

# 氯碱固废资源化利用处理染料废水应用研究

杨宗政<sup>1</sup>, 盖恩雪<sup>1</sup>, 王蓓<sup>2</sup>, 赵文杰<sup>1</sup>, 苗硕恒<sup>1</sup>, 张洪瑞<sup>1</sup>, 武莉娅<sup>1\*</sup>

(1. 天津科技大学, 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室, 天津 300457;

2. 天津渤化化工发展有限公司研发中心, 天津 300280)

**摘要:**以氯碱工业废料中盐泥和芒硝为原料,通过常压酸化法,在98℃、钙镁离子摩尔比为1:1、pH为1条件下,反应4 h,成功制备出绿色功能材料半水硫酸钙晶须(CSHW)。探究了CSHW对阴离子染料刚果红(CR)的吸附性能。试验表明,当模拟染料废水CR初始浓度为100 mg/L、pH为7,吸附剂投加量为4 g/L、吸附时间为120 min时,CR去除率可达94.82%。CSHW对CR的吸附行为更符合Langmuir吸附模型和准二级动力学模型,吸附行为以单层吸附为主,吸附过程为自发吸热过程。CSHW对CR优异的吸附性能归因于氢键和静电吸附作用。本研究为工业固废资源化利用及染料废水治理提供了技术参考。

**关键词:**工业废料资源化;半水硫酸钙晶须;吸附;刚果红;机制

**中图分类号:**X781.2;X52

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2026)01-0159-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.027

## Resource utilization of chlor-alkali solid waste and its adsorption performance on Congo red

YANG Zong-zheng<sup>1</sup>, GAI En-xue<sup>1</sup>, WANG Bei<sup>2</sup>, ZHAO Wen-jie<sup>1</sup>, MIAO Shuo-heng<sup>1</sup>,

ZHANG Hong-rui<sup>1</sup>, WU Li-ya<sup>1\*</sup>

(1. Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Engineering and Resource Eco-utilization, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Research and development center, Tianjin Bohua Chemical Development Co., Ltd., Tianjin 300280, China)

**Abstract:** Calcium sulfate hemihydrate whiskers (CSHW), a green functional material, was successfully synthesized through atmospheric acidification method utilizing chlor-alkali brine sludge and Glauber's salt as raw materials. The preparation conditions were at 98°C, calcium and magnesium ion molar ratio of 1:1, pH = 1, and the reaction was 4 h. When the simulated dye wastewater with an initial CR concentration of 100 mg/L and a pH of 7 was treated using an adsorbent dosage of 4 g/L, the CR removal rate reached 94.82% after 120 minutes pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm adsorption model. The adsorption process was predominantly governed by monolayer adsorption, exhibiting spontaneous and endothermic characteristics. The adsorption mechanism of CSHW on CR can be attributed to the physicochemical effects such as hydrogen bonding and electrostatic adsorption. This study offers a technical reference for the resource utilization of industrial solid waste and the treatment of dye wastewater.

**Key words:** industrial waste resource utilization; calcium sulfate hemihydrate whiskers; adsorption; congo red; mechanism

随着全球工业行业的快速发展,染料废水已成为亟待解决的环境问题<sup>[1]</sup>。染料废水主要来自于纺织、皮革、造纸和食品加工等行业,含有大量的有机染料,如刚果红、甲基橙等<sup>[2]</sup>。未经处理的染料废水若直接排放,将对水生生态系统及人类健康造成严重威胁<sup>[3]</sup>。其中,刚果红降解产生的联苯胺具有强致癌性,长期接触可导致眼角膜损伤、呼吸道过敏以及肾衰竭等危害<sup>[4]</sup>。当前,可以采用多种方法处理染料废水,如生物处理、光催化分解、膜分离技术以及吸附等<sup>[5]</sup>。吸附法由于效率高、操作简单、

能耗低且无二次污染等特点,被认为是处理染料废水的有效方法之一<sup>[6]</sup>。

盐泥作为氯碱工业生产烧碱时产生的固体废弃物<sup>[7]</sup>,因其含有高浓度盐分,存在显著环境污染风险。传统堆积填埋处理方法,不仅占用土地资源还会引发二次污染<sup>[8]</sup>。有研究表明,盐泥可转化为半水硫酸钙晶须,既能有效缓解环境污染问题,又能实现固体废弃物的高附加值利用<sup>[9]</sup>。

