

TiO₂@ 酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究

吴菲¹ 张凯强¹ 白波^{2*} 王洪伦² 索有瑞²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要: 研究了 TiO₂@ 酵母复合微球在固定床中吸附阴离子型荧光增白剂-VBL(FWA-VBL) 的特性, 考察了溶液 pH(2.0~8.0)、床层高度(1~3 cm)、进水浓度(20~80 mg·L⁻¹) 和进水流速(5~11 mL·min⁻¹) 等因素对固定床吸附特性的影响。结果表明在溶液 pH 为 2.0, 床层高度为 1 cm, 进水浓度为 80 mg·L⁻¹ 和进水流速为 5 mL·min⁻¹ 时, 吸附剂的最大吸附量为 223.80 mg·g⁻¹。BDST、Thomas 和 Yoon-Nelson 模型均能很好地描述不同条件下动态吸附行为, 相关系数均大于 0.980。同时, TiO₂@ 酵母复合微球具有很好的再生性能, 可以重复利用 4 次。

关键词: TiO₂@ 酵母; 固定床; FWA-VBL; 模型; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0545-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.023

Adsorption of the TiO₂@ Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed

WU Fei¹, ZHANG Kai-qiang¹, BAI Bo^{2*}, WANG Hong-lun², SUO You-rui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: In this work, the adsorption potential of TiO₂@ yeast composite microspheres to remove Fluorescent Whitening Agent-VBL (FWA-VBL) from aqueous solution was investigated using fixed-bed adsorption column. The effects of pH (2.0-8.0), bed height (1-3 cm), inlet concentration (20-80 mg·L⁻¹) and feed flow rate (5-11 mL·min⁻¹) on the breakthrough characteristics of the adsorption system were determined. The results showed that the highest bed capacity of 223.80 mg·g⁻¹ was obtained under the condition of pH 2.0, 80 mg·L⁻¹ inlet dye concentration, 1.0 cm bed height and 5 mL·min⁻¹ flow rate. The adsorption data were fitted to three well-established fixed-bed adsorption models, namely, BDST model, Thomas model and Yoon-Nelson model. The results fitted well to the three models with coefficients of correlation R² > 0.980 in different conditions. The TiO₂@ yeast composite microspheres have desired regeneration ability and could be reused for four times.

Key words: TiO₂@ yeast; fixed bed; FWA-VBL; models; regeneration

FWA-VBL 是一种性质独特、应用广泛的荧光染料,在造纸、纺织、洗涤等工业中微量添加剂可达到增白增亮的效果^[1]。然而,荧光增白剂的生产或使用过程中不免会产生大量含有荧光增白剂的废水。由于荧光增白剂属于典型的芳香族杂化合物,具有生物毒性强,可生化性差的特点^[2]。因而有效处理含荧光增白剂的废水成为一个目前亟待解决的行业问题。

酵母菌作为一种优良的吸附剂,具有价廉、易得、环境友好等特点。长期以来酵母菌在重金属离子、染料废水的选择性去除方面得到了广泛认可^[3-4]。最新研究表明,以酵母菌为主体核心,纳米 TiO₂ 为客体粒子,静电自组装构建的草莓型结构 TiO₂@ 酵母复合微球吸附剂可使得酵母菌的生物吸附功能和纳米 TiO₂ 光催化降解有机物功能在微纳米尺度上得到充分整合^[5]。即复合微球不仅较好保

留了酵母菌细胞壁的天然吸附能力,还同时使得其具备了原位再生功能^[6]。研究也证实,在间歇式吸附-再生反应器中,该复合吸附剂对染料废水表现出了较好的处理效果^[7],达到了降低二次污染,吸附剂重复利用的目的。然而,间歇式吸附反应处理量小,可操作性差,处理速度慢,仅仅适用于实验规模研究,距工业化应用较远;与间歇式吸附反应相比,固定床吸附过程属于连续流动性操作。其特点是处理量大,效率高,能耗低和可靠性高,适合于规模化应用^[8,9]。

