

# TiO<sub>2</sub>@酵母微球吸附废水中的荧光增白剂-VBL 及再生研究

吴菲<sup>1</sup>,郑佩<sup>1</sup>,秦昉<sup>1</sup>,白波<sup>2\*</sup>,王洪伦<sup>2</sup>,索有瑞<sup>2</sup> (1.长安大学环境科学与工程学院,陕西 西安 710054; 2.中国科学院西北高原生物研究所,青海 西宁 810001)

**摘要:** 采用静电自组装的方法制备出具有草莓结构的 TiO<sub>2</sub>@酵母微球作为吸附材料,对阴离子型荧光增白剂-VBL(FWA-VBL)废水进行吸附研究,考察了溶液 pH、溶液初始浓度和 TiO<sub>2</sub>@酵母投加量对吸附效果的影响,结果表明,酸性条件有利于 TiO<sub>2</sub>@酵母微球对 FWA-VBL 的吸附,平衡吸附量随着溶液初始浓度的增加而增加,随着 TiO<sub>2</sub>@酵母微球投加量的增加而减小。TiO<sub>2</sub>@酵母对 FWA-VBL 的吸附行为更加符合 Langmuir 等温模型,在温度为 323.15K 下最大吸附量为 167.50mg/g; 吸附动力学符合二级动力学方程; 热力学参数表明吸附过程是自发的吸热过程,归因于光催化-吸附耦合效应,TiO<sub>2</sub>@酵母微球展现出了良好的原位再生能力。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的添加有助于提高 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的再生性能。

**关键词:** 吸附; 荧光增白剂-VBL; 等温模型; 动力学; 热力学; 原位再生

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)08-2342-09

**Adsorption of fluorescent whitening agent-VBL in the waste water by TiO<sub>2</sub>@yeast microspheres and regeneration research.** WU Fei<sup>1</sup>, ZHENG Pei<sup>1</sup>, QIN Fang<sup>1</sup>, BAI Bo<sup>2\*</sup>, WANG Hong-lun<sup>2</sup>, SUO You-ru<sup>2</sup> (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). *China Environmental Science*, 2015,35(8): 2342~2350

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>@yeast microspheres with a unique raspberry-like structure were prepared through electrostatic-interaction-driven self-assembly heterocoagulation. The obtained TiO<sub>2</sub>@yeast microspheres were subsequently used as adsorbents for removal of anionic fluorescent whitening agent-VBL (FWA-VBL) from aqueous solutions. The adsorption characteristics were determined by investigating factors such as pH, initial concentration and adsorbent dose, respectively. The adsorption equilibrium data were best represented by the Langmuir isotherm model, and the maximum adsorption capacity of the sorbent was 167.50mg/g at the temperature of 323.15K. The adsorption kinetic was found to follow the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption was a spontaneous and endothermic process. Due to the coupling effects of photo-catalytic function and adsorption, TiO<sub>2</sub>@yeast microspheres show desired in-situ regeneration. Additionally, adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> could improve the regeneration performance of TiO<sub>2</sub>@yeast microspheres.

**Key words:** adsorption; fluorescent whitening agent-VBL; isotherm; kinetics; thermodynamic; in-situ regeneration

荧光增白剂(FWA)是轻工、印染、纺织品生产所必需的功能性助剂,被广泛应用于造纸、纺织、洗涤、塑料等行业.我国是荧光增白剂的生产大国.据统计,2008 年我国荧光增白剂的生产量已达到 14 万 t,占当年染料产量 67.8 万 t 的 20.6%<sup>[1]</sup>.荧光增白剂属典型的芳香族杂化合物,具有结构复杂,稳定性高,可生化性差等特点<sup>[2]</sup>.在大量生产和使用的过程中,残留在污水、河流和土壤中的荧光增白剂会影响微生物、鱼、动物的生长,并威胁人类饮用水安全,因而有效处理含荧光增白剂的废水已成为亟待解决的

环境问题.