半水硫酸钙晶须(Calcium sulfate hemihydrate whiskers, CSHW)作为一种绿色无机材料,在多个领

收稿日期:2025-04-11;修回日期:2025-11-09

基金项目:天津市科技计划项目(20YDTPJC01820);天津市卤水化工与资源生态利用重点实验室开放基金(BCERE201902)

作者简介:杨宗政(1974-),男,博士,教授,研究方向为固废处理,yzz320@tust.edu.cn;武莉娅(1985-),女,博士,讲师,研究方向为固废及污水处理研究,通讯联系人,wuliya@tust.edu.cn。

域展现出广泛应用潜力。研究表明,在造纸领域中,改性后的 CSHW 可作为耐水增强填料<sup>[10]</sup>;在建筑材料领域,CSHW 能够改善陶瓷制品的力学性能<sup>[11]</sup>;值得关注的是,在环境治理领域,因其较大的比表面积和表面自由能,展现出优良的吸附特性<sup>[12]</sup>。例如,由磷石膏制备的纤维状 CSHW 对亚甲基蓝表现出显著吸附效果。在优化条件下,几乎可完全去除溶液中亚甲基蓝<sup>[13]</sup>。

因此,本研究以工业废料盐泥、芒硝为原料,通过常压酸化法制备 CSHW 并选择刚果红(CR)为典型污染物展开研究。首先探究 CSHW 投加量、吸附时间及 pH 等因素对 CR 去除效果的影响。然后,通过傅里叶红外光谱(FT-IR)分析吸附前后半水硫酸钙晶须官能团变化。最后,结合材料表征、吸附动力学和吸附热力学研究,探索 CSHW 对 CR 染料的吸附机理。本研究利用工业废料制备无机材料治理染料废水,实现“以废治废”的目标,以期为工业废料资源化及染料废水处理提供理论依据和技术支撑。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及试剂

氯碱盐泥、工业废料芒硝、废盐酸来源于天津市某氯碱公司。其中,氯碱盐泥主要成分见表 1。将 1 g 工业废料芒硝溶解在 1 L 去离子水中,溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度为 0.29 g/L。工业废盐酸中氯化氢的质量百分比为 18%~20%。刚果红(CR,  $\geq 99.0\%$ )和乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\geq 99.0\%$ )购自天津东天正化学试剂厂。

表 1 盐泥主要成分

成分	$\text{CaCO}_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{NaCl}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	泥渣
含量/%	30.06	15.87	1.30	39.30	0.010	13.46

### 1.2 试验材料表征

采用扫描电镜(SEM, JSM-IT300LV, 日本电子公司, 日本)观察材料的形貌特征。使用 Image J 软件在每个实验中测量 30 根晶须的长度和直径,计算平均值得到平均直径、平均长度和平均长径比。采用 X 射线衍射(XRD, 6100, 岛津仪器有限公司, 日本)分析材料的晶体结构,设置扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta$  范围为  $7\sim 80^\circ$ 。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27, 布鲁克光谱仪器公司, 德国)检测吸附前后材料特征官能团变化。应用紫外-可见分光光度计(UV, 2700, 岛津仪器有限公司中国)测定溶液中 CR 含量。采用 EDTA 滴定法

(GB/T 15452—2009)测定酸浸液中钙、镁离子浓度<sup>[14]</sup>。采用铬酸钡光度法测定芒硝中硫酸根的含量<sup>[15]</sup>。

### 1.3 半水硫酸钙晶须材料制备

试验中首先以工业废料盐泥、芒硝为原料,通过常压酸化法制备 CSHW。制备晶须阶段,首先将氯碱盐泥与自来水(质量比 1:5)混合,采用六联搅拌器以 750 r/min 速度搅拌,保证盐泥和水充分混合形成泥浆。其次,向泥浆中滴加废盐酸进行酸浸,其目的是将盐泥中的碳酸钙溶解,将钙从固相转移至液相。当泥浆 pH 降至 2.5 左右停止加酸。酸浸后采用真空抽滤装置分离泥浆,抽滤后得到的滤液即为含有  $\text{Ca}^{2+}$  的酸浸液。测定酸浸液中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度,待用。用移液管取 50 mL 酸浸液移至三口烧瓶中,按照  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  特定摩尔比 1:1 加入工业废料芒硝。将三口烧瓶置于油浴锅中,设定反应温度为  $98^\circ\text{C}$ 、转速为 20 r/min、反应 pH 为 1、反应时间为 4 h。反应结束后,用  $100^\circ\text{C}$  去离子水将产物进行 3 次洗涤操作,从而去除杂质。随后,将洗涤后的产品放入  $80^\circ\text{C}$  鼓风干燥箱中干燥 3 h,得到半水硫酸钙晶须。