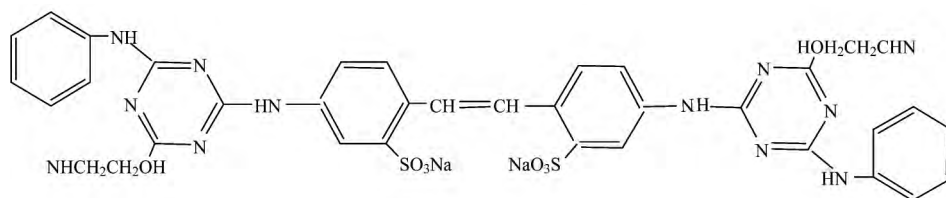
收稿日期: 2014-08-26; 修订日期: 2014-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176031); 中央高校基本科研业务费专项(2013G2291015); 大学生创新创业训练计划项目(201410710059)

作者简介: 吴菲(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米催化及污染物治理, E-mail: wfei0991@163.com

* 通讯联系人, E-mail: baibochina@163.com

据此,本研究以 TiO_2 @酵母复合微球为吸附剂,FWA-VBL 废水为处理对象,旨在考察固定床中 TiO_2 @酵母复合微球对 FWA-VBL 废水的吸附特性. 本研究主要考察了溶液 pH、进水浓度、床层高度和进水流速等因素对固定床吸附效果的影响,建立了固定床吸附模型;对吸附饱和的复合吸附剂进行原位再生,并多次重复利用. 研究结果对荧光增白剂生产废水的处理具有重要的参考价值,并且对固定床工业化处理染料废水具有一定的借鉴.



主要仪器: pH 酸度计,上海精密仪器厂; 752N 紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司; TE124S 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; 多功能磁力搅拌器,杭州仪表电机厂; 101-1AB 恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司等.

1.2 TiO_2 @酵母复合催化剂的制备与表征

称取 1.000 g 的干酵母,分别用蒸馏水和无水乙醇分别清洗 3 次,离心,将所得酵母细胞沉淀分散于 320 mL 蒸馏水中,缓慢滴加 H_2SO_4 ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 调节悬浮液 pH 值为 2~3. 称取 0.160 0 g TiO_2 粉末将其分散在 320 mL 蒸馏水中使其溶解,并滴加 NaOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 调节悬浮液 pH 值为 9~10. 将所得的两种悬浮液磁力搅拌 30 min 后,分别离心分离并将沉淀物混合置于 320 mL 蒸馏水中搅拌 1 h,使二者充分接触,陈化 3 h,再经高速离心分离. 分离所得固体样于 80°C 下恒温干燥以后,并在室温下使其冷却,即可得到所需的 TiO_2 @酵母复合微球. FE-SEM, Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜表征形貌.

1.3 FWA-VBL 废水的吸附方法

固定床实验采用自制装置. 吸附柱材料为玻璃材质,直径为 10 mm,吸附柱底部与上部各加一层塑料网布以防止吸附过程中吸附剂的流失. 底部进水,上部出水.

配制 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FWA-VBL 废水溶液. 在其他因素不变的条件下分别研究进水 pH、进水浓度、床层高度、进水流速对吸附床穿透曲线的影响. 在固定床中填充定量 TiO_2 @酵母复合微球材

1 材料与实验方法

1.1 材料和仪器

材料: TiO_2 (P_{25}) 德国德固赛公司; 酵母菌,河北安琪酵母有限公司; 氢氧化钠 (NaOH),硫酸 (H_2SO_4),西安化学试剂厂; 无水乙醇,安徽安特生物化学有限公司; 实验用水为蒸馏水. FWA-VBL, (CAS RN: 12224-16-7; 最大吸收波长 $\lambda = 349 \text{ nm}$; 分子式: $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_{12}\text{S}_2\text{Na}_2$), 陕西省石油化学工业研究设计院. 化学结构式如下所示.

