup>2+</sup>	0.5	1.50	18.67
	1.0	5.38	45.43
	1.5	11.40	63.63



(a) 吸附后的样品 Pb<sup>2+</sup>



(b) 原始样品

图9 原始及吸附Pb<sup>2+</sup>后的样品S5-5 FTIR图谱

Fig.9 FTIR spectra of pristine sample S5-5 and sample S5-5 after adsorption of Pb<sup>2+</sup>

### 3 总结

把通过简单热处理的黄豆材料作为吸附剂对废水中中性红染料进行吸附,是一种快速、简单、经济的去除废水中中性红的方法。同时该吸附剂也能吸附重金属离子。本文研究了溶液初始pH值和染料初始物质的量浓度对吸附效果的影响,结果表明,溶液初始pH值是影响吸附中性红效果的主要因素,而该材料能在较宽的pH值范围内保持优良的吸附能力;在特定的条件下,初始物质的量浓度为0.45 mmol/L时去除率最高,并且中性红初始物质的量浓度是影响吸附效果的一个重要参数。此外在探究吸附性能随吸附时间的变化规律及吸附的动力学过程时发现,在吸附过程的前20 min吸附率较高,而最终建立平衡的时间与初始物质的量浓度有关;吸附过程符合准二级动力学模型。而由FTIR分析可知S5-5吸附中性红的过程主要表现为物理吸附。因此,S5-5作为吸附剂,在去除水体中的中性红染料方面具有高效、经济的优点,同时能够去除废水中的重金属离子,有较大的潜在应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 秦彬,谷晋川,殷萍,等.染料废水处理技术研究进展[J].*化工环保*,2021,41(1):9-18.  
QIN B, GU J C, YIN P, *et al.* Research progresses on dye wastewater treatment technology [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2021, 41(1): 9-18.
- [2] ABDI J, VOSSOUGH M, MAHMOODI N M, *et al.* Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326(54): 1145-1158.
- [3] PANGH, WANGW, YAN Z, *et al.* Porous  $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$  nanocubes as a rapid organic dyes adsorption material [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(25): 9614-9618.
- [4] 陈荣圻.再论染料工业如何由大做强[J].*染料与染色*, 2019, 56(1): 12-22.  
CHEN R Q. Re-exploration of the dyestuff industry development from big to strong [J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2019, 56(1): 12-22.
- [5] 陈荣圻.再论染料工业如何由大做强(待续)[J].*染整技术*, 2019, 41(4): 1-6.  
CHEN R Q. Further on how to push our large dye industries to grow stronger (to be continued) [J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 2019, 41(4): 1-6.
- [6] 黄文斌.生物质炭与活性炭吸附染料的行为研究[D].杭州:浙江工业大学,2015.
- [7] LIU X H, YANG Y L, SHI X X, *et al.* Fast photocatalytic degradation of methylene blue dye using a low-power diode laser [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283(31): 267-275.
- [8] RAJASIMMAN M, BABU S V, RAJAMOHAN N. Bio-degradation of textile dyeing industry wastewater using

- modified anaerobic sequential batch reactor—start-up, parameter optimization and performance analysis [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 72(27): 171-181.
- [9] PONNUSAMY S K, SUNITA V J, SUBBURAJ S. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: kinetic and isotherm modelling [J]. *Bioresour Technol*, 2018, 250(97): 716-722.
  - [10] ANDERSON J W, JOHNSTONE B M, COOK-NEWELL M E. Meta-analysis of the effects of soybean protein intake on serum lipids [J]. *The New England Journal of Medicine*, 1995, 333(5): 276-282.
  - [11] ANDERSON J W, SMITH B M, WASHNOCK C S. Cardiovascular and renal benefits of dry bean and soybean intake [J]. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1999, 70(3): 464-474.
  - [12] KUSHI L H, MEYER K M, JACOBS D R. Cereals, legumes, and chronic disease risk reduction: evidence from epidemiologic studies [J]. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 1999, 70(3): 451-458.
  - [13] 刘泽玲.磁性氧化石墨烯复合材料的制备及其吸附染料的性能研究[D].天津:天津工业大学,2017.
  - [14] 洪庆红,李丹婷,郝朝运.应用FTIR直接测定法鉴定大豆的品种[J].*光谱学与光谱分析*, 2005, 25(8): 1246-1249.  
HONG Q H, LI D T, HAO Z Y. Identification of soybean varieties by direct determination of FTIR spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(8): 1246-1249.
  - [15] CARBONARO M, MASELLI P, DORE P, *et al.* Application of Fourier transform infrared spectroscopy to legume seed flour analysis [J]. *Food Chemistry*, 2008, 108(1): 361-368.
  - [16] YANG H, IRUDAYARAJ J, PARADKAR M M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2005, 93(1): 25-32.
  - [17] 曾红杰,余静,王盈盈.磁性吸附剂MZFS吸附偶氮染料中性红的性能及机理[J].*中国环境科学*, 2019, 39(9): 3814-3823.  
ZENG H J, YU J, WANG Y Y. The performance and mechanism of adsorption azo dye neutral red from aqueous solution using magnetic adsorbent MZFS [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(9): 3814-3823.
  - [18] 陈梦瑶.吸附-絮凝联用处理两种阳离子染料废水的研究[D].武汉:武汉工程大学,2017.
  - [19] 李术英.核桃壳对中性红染料吸附性能的研究[J].*安徽农学通报*, 2017, 23(17): 82-84.  
LI S Y. Study on Adsorption performance of the walnuts shell for the neutral red dyes [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2017, 23(17): 82-84.
  - [20] JIANG X L, JIANG Y H, CAI C G. Study of adsorption process and performance of neutral red dye wastewater by bamboo shoot hulls [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 295(1): 1647-1653.
  - [21] BULUT Y, AYDM H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells [J]. *Desalination*, 2006, 194(1): 259-267.
  - [22] 刘克顺.大豆化学加工工艺与应用[M].哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,2005.