### 1.4 吸附试验

分别配置不同浓度(20、50、100、200、300、500、1 000 mg/L)的刚果红溶液各 1 L,用浓度为 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 为 1~12。首先,取等量不同浓度的 CR 溶液和一定量的 CSHW 于 100 mL 锥形瓶中。然后,将锥形瓶置于恒温振荡器中,振荡速率为 180 r/min 时开展吸附试验。吸附一定时间后,使用孔径为  $0.22\ \mu\text{m}$  的微滤膜过滤吸附后的混合液。测定上清液中 CR 含量。应用式(1)、(2)计算吸附量( $q_e$ )和去除率( $\eta$ )<sup>[16]</sup>。

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (1)$$

$$\eta(\%) = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $C_0$  为溶液中 CR 的初始质量浓度,mg/L; $C_e$  为吸附平衡时溶液质量浓度,mg/L; $V$  为溶液体积,L; $m$  为吸附剂质量,g。

### 1.5 吸附动力学与等温线

吸附动力学在整个吸附研究体系中至关重要,主要研究的是吸附过程中染料分子的扩散速率,以及平衡吸附容量。而吸附等温线则用于描述吸附质浓度与吸附量之间关系的数学表达形式。本研究采用吸附动力学模型公式(3)、(4)和等温线模型公式(5)、(6),对半水硫酸钙晶须吸附染料的数据进行拟合<sup>[17]</sup>。

准一级吸附动力学:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级吸附动力学:

$$t/q_t = (1/k_2)q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Langmuir 模型:

$$q_e = q_{\max} \cdot [(K_L C_e)/(1 + K_L C_e)] \quad (6)$$

式中: $q_e$  为半水硫酸钙晶须的吸附量, mg/g;  $q_t$  为不同吸附时间下吸附容量, mg/g;  $k_1$  为准一级动力学的反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学反应速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ;  $q_{\max}$  为饱和状态下晶须对 CR 的吸附量, mg/g;  $K_L$  为 Langmuir 常数, L/mg;  $K_F$  为 Freundlich 常数, L/mg;  $n$  为吸附指数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 半水硫酸钙晶须的表征

#### 2.1.1 晶型分析

氯碱工业废料制备出产品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。产品在  $14.59^\circ$ 、 $25.52^\circ$ 、 $29.62^\circ$  位置上有明显的特征峰, 与半水硫酸钙标准卡片 (PDF#41-0224) 相符合。根据湖南省《硫酸钙晶须》(DB43/T 1168—2016) 地方标准, 当产品纯度 >98% 时, 可判定为半水硫酸钙晶须<sup>[18]</sup>。图谱中未检测到其他杂质特征峰, 表明本研究制备的晶体均为半水硫酸钙晶须<sup>[19]</sup>。研究表明, 半水硫酸钙晶须生长过程分为两个阶段: 首先由盐泥中的  $\text{Ca}^{2+}$  与芒硝中的  $\text{SO}_4^{2-}$  反应形成二水硫酸钙; 随后, 在温度升高及时间增加条件下, 二水硫酸钙经溶解-再结晶过程逐步转化为高长径比 CSHW<sup>[20]</sup>。值得注意的是, 在酸浸阶段, 盐泥中的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  也会与盐酸反应, 导致酸浸液中存在一定量的镁离子。已有研究证实, 适量的  $\text{Mg}^{2+}$  可作为晶型助长剂, 促进生成具有较高长径比的晶须<sup>[21]</sup>。