料,固定床出水每间隔 5 min 时间采集出水,测定染料的吸光度 A 值,当出水浓度 c_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 达到进水浓度 c_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 5% 时的时间点为穿透点,直到 c_t 达到 c_0 的 98% 时停止测量,固定床达到饱和. 根据标准曲线算出出口浓度 c_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),同时计算出最大吸附量 q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

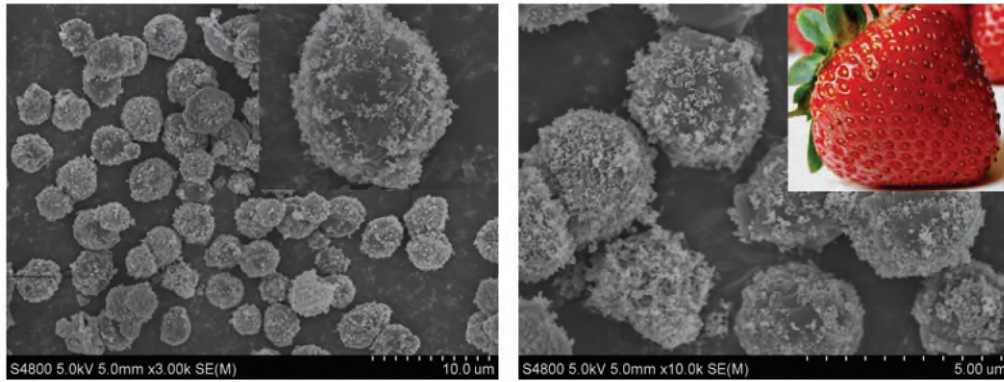
1.4 吸附剂的再生和循环使用

在吸附条件分别为溶液 pH 为 2.0,进水浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,床层高度为 1 cm 和进水流速为 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,进行吸附实验,直到出水浓度为进水浓度的 98% 时停止实验. 再将固定床中的吸附剂回收置于 100 mL 烧杯中,开启 300 W 高压汞灯的光源,紫外光照射直接照射并不断搅拌吸附剂,使得紫外光可以充分照射到吸附剂表面,1 h 后关灯并将吸附剂烘干后在相同条件下进行同样的吸附实验. 同样的方法循环数次.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 @酵母复合微球 FE-SEM 表征

将 TiO_2 和酵母通过静电自组装的方法制备出了类似于草莓结构的复合微球. 图 1 为不同放大倍数下 TiO_2 @酵母复合微球的 FE-SEM 图. 由图 1(a) 可以看出, TiO_2 @酵母复合微球的分散性良好,大小均一,形状也基本保持了酵母原本的椭球状. 由图 1(b) 可以看出, TiO_2 @酵母复合微球的粒径长 (2.6 ± 0.5) μm ; 宽 (2.0 ± 0.3) μm . 同时,复合微球表面粗糙,这是由于粒径大的酵母表面部分被一层粒径较小的 TiO_2 白色颗粒所包裹,从而形成了类似于

图1 不同放大倍数下 TiO_2 @酵母的 FE-SEM 图Fig. 1 FE-SEM images of TiO_2 @yeast under different magnifications

草莓结构的复合微球。

2.2 吸附的影响因素研究

2.2.1 溶液 pH 对穿透曲线的影响

为考察溶液 pH 对吸附透过曲线的影响,当溶液进口浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,流速为 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 吸附床中 TiO_2 @酵母复合吸附剂的高度为 1 cm 时,进行了溶液 pH 分别为 2.0、5.0 和 8.0 的吸附实验,吸附穿透曲线如图 2 所示。从中可知,不同 pH 值下 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的吸附穿透曲线随着 pH 值的增加向左偏移,穿透时间随着 pH 值的增加逐渐缩短。由此说明,酸性条件有利于 TiO_2 @酵母对 FWA-VBL 的吸附,而碱性条件可能会抑制吸附过程的进行。这是因为 FWA-VBL 是阴离子型的染料,在溶液中 FWA-VBL 分子呈负电性。同时, TiO_2 的等电点为 6.8,酵母的等电点为 3.3,在不同的 pH 下,它们各自表面所带电性随 pH 值的变化而变化^[10,11]。在酸性条件下 ($\text{pH} < 3.3$), TiO_2 @酵母复合微球表面带正电,因此带负电荷的染料分子与带正电荷的吸附剂正好正负相吸,促进了吸附的进行。当 pH 值大于 3.3 而小于 6.8 时,附着在酵母上的 TiO_2 表面依旧带正电,但对于对吸附起主要作用的酵母而言,其表面的羟基逐渐离解成 COO^- ,酵母表面所带负电荷数量增加,与阴离子电荷相斥,从而吸附效果明显减弱^[12]。当 pH 值大于 6.8 时, TiO_2 @酵母复合微球表面带负电,与呈负电性的 FWA-VBL 分子负负电荷相斥;同时溶液中 OH^- 增多,更加抑制了吸附的进行。