吸附法以成本低、效率高等优点被认为是处理染料废水的有效方法之一.吸附法的关键在于吸附剂的选择.传统的吸附剂存在吸附效率低、价格昂贵等缺点,因此寻找价格低廉、吸附效率高的新型吸附材料具有重要意义<sup>[3]</sup>.研究表明,废

收稿日期: 2014-12-20

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)

\* 责任作者, 教授, baibochina@163.com

弃酵母是一种具有价廉、易得、环境友好等特点的优良吸附剂。其不仅可用来吸附处理含重金属离子的废水,而且对染料废水的处理也具有良好的效果<sup>[4-6]</sup>。但吸附饱和后的酵母也存在再生困难、易二次污染的问题。最新研究表明,以酵母为主体核,纳米 TiO<sub>2</sub> 为客体粒子,获得的草莓型结构 TiO<sub>2</sub>@酵母微球可使得酵母的生物吸附功能和纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解有机物功能在微纳米尺度上得到充分整合。即 TiO<sub>2</sub>@酵母微球不仅较好保留了酵母细胞壁的天然吸附能力,还同时使得其借助 TiO<sub>2</sub> 光催化剂具备了原位再生功能,解决了二次污染的问题<sup>[7]</sup>。

据此,本文以阴离子型荧光增白剂 FWA-VBL 为典型代表,探讨了 TiO<sub>2</sub>@酵母微球对阴离子染料的吸附特性。考察了溶液 pH 值、FWA-VBL 初始浓度、TiO<sub>2</sub>@酵母微球投加量对吸附效果的影响。分析了吸附等温模型、吸附动力学和热力学,评价了 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的再生循环利用。研

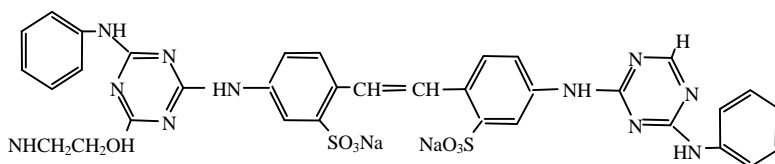
究结果丰富了 TiO<sub>2</sub> 光催化-生物吸附协同效应理论,为 TiO<sub>2</sub>@酵母微球处理荧光增白剂废水及对含阴离子染料废水的工业化实践提供了参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和材料

主要仪器: pH 酸度计,上海精密仪器厂; 101-1AB 恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司; TDL-60B-W 台式高速离心机,湖南星科仪器有限公司; 752N 紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司; 多功能磁力搅拌器,杭州仪表电机厂。

材料: 酵母,河北安琪酵母股份有限公司; TiO<sub>2</sub>(P25),德国德固赛公司; 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),氢氧化钠(NaOH),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 λ=349nm; 分子式: C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>N<sub>12</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>),陕西省石油化学工业研究设计院。化学结构式如下所示:



### 1.2 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的制备和表征

称取 1.00g 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 320mL 蒸馏水中,缓慢滴加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.50mol/L)调节悬浮液 pH 值为 2~3。称取 0.16g TiO<sub>2</sub> 粉末将其分散在 320mL 蒸馏水中,并滴加 NaOH(1.00mol/L)调节悬浮液 pH 值为 9~10。将所得的两种悬浮液磁力搅拌 30min 后,分别离心分离并将沉淀物混合置于 320mL 蒸馏水中搅拌 1h,使二者充分接触,停止搅拌后静置 3h,倒掉上清液,将沉淀物高速离心分离。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<sub>2</sub>@酵母微球<sup>[8]</sup>。FE-SEM,Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜表征形貌。利用美国 Zeta-APS 型电位分析仪分别测定 TiO<sub>2</sub>、酵母和 TiO<sub>2</sub>@酵母的表面等电点值。