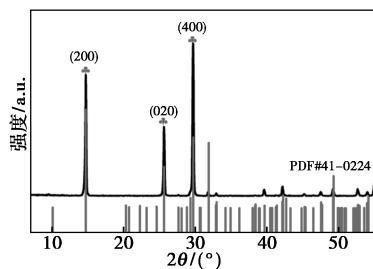


图 1 半水硫酸钙晶须 XRD 图谱

#### 2.1.2 形貌分析

CSHW 的扫描电镜如图 2 所示。CSHW 主要呈

现出棒状结构, 具有优异的单分散性。基于 Image J 软件对随机选取的晶须的统计分析表明, 其平均长度为  $114.07 \mu\text{m}$ , 直径为  $3.76 \mu\text{m}$ , 平均长径比为 30.30, 符合湖南省《硫酸钙晶须》地方标准的技术要求<sup>[18]</sup>。证实常压酸化制备的 CSHW 具备理想的晶体形貌和结构完整性。

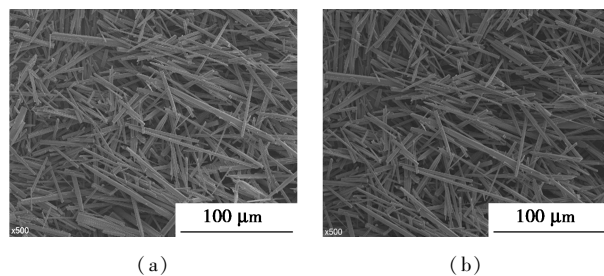


图 2 半水硫酸钙晶须的 SEM 图

### 2.2 吸附试验

#### 2.2.1 CSHW 投加量对吸附 CR 的影响

不同投加量时 CSHW 对刚果红的吸附性能如图 3 所示。当 CR 初始浓度为  $100 \text{ mg/L}$ 、CSHW 投加量为  $1 \text{ g/L}$  时, 吸附 2 h, CR 去除率为 69.12%, 此时 CSHW 吸附容量为  $66.57 \text{ mg/g}$ 。随着投加量的增加, 吸附去除率逐渐增加, 而吸附容量骤降。当投加量为  $4 \text{ g/L}$  时, CR 去除率达到 92.63%, 吸附容量从  $69.57 \text{ mg/g}$  降至  $22.31 \text{ mg/g}$ 。这可能由于吸附位点数量与吸附质浓度比例失衡引发的吸附位点竞争及表面动能消耗效应, 从而使整体的吸附效率降低<sup>[22]</sup>。当增加 CSHW 用量至  $5 \text{ g/L}$  时, CR 去除率增加至 92.98%。综合评估吸附效率与经济成本, 确定投加量为  $4 \text{ g/L}$ 。

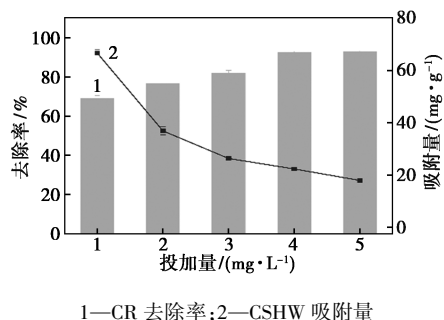
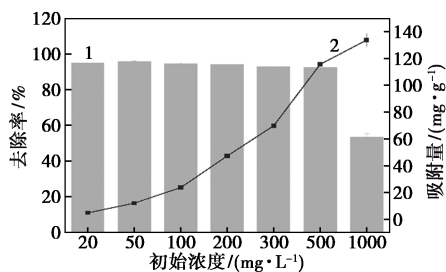


图 3 CSHW 投加量对吸附 CR 的影响

#### 2.2.2 CR 初始浓度对吸附的影响

不同 CR 初始浓度时, CSHW 对其吸附性能如图 4 所示。当 CR 初始浓度从  $50 \text{ mg/L}$  增至  $200 \text{ mg/L}$  时, 吸附容量显著提升, 去除率趋于平缓并维持在 92% 以上, 这是由于在低浓度区间内, CR 分子数量相对吸附位点较为有限, 使得材料表面活性位

点处于未饱和状态<sup>[23]</sup>。当初始浓度超过 200 mg/L 后去除率呈显著下降趋势,由 92.85% 下降至 57.60%,同时吸附容量增幅明显趋缓。这是由于在固定吸附位点条件下,高浓度 CR 分子间竞争吸附效应加剧,导致有效吸附位点迅速达到饱和状态<sup>[24]</sup>。

