

Ag-Cu₂O-沸石复合材料的制备及其光催化处理甲基橙废水的研究

朱文德, 陈志东, 张静超, 赵海舰, 尤仁金, 刘田田, 赵贤广*
(南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210000)

摘要:以硫酸铜为铜源、沸石为载体、亚硫酸钠为还原剂,利用液相还原法制备 Cu₂O-沸石催化剂,利用 Ag 对其表面进行改性制得 Ag-Cu₂O-沸石光催化剂。通过 XRD、BET 对其进行结构表征,并进行单因素实验得到 Ag-Cu₂O-沸石处理甲基橙废水的最佳条件。结果表明,Ag-Cu₂O-沸石光催化剂相比纯 Cu₂O 光催化效果更佳;当甲基橙溶液初始质量浓度为 30 mg/L、pH=7、Ag-Cu₂O-沸石质量浓度为 0.5 g/L 时,反应 90 min 后对甲基橙和 COD 去除率分别达 87.14% 和 73.84%。Ag-Cu₂O-沸石复合材料在重复使用 5 次后,对甲基橙和 COD 的去除率分别达 74.69% 和 61.44%。

关键词: Ag-Cu₂O-沸石; 甲基橙; 光催化; COD 降解

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)02-0209-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.040

Preparation of Ag-Cu₂O-zeolite composite and its application in photocatalytic treatment of methyl orange wastewater

ZHU Wen-de, CHEN Zhi-dong, ZHANG Jing-chao, ZHAO Hai-jian, YOU Ren-jin,
LIU Tian-tian, ZHAO Xian-guang*

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China)

Abstract: Cu₂O-zeolite catalyst is prepared via liquid-phase reduction method with copper sulfate as copper source, zeolite as carrier and sodium sulfite as reducing agent. Ag-Cu₂O-zeolite photocatalyst is prepared by using Ag to modify the surface of Cu₂O-zeolite. The structure of Ag-Cu₂O-zeolite photocatalyst is characterized by XRD and BET, and a single factor experiment is carried out to obtain the optimal conditions for the treatment of methyl orange wastewater by Ag-Cu₂O-zeolite. Results show that Ag-Cu₂O-zeolite has better photocatalytic effect than pure Cu₂O. The removal rates of methyl orange concentration and COD reach 87.14% and 73.84% respectively after 90 min of reaction when the initial concentration of methyl orange solution is 30 mg·L⁻¹, pH = 7, and the dosage of Ag-Cu₂O-zeolite is 0.5 g·L⁻¹. The removal rates of methyl orange and COD by Ag-Cu₂O-zeolite can still reach 74.69% and 61.44% respectively after 5 times of reuse.

Key words: Ag-Cu₂O-zeolite; methyl orange; photocatalysis; degradation of COD

甲基橙(MO)是一种应用广泛的偶氮染料,其废水具有色度深、COD 指标高、可生化性能差等特点。近年来,该类废水常用的处理方法有吸附法、膜分离法、臭氧氧化法、光催化氧化法等^[1-2]。光催化法可以通过光照和光催化材料高效、快速地将废水中的有机污染物降解为 CO₂、H₂O 和小分子化合物,因此,光催化法受到研究者的青睐。

氧化亚铜(Cu₂O)是一种 p 型半导体光催化剂,带隙宽度较窄,在可见光(400~760 nm)下可以光催化分解水制氢和降解有机污染物^[3-4]。Cu₂O 价格低廉、易于制得,可以通过控制形貌、粒径来调节其带隙^[5]。由于单一的 Cu₂O 在反应过程中存在光腐蚀、光催化性能偏低等缺点,其应用受到了一定限

制^[6-7]。为改善 Cu₂O 的光催化活性,可在半导体表面沉积贵金属单质,接触面上形成的肖特基势垒(Schottky barrier)能捕获光生电子,空穴则留在半导体上,有效阻止了光生电子与空穴的结合,提高光催化活性^[8]。也可以通过与其他半导体结合形成异质结或与载体间的相互作用来提高 Cu₂O 光催化活性和稳定性^[9]。王雅楠^[10]用凝胶-溶胶法制备了纳米氧化亚铜,与多壁碳纳米管复合制备了 Nano-Cu₂O/MWCNTs 复合微球,以高压汞灯为光源,并考察了 Nano-Cu₂O/MWCNTs、A-Cu₂O 和氧化亚铜(B-Cu₂O)光催化降解刚果红染料废水的效果,结果表明,在相同条件下,Nano-Cu₂O/MWCNTs 光催化降解刚果红的效果优于 A-Cu₂O 和 B-Cu₂O。