2.2.2 溶液进水浓度对穿透曲线的影响

在溶液 pH 值为 2.0,床层高度 1 cm,进水流速为 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,考察进水浓度分别为 20、50、80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对穿透曲线的影响,结果如图 3 所

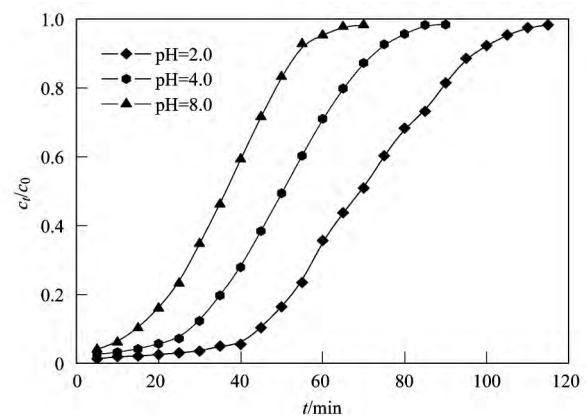
图2 不同 pH 下 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different pH

示。吸附穿透时间随着浓度的增加而缩短,吸附剂单位时间吸附的 FWA-VBL 染料量增加,因而吸附床达到穿透点的速度快。随着进水 FWA-VBL 浓度的增大,其穿透曲线越来越陡。这可能是因为随着进水浓度的增加,其传质驱动力逐渐增大,增加了传质区移动速度,并降低了移动一个传质区长度所需的时间,也就缩短了传质区长度,因此进水浓度使穿透曲线变陡,拖尾部分拉长^[13]。

2.2.3 床层高度对穿透曲线的影响

当溶液 pH 为 2.0,进水浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,进水流速为 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,在不同的床层高度下测定 TiO_2 @酵母固定床对 FWA-VBL 的吸附性能,绘制的穿透曲线如图 4 所示。床层高度分别为 1、2、3 cm 时,吸附床的穿透时间分别为 25、35、55 min,随着 TiO_2 @酵母固定床床层高度的增加,吸附质 FWA-VBL 与吸附剂 TiO_2 @酵母之间的接触时间增加,延迟了穿透时间。同时,随着床层高度的增加,

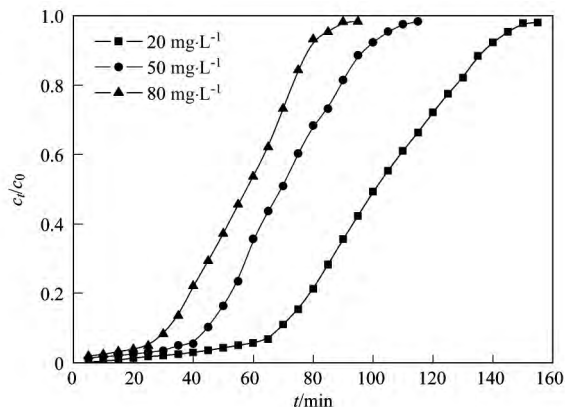


图3 不同进水浓度下 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different concentration

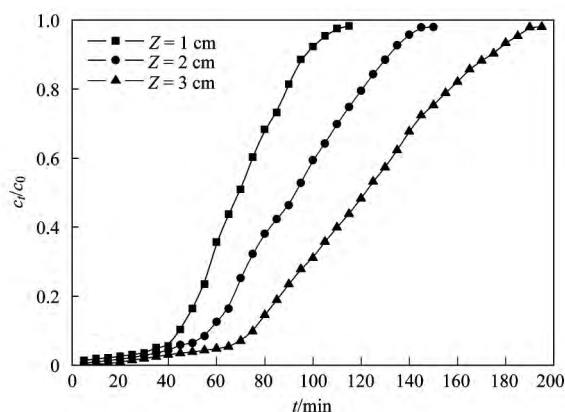


图4 不同床层高度下 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different bed height