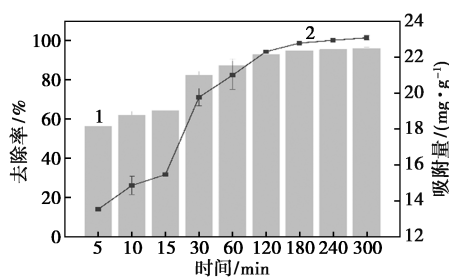


1—CR 去除率;2—CSHW 吸附量

图 4 CR 初始浓度对吸附的影响

### 2.2.3 吸附时间对 CR 吸附的影响

不同吸附时间 CSHW 对刚果红的吸附性能如图 5 所示。结果表明,随着吸附时间的延长,CSHW 对 CR 去除率逐渐增大;吸附 120 min 时达到吸附平衡,此时 CR 去除率为 94.82%,对应的吸附容量为 22.30 mg/g。吸附时间超过 120 min 后,体系内 CR 去除率未呈现明显提升,同时吸附容量增加趋势也在减缓。主要归因于在吸附初始阶段,CSHW 表面有充足的活性位点,这些活性位点能够迅速与 CR 分子发生结合。随着吸附时间的延长,活性位点逐渐饱和且 CR 浓度下降,CR 去除率增幅减缓<sup>[25]</sup>。因此选择 120 min 作为吸附时间。



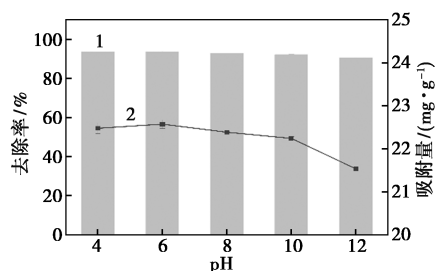
1—CR 去除率;2—CSHW 吸附量

图 5 时间对吸附的影响

### 2.2.4 pH 对 CR 吸附的影响

不同 pH 时 CSHW 对刚果红的吸附性能如图 6 所示。在 pH 为 4~8 的范围内,吸附量相对稳定,CR 去除率可达到 92.76%~93.68%。在 pH>8 之后,吸附量呈下降趋势,由 22.57 mg/g 下降至 21.53 mg/g。此现象可能归因于 pH 升高,溶液中 OH<sup>-</sup> 离子浓度增加,使 CSHW 表面去质子化,导致表面负电荷增加,使 CR 与吸附剂表面之间产生静电斥

力<sup>[26-27]</sup>。考虑到实际操作可行性和吸附效果,后续试验均在 pH=7 的中性条件下进行。

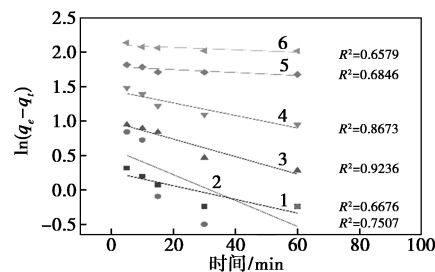


1—CR 去除率;2—CSHW 吸附量

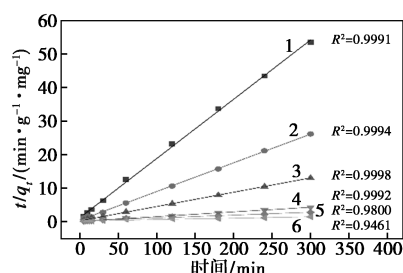
图 6 pH 对吸附效果的影响

### 2.3 吸附动力学试验

图 7 展示了吸附动力学模型对 CSHW 吸附 CR 染料实验数据的拟合结果。实验数据显示,随着刚果红初始浓度从 20 mg/L 增至 1 000 mg/L,平衡吸附容量呈现显著提升趋势,从 5.60 mg/g 增加至 211.78 mg/g。通过模型拟合度分析发现,准二级模型的拟合相关系数(0.999 8 ≥ R<sup>2</sup> ≥ 0.946 1)显著优于准一级模型(0.923 6 ≥ R<sup>2</sup> ≥ 0.657 9)。这表明 CSHW 材料对刚果红的吸附过程主要受化学吸附机制主导<sup>[28]</sup>。