收稿日期:2020-03-18;修回日期:2020-12-09

作者简介:朱文德(1994-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制,617931528@qq.com;赵贤广(1968-),男,博士,教授,研究方向为工业污染控制新技术研发及工程应用,通讯联系人,zxg174@163.com。

目前研究采用的载体主要有碳纳米管、陶粒、漂珠和海泡石等,负载的贵金属主要有 Cu、Ag 和 Au 等^[11-12]。笔者以沸石为载体,利用液相还原法制备 Cu₂O-沸石催化剂,再通过负载 Ag 单质于 Cu₂O-沸石催化剂表面得到 Ag-Cu₂O-沸石复合材料。并利用 XRD、BET 对催化剂进行结构表征,探讨复合催化剂在不同条件下对甲基橙废水的光催化效果,为处理实际染料废水提供新的研究思路和方法。

1 材料与方法

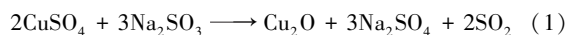
1.1 试剂

甲基橙(MO)、五水合硫酸铜、人造沸石、无水亚硫酸钠、无水乙酸钠、冰乙酸、无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(K30)(PVP)、硝酸银、氨水、甲醛、硫酸、氢氧化钠,以上试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

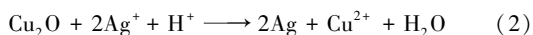
1.2 材料的制备

沸石的预处理:将 30 g 人造沸石与 1 mol/L 的 NaCl 溶液混合,在常温及 pH 中性条件下超声 45 min,再用实验室纯水洗涤数次,过滤且烘干,妥当保存备用。

Cu₂O-沸石复合材料的制备^[13]:取 0.02 mol 硫酸铜溶于 190 mL 纯水中,加入 0.25 g 预处理过的沸石,在 85℃ 条件下磁力搅拌 30 min,得到混合液;称取 3.024 g 无水亚硫酸钠,溶于 190 mL 纯水中并升温至 85℃,加入一定量浓度为 2 mol/L 的乙酸钠缓冲液于亚硫酸钠溶液中,采用冰乙酸调节溶液 pH 至 7,充分搅拌后倒入上述混合液,再于 85℃ 反应 30 min 后停止搅拌,保温 2 h,得到砖红色沉淀,过滤,用纯水洗涤数次,经真空干燥保存备用。以相同的方法,不加沸石,制备 Cu₂O。其反应式为:



Ag-Cu₂O-沸石复合材料的制备:取 0.4 g CTAB 和一定量的 PVP 溶于 100 mL 纯水中,加入 1.5 g Cu₂O-沸石保持磁力搅拌均匀,然后滴加入一定量浓度为 0.1 mmol/L 的硝酸银,完成滴加后搅拌反应 10 min,再加入数滴质量分数为 1% 的碱性甲醛溶液搅拌反应 20 min。过滤,用大量纯水反复洗去表面活性剂 CTAB,真空干燥备用。其主要反应式为:



1.3 实验方法

取一定量的光催化剂加入到 500 mL 一定浓度的甲基橙废水中,采用稀 H₂SO₄ 和稀 NaOH 调节甲

基橙废水的初始 pH,在距液面上方 20 cm 处采用 50 W 钨灯作为光源,混合搅拌 90 min,定时取样,样品可在分光光度计 464 nm 处测得最大吸收峰的吸光度值,利用标准曲线法求出对应甲基橙浓度,线性拟合得到标准曲线方程: $y = 0.0666x + 0.004$,相关系数 $R^2 = 0.9998$ 。采用重铬酸钾法测定甲基橙废水 COD 值,根据甲基橙和 COD 降解率来衡量甲基橙废水的光催化降解效果。甲基橙降解率(η_1)和 COD 降解率(η_2)的计算式分别为:

$$\eta_1 = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta_2 = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (4)$$

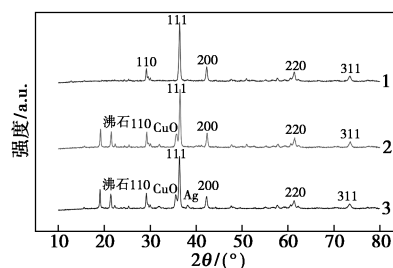
式中: A_0 、 A_t 分别为甲基橙的初始质量浓度和反应一段时间后的质量浓度,mg/L; C_0 、 C_t 分别为 COD 的初始质量浓度和反应一段时间后的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 Ag-Cu₂O-沸石的表征