### 1.3 静态吸附实验

精确称取干燥的 FWA-VBL 染料 1.00g,用蒸馏水配成 1.00g/L 的储备液,使用时按比例精准稀释至所需浓度。取 200mL 一定质量浓度的 FWA-VBL 溶液于烧杯中,加入准确称量的 TiO<sub>2</sub>@酵母微球,磁力搅拌并在相同间隔时间内吸取相同量的溶液于 3500r/min 下离心 10min,取上清液于 349nm 处测量其吸光度值,做三组平行试验,取试验数据的平均值进行分析,由标准曲线算出 FWA-VBL 浓度的变化,求出不同时刻的吸附量及最大吸附量。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中:  $q_e$  为 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的平衡吸附量,mg/g;  $c_0$  和  $c_e$  分别为 FWA-VBL 溶液的初始浓度和平衡浓度,mg/L;  $V$  为溶液体积,L;  $m$  为 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的质量,g。

### 1.4 等温吸附实验

准确称取一定质量的  $\text{TiO}_2$ @酵母于 250mL 的烧杯中,分别加入 200mL 一系列浓度(20, 35, 50, 65, 80mg/L)的 FWA-VBL 溶液,调节溶液 pH 值到 4,分别在 3 种温度(283.15, 298.15, 323.15K)下磁力搅拌达到平衡后,测定溶液 FWA-VBL 浓度.

### 1.5 $\text{TiO}_2$ @酵母微球的再生利用

将 0.100g  $\text{TiO}_2$ @酵母微球在 pH 值为 4,浓度为 50mg/L 的 200mLFWA-VBL 废水中吸附饱和后离心烘干进行再生实验.第一种方法是直接开启紫外灯,即将吸附饱和后的  $\text{TiO}_2$ @酵母微球置于 50mL 蒸馏水中,开启 UV 紫外灯照射 1h,并缓慢搅拌,然后将  $\text{TiO}_2$ @酵母离心烘干后在相同条件下重复使用 5 次,并计算出每次  $\text{TiO}_2$ @酵母对 FWA-VBL 的吸附率.第二种方法是将吸附饱和的  $\text{TiO}_2$ @酵母烘干置于 50mL $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 5% 的水溶液中,开启紫外灯照射 30min,并缓慢搅拌,然后将  $\text{TiO}_2$ @酵母离心烘干后在相同条件下重复使用 5 次,同样算出每次  $\text{TiO}_2$ @酵母对 FWA-VBL 的吸附率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 FE-SEM 表征

由图 1a 可以看出,酵母微球呈椭球状,表面光滑,无明显褶皱,大小均一,粒径长为  $2.3\pm 0.5\mu\text{m}$ ;宽为  $1.8\pm 0.3\mu\text{m}$ .图 1b 为酵母和纳米  $\text{TiO}_2$  静电自组装后  $\text{TiO}_2$ @酵母微球的 FE-SEM 图.与图 1a 对比可知, $\text{TiO}_2$ @酵母微球具有良好的分散性,比酵母的分散性有了明显改善.同时, $\text{TiO}_2$ @酵母微球保持了酵母原本的椭球状.由图 1c 可以看出, $\text{TiO}_2$ @酵母微球的表面粗糙,粒径相比酵母的粒径略有增大,长为  $(2.6\pm 0.5)\mu\text{m}$ ;宽为  $2.0\pm 0.3\mu\text{m}$ .由图 1d 可看出,酵母表面均匀分散着  $\text{TiO}_2$  颗粒,从而形成了类似于草莓结构的  $\text{TiO}_2$ @酵母复合微球,这也是  $\text{TiO}_2$ @酵母微球粒径增大的原因.

### 2.2 Zeta 电位的测定

图 2 为酵母, $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ @酵母分别在不同 pH 值下的 Zeta 电位.从图 2 可以看出,酵母、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ @酵母的表面 Zeta 电势均随着溶液 pH 值的增加而减小,这是由材料表面官能的质子化导致的.酵母的等电点(pHzpc)大约为 3.0,纳米

$\text{P25-TiO}_2$  的 pHzpc 在 6.3 附近,这与文献所报道的基本相一致<sup>[9-10]</sup>.而经过静电自组装后所形成的  $\text{TiO}_2$ @酵母微球的 pHzpc 在 4.0 左右,处于酵母和  $\text{TiO}_2$  的 pHzpc 之间,并且远小于  $\text{TiO}_2$  的 pHzpc,这也可以间接的推断出  $\text{TiO}_2$  成功地负载到了酵母菌表面.