(a) 拟一级动力学模型



(b) 拟二级动力学模型

1—20 mg/L;2—50 mg/L;3—100 mg/L;4—300 mg/L;  
5—500 mg/L;6—1 000 mg/L

图 7 CSHW 吸附 CR 染料的动力学拟合结果

### 2.4 等温吸附试验

图 8 呈现了在 20、30、40℃ 的温度条件下,刚果红初始浓度对 CSHW 吸附容量所产生的影响。随着温度的升高,CSHW 对刚果红的吸附效率明显上

升,说明该吸附过程属于吸热反应,升高温度加快刚果红分子的扩散运动,附着到晶须表面的刚果红增多<sup>[29]</sup>。

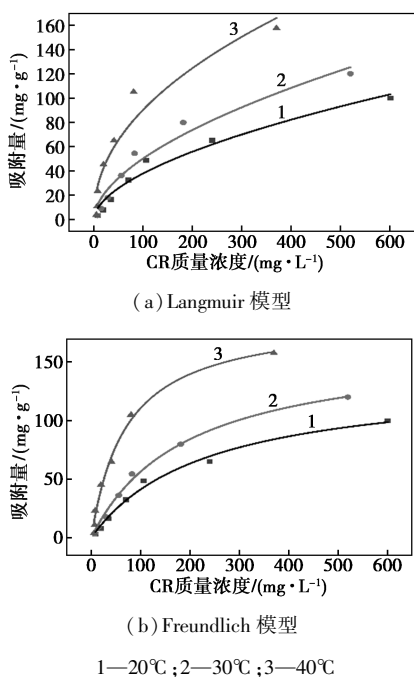


图8 CSHW 吸附等温线模型

借助 Langmuir、Freundlich 模型,深入探究半水硫酸钙晶须与刚果红之间的相互作用。由图8可知,在温度为20℃至40℃的范围内,Langmuir模型( $0.995 \geq R^2 \geq 0.989$ )的相关系数大于 Freundlich ( $0.969 \geq R^2 \geq 0.932$ )。从两种模型的线型关系来看,Langmuir模型( $R^2=0.995$ )能较好地描述半水硫酸钙晶须对CR的吸附过程,因此属于均相的单层吸附行为<sup>[30]</sup>。通过计算得出表2,在20、30℃和40℃时,CSHW对CR染料去除的最大吸附容量分别为136.57 mg/g、165.20 mg/g和189.16 mg/g。值得注意的是, $K_L$ 随着温度的升高而呈现出增加趋势,进一步证实了半水硫酸钙晶须对刚果红的吸附过程为吸热反应<sup>[31]</sup>。

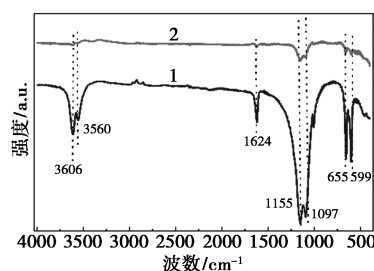
表2 吸附等温线参数

$t/^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$n$	$R^2$
20	136.570	0.00432	0.991	2.889	2	0.969
30	165.202	0.00518	0.995	3.878	2	0.962
40	189.159	0.01410	0.989	10.633	2	0.932

## 2.5 吸附机理

CSHW 吸附前后的 FT-IR 特征峰变化如图9所示。吸附前红外图谱中,3 606  $\text{cm}^{-1}$ 和3 560  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的宽谱带强吸收峰属于—OH 的伸缩振动,

1 624  $\text{cm}^{-1}$ 特征峰对应—OH 的弯曲振动峰。1 155、1 097  $\text{cm}^{-1}$ 处为  $\text{SO}_4^{2-}$  基团的非对称伸缩振动峰,而655  $\text{cm}^{-1}$ 和599  $\text{cm}^{-1}$ 处的特征峰则源于  $\text{SO}_4^{2-}$  的面内弯曲振动<sup>[32]</sup>。CSHW 吸附 CR 染料后,3 606、3 560  $\text{cm}^{-1}$ 处峰减弱并向低波数方向偏移,表明 CSHW 的—OH 与刚果红分子的— $\text{NH}_2$  之间形成了氢键<sup>[33]</sup>。同时,CSHW 特征峰值减弱,表明 CSHW 表面的带电基团与 CR 中的带电基团之间存在静电相互作用<sup>[34]</sup>。结合准二级动力学模型与 Langmuir 模型结果可知,CSHW 对 CR 染料的吸附过程为吸热的单层化学吸附过程<sup>[35]</sup>。