2.1.1 XRD 分析

Cu₂O、Cu₂O-沸石、Ag-Cu₂O-沸石的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—Cu₂O; 2—Cu₂O-沸石; 3—Ag-Cu₂O-沸石

图 1 Cu₂O、Cu₂O-沸石、Ag-Cu₂O-沸石的 X-射线衍射谱图

由图 1 中可以看出,3 种材料均在 2θ 为 29.55°、36.42°、42.29°、61.34°、73.52° 出现明显的 Cu₂O 特征衍射峰,与标准谱库中 Cu₂O 的立方晶体谱图(JCPDS 05-0667)相一致,分别对应于 110、111、200、220、311 晶面,说明得到的 Cu₂O 相对较纯。Cu₂O-沸石、Ag-Cu₂O-沸石在 19° 和 21.42° 出现与沸石相对应的衍射峰,说明 Cu₂O 与沸石结合并没有改变其原有的晶体结构。Ag-Cu₂O-沸石在 38.2° 出现较弱的 111 晶面衍射峰,与谱图 Ag(JCPDS 87-0720)相一致,说明单质 Ag 成功负载在催化剂上。

2.1.2 BET 比表面积分析

不同材料的孔结构参数如表 1 所示。

表1 不同材料的孔结构参数

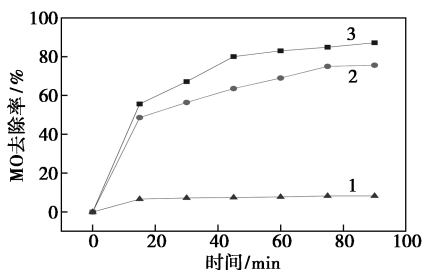
样品	BET比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均吸附 孔径/nm
沸石	31.897	0.0351	4.229
Cu ₂ O	22.089	0.0594	9.189
Cu ₂ O-沸石	24.967	0.0548	8.482
Ag-Cu ₂ O-沸石	19.580	0.0543	9.637

由表1可以看出,制备的Ag-Cu₂O-沸石的比表面积和孔体积均小于Cu₂O、Cu₂O-沸石。Ag⁺能与催化剂中Cu₂O反应,从而破坏其原有晶体结构,导致其比表面积减少,生成的Ag颗粒部分会占据Cu₂O-沸石催化剂内部孔道从而使孔体积下降。

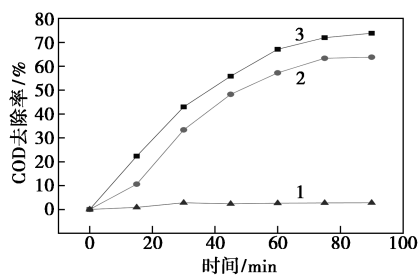
2.2 Ag-Cu₂O-沸石的光催化性能研究

2.2.1 对比实验

分别加入0.25 g预处理后的沸石、Cu₂O、Ag-Cu₂O-沸石复合材料于500 mL质量浓度为30 mg/L的甲基橙溶液,在初始溶液pH为7、室温为20℃、50 W钨灯照射下搅拌90 min,考察不同材料对于甲基橙和COD的降解效果,结果如图2所示。



(a) 对甲基橙的去除率的影响



(b) 对COD去除率的影响

1—预处理后的沸石;2—Cu₂O;3—Ag-Cu₂O-沸石

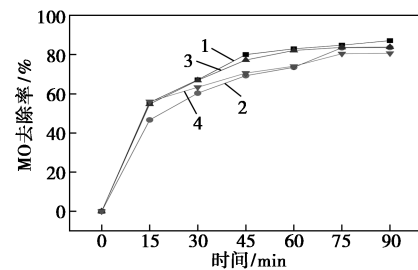
图2 不同材料对光催化的影响

由图2中可以看出,沸石、Cu₂O、Ag-Cu₂O-沸石复合材料对甲基橙有不同程度的降解。沸石的多孔结构对甲基橙有一定的物理吸附作用,对甲基橙和COD的去除率分别为8.26%和2.79%。Cu₂O在光照条件下产生光生电子和空穴,通过光生电子和空穴作用生成·OH自由基降解有机污染物,对甲基