吸附剂的吸附位点增多,吸附过程中分子内扩散区域变大,也会使穿透时间推迟^[14]。

2.2.4 不同进水流速对穿透曲线的影响

进水流速是吸附床操作中的重要参数,直接影响吸附剂与吸附质的接触时间,进而影响吸附的传质速率。实验分别选取 5、8、11 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 这三个流速,在进水 pH 为 2.0,进水浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,床层高度为 1 cm 的条件下绘制穿透曲线如图 5 所示。从中可以看出,随着溶液流速的升高,吸附透过曲线的穿透时间提前。这是因为随着流速的增大,流体与 TiO_2 @酵母表面接触时间较短,二者吸附不完全。同时,可能还因为在吸附过程中,流量主要影响传质区移动速度,同时也影响传质区长度,流量越大,传质区移动速度越快,从而穿透时间缩短,这与相关报道是一致的^[15,16]。当 FWA-VBL 溶液流速升

高时,曲线斜率略有升高,这是因为在较高的流速下,包围在 TiO_2 @酵母表面的液膜变薄,从而液膜阻力减少,所以吸附速率加快。

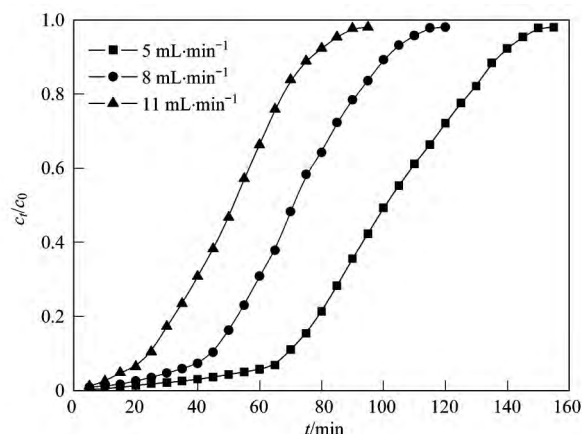


图5 不同进水流速下 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different flow rate

2.3 穿透曲线的模型拟合

2.3.1 BDST 模型拟合结果

BDST 模型是最普遍的应用于固定床吸附的简化模型之一,是用来描述床层高度、时间、吸附过程浓度和吸附参数之间关系的模型。BDST 模型是假设吸附速率受控于吸附剂与吸附质的表面反应过程。模型线性形式如下^[17]:

$$t = \left(\frac{N_0 Z}{c_0 Q} \right) - \left(\frac{1}{c_0 k} \right) \ln \left(\frac{c_0}{c_t} - 1 \right)$$

式中 k : 吸附速率常数 [$\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]; N_0 : 最大吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。 N_0 和 k 分别由 t 对应 $\ln(c_0/c_t - 1)$ 作图得到,其结果见表 1 所示。

从表 1 中可知,不同操作条件下 BDST 模型的穿透曲线拟合的参数与实验数据所得穿透曲线相关性良好, R^2 均大于 0.980。随着床层高度的增加,速率常数 k 逐渐减小,而单位体积的吸附容量 N_0 逐渐增大,这是床层高度的增加使染料分子的停留时间增长所致。随着进水浓度的增加,速率常数 k 显著减小,而单位吸附容量 N_0 逐渐增大,这主要是随着床层高度的增加,在固定床内的吸附位点和停留时间也增加,从而 k 值减小, N_0 增大。随着进水流速的增大, k 值和 N_0 均在逐渐增大,但是增大不明显,这说明 BDST 模型也可以用来预测其他范围内的流速^[18]。通过分析可知,较高的床层高度、较小的流速都有利于该固定床吸附反应的进行。

表 1 不同操作条件下 BDST 模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of BDST model under different operating conditions

pH	Z/cm	c ₀ /mg·L ⁻¹	F /mL·min ⁻¹	BDST		R ²
				N ₀ × 10 ⁴ /mg·L ⁻¹	k × 10 ⁻³ /L·(mg·min) ⁻¹	
2.0	1	50	5	1.71	1.58	0.985
5.0	1	50	5	1.21	1.93	0.989
8.0	1	50	5	0.87	2.31	0.993
2.0	1	50	5	1.71	1.58	0.985
2.0	2	50	5	1.94	1.19	0.991
2.0	3	50	5	2.01	0.96	0.986
2.0	1	20	5	0.99	3.04	0.986
2.0	1	50	5	1.71	1.58	0.985
2.0	1	80	5	2.16	1.16	0.981
2.0	2	20	5	0.99	3.04	0.986
2.0	2	20	8	1.12	3.77	0.995
2.0	2	20	11	1.13	4.44	0.995