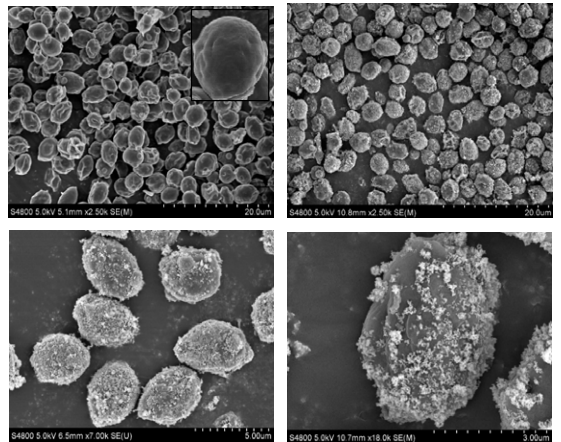


图 1 不同放大倍数(a)酵母 (b), (c), (d)  $\text{TiO}_2$ @酵母的 FE-SEM 图

Fig. 1 FE-SEM micrograph of (a) yeast (b), (c), (d)  $\text{TiO}_2$ @yeast under different magnifications

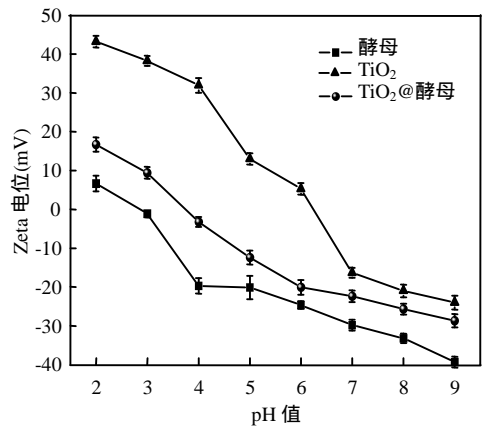


图 2 酵母、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ @酵母的 Zeta 电位  
Fig.2 Zeta potentials of yeast,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ @yeast

### 2.3 吸附的影响因素

2.3.1 溶液 pH 值对吸附的影响,溶液 pH 值是影响吸附效果的重要因素之一.本实验在 FWA-VB 初始浓度为 50mg/L, $\text{TiO}_2$ @酵母投加量为 0.5g/L 的条件下,考察 pH 值分别为 2, 4, 6, 11 时对吸附

的影响,结果如图 3 所示.由图 3 可知,当溶液 pH 值从 2 增加到 11 时,TiO<sub>2</sub>@酵母微球对 FWA-VBL 的平衡吸附量明显地从 99.7 减少到 15.5mg/g.可见,TiO<sub>2</sub>@酵母微球对 FWA-VBL 的吸附行为在酸性条件可以有效地进行,而碱性条件对该种吸附行为是不利的,这可能是由 TiO<sub>2</sub> 和酵母各自不同的 pHzpc 所致.当溶液 pH<3.0 时,TiO<sub>2</sub> 和酵母表面均带正电,与在溶液中呈负电性的阴离子型 FWA-VBL 分子正负电荷相吸,吸附作用增强;当溶液 3.0<pH<6.3 时,TiO<sub>2</sub> 表面带正电,而酵母表面带负电,且随着溶液 pH 值的增大酵母表面负电性越来越强,所以吸附能力越来越弱;当 pH>6.3 时,TiO<sub>2</sub> 和酵母表面均带负电,与 FWA-VBL 分子相互排斥,从而导致其吸附能力极弱.