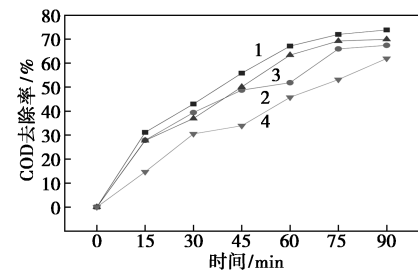
橙和COD的去除率分别为75.58%和63.80%。Ag-Cu₂O-沸石复合材料对甲基橙和COD的去除率分别为87.14%和72.84%,相比纯Cu₂O提高了11.56%和10.03%,说明Cu₂O通过与沸石结合、银负载得到的Ag-Cu₂O-沸石复合材料有更好的光催化效果。

2.2.2 初始甲基橙质量浓度对光催化效果的影响

分别配置500 mL质量浓度分别为30、40、60、80 mg/L的甲基橙(MO)溶液,分别加入0.25 g的Ag-Cu₂O-沸石复合材料,在初始pH为7、室温20℃、钨灯照射条件下,考察初始甲基橙溶液质量浓度对光催化的影响,结果如图3所示。



(a) 对甲基橙去除率的影响



(b) 对COD去除率的影响

1—30 mg/L;2—40 mg/L;3—60 mg/L;4—80 mg/L

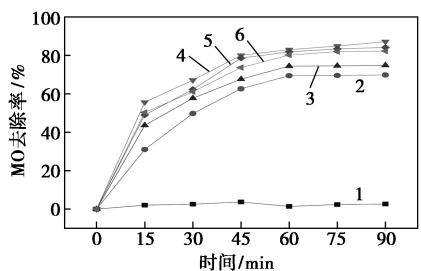
图3 初始质量浓度对光催化的影响

由图3可知,光催化效果在甲基橙初始质量浓度为30 mg/L时最高,甲基橙和COD降解率分别为87.14%和73.84%;而当甲基橙初始质量浓度为80 mg/L时,光催化效率最低,甲基橙和COD的降解率仅分别为80.67%和61.93%。分析其原因:一方面是甲基橙溶液质量浓度过高,甲基橙分子大量吸附于催化剂表面,催化剂表面则缺少电子-空穴对来产生·OH自由基,从而光催化效率下降^[14];另一方面,甲基橙质量浓度过高也会使光的透射性下降,光的利用率下降也会导致甲基橙和COD的降解率降低。综上所述,初始甲基橙质量浓度为30 mg/L为最佳处理浓度。

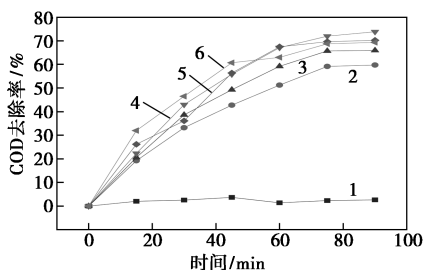
2.2.3 催化剂质量对光催化效果的影响

分别取0.05、0.15、0.25、0.35、0.5 g的Ag-

Cu_2O -沸石复合材料于 500 mL 质量浓度 30 mg/L 的甲基橙溶液,在初始 pH 为 7、室温为 20℃ 的条件下反应 90 min,每隔 15 min 取 1 次样测定溶液甲基橙质量浓度和 COD 值,在钨灯照射下考察不同 Ag- Cu_2O -沸石催化剂质量对甲基橙溶液的浓度和 COD 降解的影响,结果如图 4 所示。



(a) 对甲基橙去除率的影响



(b) 对 COD 去除率的影响

1—0 g; 2—0.1 g; 3—0.15 g; 4—0.25 g; 5—0.35 g; 6—0.5 g

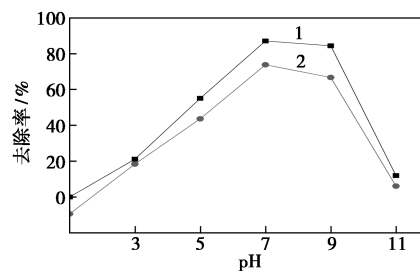
图 4 催化剂质量对光催化效果的影响

由图 4 可知,在仅有光照而没有光催化剂的条件下,甲基橙溶液的质量浓度和 COD 几乎没有变化,说明甲基橙溶液具有较强的光稳定性。当催化剂质量在 0.25 g 以下,甲基橙和 COD 的降解率随催化剂质量的增加而增大。这是因为当甲基橙质量浓度和光源等条件一定时,催化剂质量少而提供的总活性位点少,光源照射产生的光子不能充分利用,导致光催化效率降低。当催化剂质量高于 0.25 g 时,二者降解率均随催化剂质量的增大而减少,过量催化剂的加入会使混合液浊度过高,引起光的散射加重且透光性差,光效下降,因而光催化效率降低。当催化剂质量为 0.25 g 时,光照产生的光子能充分与催化剂表面活性位点反应,以产生足够的·OH 自由基降解有机污染物,所以甲基橙和 COD 的降解率均在 90 min 后达到最大,分别为 87.14% 和 73.84%。因此,催化剂的最佳投加质量为 0.25 g。