2.3.2 Thomas 模型拟合结果

Thomas 模型被广泛应用于固定床吸附的理论研究,通过该模型可以得出固定床中吸附剂的饱和吸附量和,对于工业化应用具有重要意义.其线性形式如下所示^[19]:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = \left(\frac{k_{th}q_e M}{Q}\right) - \left(\frac{k_{th}c_0 V_{eff}}{Q}\right)$$

式中 k_{th}: Thomas 模型常数 [mL·(mg·min)⁻¹]; q_e: 理论单位吸附量 (mg·g⁻¹); k_{th}和 q_e 分别由 ln(c₀/c_t - 1) 对应 t 作图得到,其结果见表 2 所示.

由表 2 可知,当床层高度增高时 k_{th}有所减小, TiO₂@ 酵母吸附剂对 FWA-VBL 的平衡吸附量 q_e 也明显增加;当进水浓度增加时 k_{th}的值逐渐减小,而

平衡吸附量 q_e 显著升高,原因是较高的浓度梯度为吸附提供了驱动力,所以吸附量增大;当 FWA-VBL 染料分子溶液积水流速增加时 k_{th}增大,而平衡吸附量 q_e 减小,这是因为 FWA-VBL 染料分子与吸附剂的接触时间变短,FWA-VBL 染料分子没有进入吸附剂内部,说明整个动态过程是外部传质主导作用.由表 2 还可看出,在不同操作条件下,理论单位吸附量 q_e 与实验计算得到的单位吸附量 q_{exe} 之间误差很小,在不同操作条件下的 R² 均大于 0.980,所以 Thomas 模型可以用来描述不同条件下 TiO₂@ 酵母对 FWA-VBL 的动态吸附行为,也可以用来预测实验.这与同样研究吸附床模型的报道一致^[20,21].

表 2 不同操作条件下 Thomas 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Thomas model under different operating conditions

pH	Z/cm	c ₀ /mg·L ⁻¹	F/mL·min ⁻¹	Thomas		q _{exe} /mg·g ⁻¹	R ²
				k _{th} × 10 ⁻³ /mL·(mg·min) ⁻¹	q _e /mg·g ⁻¹		
2.0	1	50	5	1.55	171.16	173.61	0.985
5.0	1	50	5	1.91	121.51	124.55	0.989
8.0	1	50	5	2.29	86.73	89.01	0.992
2.0	1	50	5	1.55	171.16	173.61	0.985
2.0	2	50	5	1.18	194.26	195.01	0.991
2.0	3	50	5	0.95	201.14	200.75	0.986
2.0	1	20	5	3.00	99.70	101.06	0.986
2.0	1	50	5	1.55	171.16	173.61	0.985
2.0	1	80	5	1.14	216.58	223.80	0.981
2.0	1	20	5	3.00	99.70	101.06	0.986
2.0	1	20	10	3.75	111.74	111.19	0.995
2.0	1	20	15	4.42	112.31	109.59	0.995

2.3.3 Yoon-Nelson 模型拟合结果

Yoon-Nelson 模型是一个半经验模型,该模型不需要考虑吸附速率和床层高度等固定床特性,所需已知参数较少,形式简单,得到的 t_{0.5} 值可以用于比较吸附速率.该模型方程的线性形式如下

所示^[22]:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0 - c_t}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN}$$

式中, K_{YN}: 吸附速率常数 (min⁻¹); τ: 出水 FWA-VBL 浓度为进水浓度的 50% 时所需要的时间

(min). K_{YN} 和 τ 分别由 $\ln [c_t / (c_0 - c_t)]$ 对应 t 作图 得到 其结果见表 3 所示.