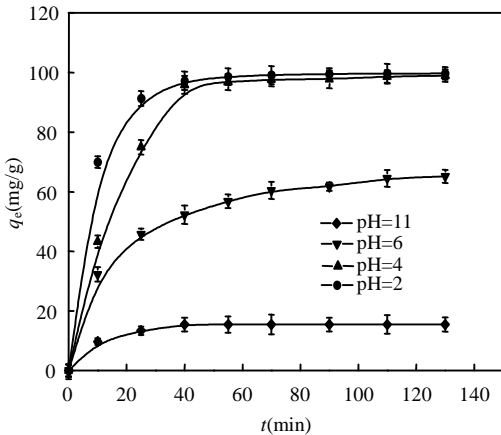


图 3 溶液 pH 对 TiO<sub>2</sub>@酵母吸附 FWA-VBL 的影响  
Fig.3 Effects of solution pH on adsorption capacity of FWA-VBL onto TiO<sub>2</sub>@yeast

**2.3.2 溶液初始浓度和 TiO<sub>2</sub>@酵母投加量对吸附的影响** 在溶液 pH 值为 4,TiO<sub>2</sub>@酵母投加量为 0.5 g/L 的条件下,分别测得不同浓度下 TiO<sub>2</sub>@酵母微球达到吸附平衡时溶液的吸光度值,计算出 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的平衡吸附量 q<sub>e</sub>.由图 4 可知,当 FWA-VBL 溶液浓度从 20mg/L 增加到 110mg/L 时,TiO<sub>2</sub>@酵母微球的平衡吸附量 q<sub>e</sub> 则由 39.9mg/g 增加到了 148.7mg/g,这是因为 FWA-VBL 初始浓度的增加提供了必要的驱动力来克服 FWA-VBL 分子从水溶液到 TiO<sub>2</sub>@酵母表面

的传质阻力,浓度越大驱动力越大.当浓度增加到一定值时,TiO<sub>2</sub>@酵母微球的平衡吸附量也逐渐趋于稳定,这是由于一定量的 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的吸附位点是有限的,当有限的吸附位点达到饱和时,平衡吸附量也就趋于平衡.

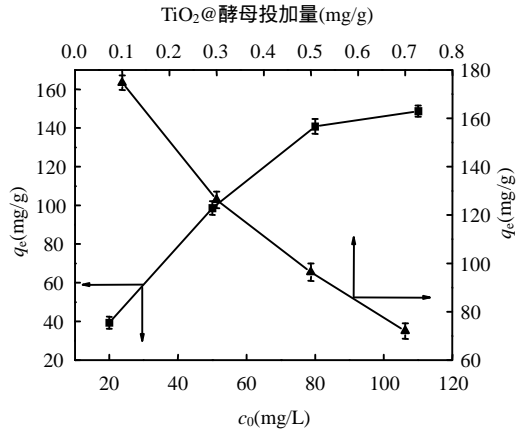


图 4 FWA-VBL 溶液初始浓度和 TiO<sub>2</sub>@酵母投加量对吸附的影响

Fig.4 Effects of the initial concentration of FWA-VBL and the amounts of TiO<sub>2</sub>@yeast on adsorption

图 4 还给出了在溶液的 pH 值为 4,浓度为 50mg/L 时,不同 TiO<sub>2</sub>@酵母投加量的吸附效果图.可以看出,随着吸附剂投加量的增加,TiO<sub>2</sub>@酵母的平衡吸附量却越来越小,这是因为增加 TiO<sub>2</sub>@酵母的量就加大了参与吸附过程的 TiO<sub>2</sub>@酵母外表面积,从而使 TiO<sub>2</sub>@酵母的吸附位点与 FWA-VBL 分子间存在较大的浓度梯度<sup>[11]</sup>;另一个原因可能是粒子间的相互作用,TiO<sub>2</sub>@酵母微球浓度太高导致颗粒间的聚合,这将导致分子扩散路径长度的增加从而减小了平衡吸附量.

**2.4 吸附等温线**

利用吸附等温模型 Langmuir<sup>[12]</sup>、Freundlich<sup>[13]</sup>和 Dubinin-Radushkevich(D-R)<sup>[14]</sup>对反应温度分别为 323.15, 298.15, 283.15K 时的吸附数据进行拟合,结果如图 5 和表 1 所示.