2.2.4 初始溶液 pH 对光催化效果的影响

pH 会影响甲基橙的分子结构,在酸性条件下,甲基橙为醌式结构,以分子态存在;在中性条件下为偶氮式结构,以离子态存在。其次,复合材料表面离

子竞争吸附作用会根据 pH 的变化而变化,因此 pH 也是需要考虑的重要因素之一。配置 500 mL 质量浓度为 30 mg/L 甲基橙,加入 0.25 g 的 Ag- Cu_2O -沸石复合材料,室温 20℃ 条件下分别用稀 H_2SO_4 和稀 NaOH 溶液调节初始 pH 为 1、3、5、7、9、11,在钨灯照射下考察溶液初始 pH 对光催化效果的影响,用 ICP-5000 电感耦合等离子体发射光谱测定溶液中 Cu^{2+} 质量浓度,考察其 Cu^{2+} 浸出质量浓度,结果如图 5 所示。



1—COD 去除率; 2—甲基橙去除率

图 5 pH 对光催化效果的影响

从图 5 中可以看出,Ag- Cu_2O -沸石复合材料在 pH 为 7 和 9 时均表现出良好的光催化性能和稳定性,甲基橙的去除率分别为 87.14% 和 84.43%,COD 的去除率分别为 73.84% 和 66.76%, Cu^{2+} 浸出质量浓度为 0.009 mg/L 和 0.002 mg/L;在 pH 为 1、3、5、11 时的光催化效果差, Cu^{2+} 浸出质量浓度分别为 152.865、109.768、15.899 mg/L 和 0.017 mg/L。当 pH 为 1 时,混合液呈红色,在搅拌 30 min 后颜色变澄清透明,砖红色的催化剂因为酸的反应变为白色的沸石载体,所以 pH 为 1 时的甲基橙去除率在图 4 中不作考虑。从 Cu^{2+} 浸出质量浓度可以看出,Ag- Cu_2O -沸石复合材料不能稳定存在于酸性溶液中,导致光催化性能较差。而在 pH 为 11 时,大量的 OH^- 会与甲基橙在复合材料表面形成竞争吸附,不利于·OH 自由基的产生;与此同时,在碱性条件下光催化产生的 CO_2 易转化成 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- ,会抑制·OH 自由基产生,导致甲基橙降解效果较差。因此,取 pH=7 为最佳条件。

2.2.5 重复利用实验

在相同条件下再重复进行 4 次光催化实验,通过甲基橙和 COD 的去除率考察 Ag- Cu_2O -沸石复合材料的重复利用性能,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,催化剂在第 2 次和第 3 次均表现出较好的光催化性能,分别对甲基橙的去除率为 85.86% 和 84.23%,COD 的去除率为 72.12% 和

83.45%;而在第4次和第5次的光催化性能有一定下降,分别对甲基橙的去除率为77.56%和74.69%,COD的去除率为64.51%和61.44%。在洗涤和干燥等操作过程中会造成不可避免的损失;其次,复合材料中Cu₂O存在光腐蚀会影响光催化效果。总体来说,制备的Ag-Cu₂O-沸石复合材料在多次使用后仍有较好的催化效果。

表2 重复利用次数对光催化效果的影响

次数	1	2	3	4	5
甲基橙去除率/%	87.14	85.86	84.23	77.56	74.69
COD去除率/%	73.84	72.12	68.45	64.51	61.44

3 结论

(1)制备所得的催化剂经过XRD和BET表征发现,复合材料中的Cu₂O纯度较高,经过与沸石结合、Ag负载成功制得了Ag-Cu₂O-沸石复合光催化材料。

(2)Ag-Cu₂O-沸石复合材料比纯相Cu₂O对甲基橙和COD的降解率提高了11.56%和10.03%,光催化效果明显提高。

(3)制备的Ag-Cu₂O-沸石在可见光下对甲基橙和COD降解评价其光催化性能。结果表明,当甲基橙溶液始质量浓度为30 mg/L、pH=7、投加Ag-Cu₂O-沸石量为0.5 g/L时,反应90 min后对甲基橙和COD去除率最高,达到87.14%和73.84%。