表 3 不同操作条件下 Yoon-Nelson 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Yoon-Nelson model under different operating conditions

pH	Z/cm	c_0 /mg·L ⁻¹	F /mL·min ⁻¹	Yoon-Nelson		$t_{0.5}$ /min	R^2
				K_{YN} /min ⁻¹	τ /min		
2.0	1	50	5	0.08	68.5	70.0	0.985
5.0	1	50	5	0.10	48.6	50.0	0.989
8.0	1	50	5	0.11	34.6	35.0	0.992
2.0	1	50	5	0.08	68.5	66.0	0.985
2.0	2	50	5	0.06	91.4	90.0	0.991
2.0	3	50	5	0.05	121.4	120.0	0.986
2.0	1	20	5	0.06	99.7	100.0	0.986
2.0	1	50	5	0.08	68.5	66.0	0.985
2.0	1	80	5	0.09	54.1	55.0	0.981
2.0	2	20	5	0.06	99.7	100.0	0.986
2.0	2	20	10	0.07	70.5	71.0	0.995
2.0	2	20	15	0.09	50.6	50.0	0.995

Yoon-Nelson 模型对不同操作条件下的穿透曲线拟合结果见表 3. 分析结果表明, Yoon-Nelson 模型对各操作条件下的穿透曲线拟合具有很好的效果, 相关系数 R^2 均大于 0.980. 实验得出的 $t_{0.5}$ 与拟合后计算得出的 τ 值相比相差较小且与实验结论一致, 这说明 Yoon-Nelson 模型能够较好地预测 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的穿透特性. 还可看出, 速率常数 K_{YN} 均随着溶液 pH、进水浓度和进水流速的增大而增大, 随着床层高度的增加而减小. 与此相反, 50% 浓度下的突破时间 τ 值均随着溶液 pH、进水浓度和进水流速的增大而减小, 随着床层高度的增加而增加. 这个结果正好与有关报道吸附床的结论相似^[23, 24].

2.4 吸附剂再生和重复利用

吸附剂的再生是研究固定床吸附一个不可忽略的环节. TiO_2 @酵母复合微球特殊的草莓型结构决定了该吸附剂具有很好的再生性能. 这是因为附着在酵母表面的 TiO_2 受到能量大于或者等于其禁带宽度的电子照射时, TiO_2 中处于价带的电子被激发跃迁到带上形成强还原性的导带电子 (e^-). 同时价带上产生一个强氧化性的价带空穴 (h^+). 电子和空穴或直接和吸附在 TiO_2 表面的染料分子反应, 或与水分子和溶解氧发生一系列反应, 生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- . 断裂掉的染料分子有机物质会在 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 的作用下生成 CO_2 、 H_2O 和其他一些矿物酸. 同时, 酵母表面的染料分子会不断向 TiO_2 周围迁移, 促进反应的进行. 根据反应动力学, 吸附-迁移-光降解的反应过程要远高于 TiO_2 直接吸附有机物并使之降解的过程, 从而大大提高 TiO_2 对污染

物的去除效率, 使得该吸附剂可以被多次重复利用^[25].

图 6 为吸附剂被吸附-再生循环使用 6 次的结果. 可以看出, 随着循环次数的增加, 固定床的突破时间和吸附剂的单位吸附量均成递减的趋势. 前 4 次, 单位吸附量和突破时间变化较小, 所以吸附剂至少可以重复利用 4 次. 当吸附剂被循环利用第 5、6 次时, 突破时间和吸附量变化都较明显, 造成这种现象可能有以下几点原因: 首先, 吸附在吸附剂表面的染料没有被完全降解, 随着利用次数越多, 吸附位点越来越少; 其次, 也可能是随着利用次数的增加, 吸附剂表面的对吸附起主要作用的官能团遭到破坏, 导致吸附能力越来越弱^[26]; 最后, 重复利用过程中不可避免的损伤导致吸附剂量越来越少.

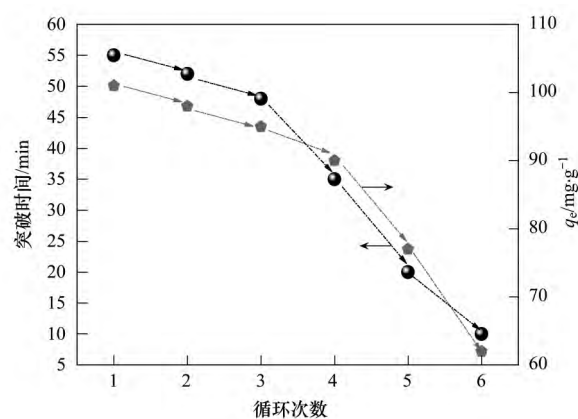


图 6 TiO_2 @酵母复合微球的循环利用

Fig. 6 Recycling of TiO_2 @yeast composite microspheres

3 结论

(1) TiO_2 @酵母复合微球在固定床中对阴离子

型 FWA-VBL 有较好的吸附效果。固定床的突破曲线受溶液 pH、床层高度、进水浓度和进水流速等因素的影响。在酸性溶液、较高的穿层高度、较小的进水浓度和较低的进水流速的条件下,突破时间均相对较长。