Langmuir 模型:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \tag{2}$$

Freundlich 模型:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log c_e \quad (3)$$

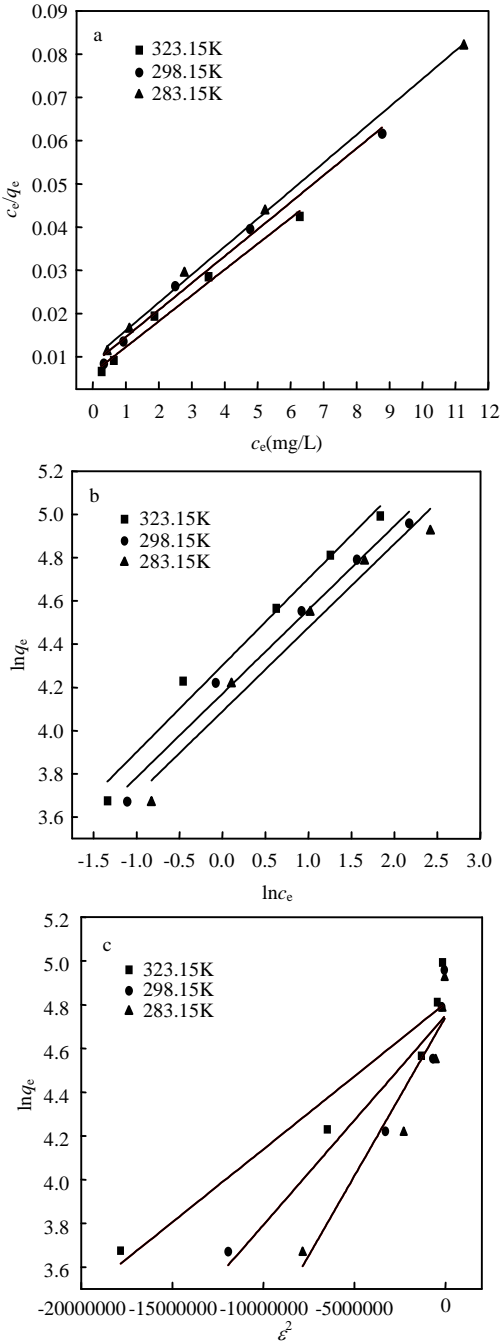


图5 不同温度下 FWA-VBL 在 TiO<sub>2</sub>@酵母上的吸附等温线  
(a) Langmuir (b) Freundlich (c) D-R

Fig.5 Isotherms of FWA-VBL on TiO<sub>2</sub>@yeast with different temperatures (a) Langmuir (b) Freundlich (c) D-R

D-R 模型:

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad (4)$$

式中:  $c_e$  为吸附平衡时 FWA-VBL 的浓度, mg/L;  $q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $q_m$  为吸附剂的最大吸附量, mg/g;  $b$  为 Langmuir 常数, L/mg;  $K_F$  为吸附剂的吸附能力常数;  $1/n$  为非均匀性因素, 可表示吸附剂与吸附质之间的亲和力关系, 通常认为  $n > 1$  时为优惠吸附;  $k_{DR}$  为吸附常数,  $\text{kJ}^2/\text{mol}^2$ ;  $\varepsilon$  为吸附势, 可由方程  $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/c_e)$  计算;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为温度, K.

表 1 TiO<sub>2</sub>@酵母吸附 FWA-VBL 等温方程参数

Table 1 Isotherm equation parameters for FWA-VBL adsorption onto TiO<sub>2</sub>@yeast

吸附等温模型	参数	温度 $T$ (K)		
		323.15	298.15	283.15
Langmuir 模型	$q_m$ (mg/g)	167.50	160.51	154.56
	$b$ (L/mg)	0.95	0.75	0.67
	$R^2$	0.99	0.99	0.99
Freundlich 模型	$K_F$	73.84	64.78	59.69
	$1/n$	0.40	0.39	0.39
	$R^2$	0.97	0.99	0.95
D-R 模型	$q_m$ (mg/g)	122.31	115.59	114.79
	$k_{DR}$ ( $\text{kJ}^2/\text{mol}^2$ )	0.07	0.10	0.14
	$E$ (kJ/mol)	2.74	2.29	1.86
	$R^2$	0.89	0.85	0.87