(4)Ag-Cu₂O-沸石复合材料在重复使用5次后,仍具一定催化效果,此时甲基橙和COD的去除率为74.69%和61.44%。

参考文献

[1] Shi J, Zhang B, Liang S, *et al.* Simultaneous decolorization and de-

(上接第208页)

- [18] Dharani M, Balasubramanian S. Synthesis, characterization and application of acryloyl chitosan anchored copolymer towards algae flocculation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152: 459-467.
- [19] Li X, Zheng H L, Gao B Y, *et al.* UV-initiated template copolymerization of AM and MAPTAC: Microblock structure, copolymerization mechanism, and flocculation performance [J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 71-81.
- [20] Liao Y, Zheng H L, Qian L, *et al.* UV-Initiated polymerization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide modified by a surface-active monomer: A comparative study of synthesis, characterization, and sludge dewatering performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(27): 11193-11203.
- [21] Ali P, Fakoorpoor S M, Hosseini S H. Novel cationic-modified salep as an efficient flocculating agent for settling of cement slurries [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(2): 506-511.

salination of dye wastewater through electrochemical process [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(4): 1-10.

- [2] Senthil Kumar P, Varjani S J, Suganya S. Treatment of dye wastewater using an ultrasonic aided nanoparticle stacked activated carbon: Kinetic and isotherm modelling [J]. *Biorecourse Technology*, 2018, 250: 716-722.
- [3] Lin Ya-hsuan, Chen Jui-yuan, Chen Fu-chun, *et al.* In situ analysis of growth behaviors of Cu₂O nanocubes in liquid cell TEM [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(15): 9665-9672.
- [4] Chu C Y, Huang H Y. Facet-dependent photocatalytic properties of Cu₂O crystals probed by electron, hole and radical scavengers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15116-15123.
- [5] Si Y, Yang H M, Wu H Y, *et al.* Tuning the near-gap electronic structure of Cu₂O by anion-cation co-doping for enhanced solar energy conversion [J]. *Modern Physics Letters B*, 2017, 31(1): 1650429-1650445.
- [6] Toe Cui Ying, Zheng Zhaoke, Wu Hao, *et al.* Photocorrosion of cuprous oxide in hydrogen production: Rationalising self-oxidation or self-reduction [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2018, 57(41): 13613-13617.
- [7] He Z, Xia Y, Tang B, *et al.* Fabrication and photocatalytic property of magnetic NiFe₂O₄/Cu₂O composites [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(9): 095501-095514.
- [8] 蒋登辉, 张跃钢, 李鑫恒. CuO和Au纳米结构协同增强Cu₂O立方体光催化活性和稳定性 [J]. *催化学报*, 2019, 40(1): 105-113.
- [9] 龙丹, 周俊伶, 时洪民, 等. 氧化亚铜光催化剂性能提升及增强机制的研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2756-2767.
- [10] 王雅楠, 鲁赞, 李国萍, 等. Nano-Cu₂O/MWCNTs复合微球光催化降解刚果红 [J]. *应用化工*, 2018, 47(5): 974-977.
- [11] Sun B, Li H, Li X, *et al.* Degradation of organic dyes over fenton-like Cu₂O-Cu/C catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(42): 14011-14021.
- [12] Hu Z, Mi Y, Ji Y, *et al.* Multiplasmon modes for enhancing the photocatalytic activity of Au/Ag/Cu₂O core-shell nanorods [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 16445-16454.
- [13] 王胜广. 氧化亚铜制备及其工艺优化研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [14] 柴晴雯, 吕艳, 张周, 等. Cu₂O-ZnO复合光催化剂对难生物降解有机物的光降解 [J]. *中国环境科学*, 2019, (7): 2822-2830. ■
- [22] Yang Z L, Gao B Y, Li C X, *et al.* Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide [J]. *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)*, 2010, 161(1/2): 27-33.
- [23] Chen L, Sun Y J, Sun W Q, *et al.* Efficient cationic flocculant MHCS-g-P(AM-DAC) synthesized by UV-induced polymerization for algae removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 10-19.
- [24] Guibal E, Vooren M V, Dempsey B A, *et al.* A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants [J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41(11): 2487-2514.
- [25] Yang Z, Yang H, Jiang Z W, *et al.* Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254/255: 36-45. ■