(2) TiO₂@ 酵母复合微球在固定床中对阴离子型 FWA-VBL 的吸附均符合 BDST、Thomas 和 Yoon-Nelson 模型 相关系数 R^2 均在 0.980 以上。根据模型计算得出的参数为固定床的设计应用提供了理论基础。

(3) TiO₂@ 酵母复合微球在固定床中的吸附完成后 经过原位再生的方法将其吸附在微球表面的染料降解使得其可以重复再利用。TiO₂@ 酵母复合微球可以重复利用至少 4 次并仍具有较好的吸附效果。

参考文献:

- [1] 李江颂,王健行,李日强,等. 荧光增白剂生产废水不同预处理方法的比较[J]. 中国环境科学,2010,30(11): 1459-1465.
- [2] 王健行,李日强. 荧光增白剂生产废水的处理[J]. 水处理技术,2009,35(11): 99-103.
- [3] 陈灿,王建龙. 酿酒酵母吸附 Pb(II) 的表面特性研究[J]. 环境科学学报,2011,31(8): 1587-1593.
- [4] Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Process Biochemistry, 2003, 38(10): 1437-1444.
- [5] Bai B, Quici N, Li Z Y, et al. Novel one step fabrication of raspberry-like TiO₂@ yeast hybrid microspheres via electrostatic-interaction-driven self-assembled heterocoagulation for environmental applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(2-3): 451-456.
- [6] Chen L, Bai B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO₂@ yeast microspheres [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(44): 15568-15577.
- [7] 吴菲,秦昉,白波. TiO₂@ 酵母菌复合催化剂对刚果红的吸附特性研究[J]. 环境科学学报,2014,34(4): 925-930.
- [8] Maji S K, Pal A, Pal T, et al. Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56(3): 284-290.
- [9] Chen J M, Chien Y W. Competitive adsorption of benzoic acid and *p*-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves [J]. Water Research, 2003, 37(10): 2347-2356.
- [10] Mercier-Bonin M, Ouazzani K, Schmitz P, et al. Study of bioadhesion on a flat plate with a yeast/glass model system [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 271(2): 342-350.
- [11] Barakat M A. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂-solution interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291(2): 345-352.
- [12] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future [J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(2): 195-226.
- [13] Lin S H, Juang R S, Wang Y H. Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 113(1-3): 195-200.
- [14] Mulgundmath V P, Jones R A, Tezel F H, et al. Fixed bed adsorption for the removal of carbon dioxide from nitrogen: breakthrough behaviour and modelling for heat and mass transfer [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 85: 17-27.
- [15] Ko D C K, Porter J F, McKay G. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(23): 5819-5829.
- [16] Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C, et al. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123(1-3): 135-144.
- [17] Kumar P A, Chakraborty S. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1086-1098.
- [18] Aksu Z, Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves [J]. Process Biochemistry, 2004, 39(5): 599-613.
- [19] Thomas H C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system [J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, 66(10): 1466-1664.
- [20] Tor A, Danaoglu N, Arslan G, et al. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 271-278.
- [21] Han R P, Zou L N, Zhao X, et al. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 149(1-3): 123-131.
- [22] Yoon Y H, Nelson J H. Application of gas adsorption kinetics. Part I. a theoretical model for respirator cartridge service life [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1984, 45(8): 509-516.
- [23] Han R P, Ding D D, Xu Y F, et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(8): 2938-2946.
- [24] Han R P, Wang Y, Zhao X, et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves [J]. Desalination, 2009, 245(1-3): 284-297.
- [25] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49(1): 1-14.
- [26] Kyzas G Z. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions [J]. Materials, 2012, 5(10): 1826-1840.