1—吸附前;2—吸附后

图9 CSHW 吸附 CR 前后傅里叶红外图

## 3 结论

本研究以氯碱工业废料为原料,采用常压酸化法成功制备出长径比为30.30的绿色功能材料半水硫酸钙晶须。结果表明,在中性条件下,在初始CR浓度为100 mg/L的染料废水中投加4 g/L CSHW,吸附2 h,CR去除率最高能达到94.82%。热力学与动力学分析表明,晶须的吸附行为符合 Langmuir 吸附模型( $0.995 \geq R^2 \geq 0.989$ )和准二级动力学模型( $0.9998 \geq R^2 \geq 0.9461$ ),吸附过程为单层化学吸附。结合 FI-TR 表征结果,推测 CSHW 对 CR 染料的吸附过程可能是氢键作用和静电相互作用。本研究采用“以废治废”的方法,提出了一种创新的解决方案,既实现了氯碱工业固体废料的高附加值利用,又推进了印染废水的深度治理,为环境问题的综合管理提供了新的思路。

## 参考文献

- [1] Obayomi K S, Lau S Y, Ibrahim O, et al. Removal of Congo red dye from aqueous environment by zinc terephthalate metal organic framework decorated on silver nanoparticles-loaded biochar: Mechanistic insights of adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 355: 112568.
- [2] An D, Sun Y, Yang Y L, et al. A strategy-purifying wastewater with

- waste materials; Zn<sup>2+</sup> modified waste red mud as recoverable adsorbents with an enhanced removal capacity of congo red [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 645: 694–704.
- [3] Behringer M, Hilbig H, Helmreich B, *et al.* Decolourization properties of pure phases in hydrated cement paste for anionic dyes in textile wastewater [J]. *Heliyon*, 2025, 11(4): e42231.
- [4] Javed T, Thumma A, Uddin A N, *et al.* Batch adsorption study of Congo Red dye using unmodified *Azadirachta indica* leaves: Isotherms and kinetics [J]. *Water Practice & Technology*, 2024, 19(2): 546–566.
- [5] Hasaan S H, Ebrahim S E. Developed a novel reusable magnetic photocatalyst nanocomposite CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> that effectively removes the harmful organic dye from wastewater under optimized conditions [J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2025, 122: 205–214.
- [6] Haddad B, Mittal A, Mittal J, *et al.* Synthesis and characterization of Egg shell (ES) and Egg shell with membrane (ESM) modified by ionic liquids [J]. *Chemical Data Collections*, 2021, 33: 100717.
- [7] Pang H, Jiao Q, Wei Q, *et al.* Feasibility of membrane distillation brine assistant anaerobic fermentation for enhancing carbon migration and recovery from excess sludge: Two wastes into one resource [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142264.
- [8] Huang Z, Wang C, Liu G, *et al.* Unintentionally-produced persistent organic pollutants in the aquatic environment contaminated from historical chlor-alkali production [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 361: 124882.
- [9] 郭方元, 崔耀星, 陈留平. 盐泥制备半水硫酸钙晶须的工艺研究 [J]. *盐科学与化工*, 2024, 53(11): 30–34, 40.
- [10] Feng X, Zhang Y, Wang G, *et al.* Dual-surface modification of calcium sulfate whisker with sodium hexametaphosphate/silica and use as new water-resistant reinforcing fillers in papermaking [J]. *Powder Technology*, 2015, 271: 1–6.
- [11] Sheng Z, Zhou J, Shu Z, *et al.* Calcium sulfate whisker reinforced non-fired ceramic tiles prepared from phosphogypsum [J]. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2018, 57(2): 73–78.
- [12] 仇三军. 硫酸钙晶须在污水处理中的应用研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2017.
- [13] 毛芹利, 何瑜, 宋功武. 硫酸钙晶须的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. *化学与生物工程*, 2013, 30(10): 42–47.
- [14] 国家标准局信息分类编码研究所. GB/T 15452—2009, 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法 [S]. 北京: 中国标准化出版社, 2009.
- [15] 《水与废水检测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 (第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] Xie K, Tang C, Wang D, *et al.* Effective removal azo dyes from wastewater solution via hollow structure MgCo-LDH adsorbent [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2025, 344: 125206.
- [17] Ahmadijokani F, Molavi H, Bahi A, *et al.* Electrospun nanofibers of chitosan/polyvinyl alcohol/UiO-66/nanodiamond: Versatile adsorbents for wastewater remediation and organic dye removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141176.
- [18] 湖南省质量技术监督局. DB43/T 1155—2016, 硫酸钙晶须标准 [S]. 长沙: 湖南省标准化研究院, 2016.
- [19] Zhou D, Wei R, Zhu Y, *et al.* Calcium sulfate whisker one-step preparation using semi-dry flue gas desulfurization ash and directional growth control [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 290: 125754.
- [20] Aakriti, Bhardwaj A, Maiti S, *et al.* Calcium sulphate whiskers (CSW) an innovative material for civil engineering applications: A critical review of its preparation, characterization, current trends, and prospects [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 420: 135624.
- [21] Du J, Tian L, Qi M, *et al.* Revealing maleic acid role in the preparation of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from titanium gypsum through experiments and DFT calculations [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 897: 166405.
- [22] Abdelmohdy M, Gomaa H, Shenashen M A, *et al.* Silver nanowires/chitosan-derived porous carbon sheets nanocomposite for the efficient removal of crystal violet and methylene blue dyes from wastewater [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2025, 174: 114041.
- [23] 谢涛, 宗刚, 谢雨欣, 等. 粉煤灰成型吸附剂对刚果红染料的吸附性能研究 [J]. *应用化工*, 2025, 54(2): 1–6.
- [24] 蔡纪贤, 张翔凌, 王晨, 等. MgAl-LDHs/UiO-66-NH<sub>2</sub> 复合材料的制备及其对四环素和刚果红吸附机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2024, 44(9): 271–282.
- [25] 张令辉, 高旻, 郭爽, 等. 羧基功能化聚甲基丙烯酸酯类微球的制备及对亚甲基蓝的吸附 [J]. *材料工程*, 2025, 53(2): 219–226.
- [26] Bhat S A, Zafar F, Mondal A H, *et al.* Efficient removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorbent films of polyvinyl alcohol/melamine-formaldehyde composite and bactericidal effects [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 255: 120062.
- [27] Ariaeenejad S, Sadeghian Motahar S F. A collagen-hydrolyzing halotolerant protease for enhanced dye decolorization and toxicity reduction in high-salinity textile tannery wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2025, 18: 100669.
- [28] 张鹏丽, 武莉娅, 杨宗政, 等. MXene 改性材料的制备及其吸附除 Sr<sup>2+</sup> 性能 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(10): 5678–5691.
- [29] 张诗苑, 闫宇星, 齐有, 等. 木屑媒介孔活性炭的制备及其对刚果红的高效吸附 [J]. *应用化工*, 2024, 53(5): 1113–1118.
- [30] Hu H, Song H, Cheng Z, *et al.* Preparation of composites derived from modified loess/chitosan and its adsorption performance for methyl orange [J]. *Molecules*, 2024, 29(21): 5052.
- [31] Blaga A C, Cimpoesu R, Tataru-Farmus R E, *et al.* Eco-friendly biosorbents from biopolymers and food waste for efficient dye removal from wastewater [J]. *Polymers*, 2025, 17(3): 291.
- [32] Guan Q, Hu Y, Tang H, *et al.* Preparation of  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O with tunable morphology from flue gas desulfurization gypsum using malic acid as modifier: A theoretical and experimental study [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 292–301.
- [33] 马自强, 卢娟, 林树楷, 等. 酶解木质素的胺化及对刚果红染料吸附性能研究 [J]. *中国造纸*, 2025, 44(1): 12–20.
- [34] Zhao J, Lu Z, He X, *et al.* Fabrication and characterization of highly porous Fe(OH)<sub>3</sub>@cellulose hybrid fibers for effective removal of Congo Red from contaminated water [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 7723–7732.
- [35] 杨双春, 由宏军, 潘一. 改性硫酸钙晶须对印染废水的脱色研究 [J]. *印染助剂*, 2006, 23(8): 34–37. ■