由表 1 中的数据可以看出, TiO<sub>2</sub>@酵母对 FWA-VBL 的最大吸附量随着温度的升高越来越大, 说明提高温度有利于吸附反应的进行, 这可能是因为温度升高能提高分子的扩散速率及反应活性, 进而提高了 FWA-VBL 分子在吸附剂中的传质速率. 另外, 不同温度下 TiO<sub>2</sub>@酵母对 FWA-VBL 的吸附数据均符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程, 但相比而言 Langmuir 模型的拟合精度更高 ( $R^2 > 0.98$ ). 由 Langmuir 方程参数可以计算出不同浓度下的吸附分离因子  $R_L$ ,  $R_L$  的可由下式得出:

$$R_L = \frac{1}{1 + c_0 \cdot b} \quad (5)$$

式中:  $c_0$  为溶液的初始浓度, mg/L.  $R_L$  的结果如图 6 所示.

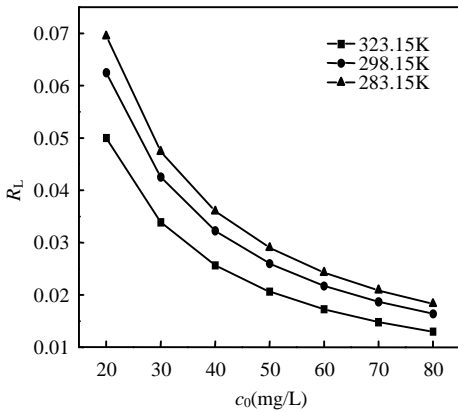


图 6 TiO<sub>2</sub>@酵母吸附 FWA-VBL 过程的吸附分离因子

Fig.6 Separation factor  $R_L$  for FWA-VBL onto TiO<sub>2</sub>@yeast

由图 6 中可看出,  $R_L$  的值均处于 0~1 之间, 表明吸附性能良好. 随着温度升高和溶液初始浓度的增加,  $R_L$  呈下降趋势, 说明升高温度和吸附质浓度会使 TiO<sub>2</sub>@酵母与 FWA-VBL 分子之间的结合力变强, 意味着化学吸附占优势.

对于 Freundlich 模型, 吸附常数  $K_F$  反映吸附能力的强弱, 参数  $n$  反映吸附质吸附位点能量分布特征.  $K_F$  值越大, 表明吸附能力越强;  $n$  值越大, 表明吸附强度越大. 由表 1 可知,  $K_F$  值随着吸附温度的升高而增大, 说明升高温度有利于 TiO<sub>2</sub>@酵母对 FWA-VBL 的吸附, 该吸附反应可能是吸热反应. 不同温度下,  $1/n$  的值均 0~1 之间, 说明该吸附过程为优惠吸附.

对于 D-R 模型, 不同温度下的  $q_m$  与 Langmuir 模型计算的  $q_m$  相差较大, 拟合相关系数  $R^2$  相对较小, 说明 D-R 模型相比于 Langmuir 和 Freundlich 模型不适合描述 TiO<sub>2</sub>@酵母对 FWA-VBL 的等温吸附过程, 但可通过该模型的等温参数  $k_{DR}$  计算出吸附过程的平均吸附能  $E$ , kJ/mol, 该值可判定吸附反应的机理. 表达式如下:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot k_{DR}}} \quad (6)$$

通过计算可知, 温度为 323.15, 298.15, 283.15K 的条件下对应的  $E$  值分别为 2.74, 2.29, 1.86kJ/mol, 均小于 8kJ/mol. 有相关文献报道, 当  $E < 8$ kJ/mol 时吸附过程为物理吸附, 所以可判定

TiO<sub>2</sub>@酵母对 FWA-VBL 的吸附主要为物理吸附且为单分子层吸附.

### 2.4 吸附动力学

分别在 200mL 不同浓度下的 FWA-VBL 的溶液中, 调节 pH 值为 4, 投加 0.1g 的 TiO<sub>2</sub>@酵母微球, 将所得的吸附数据分别用准一级动力学模型和准二级动力学模型进行线性回归, 结果见图 7, 根据吸附动力学方程所求出的动力学参数见表 2.

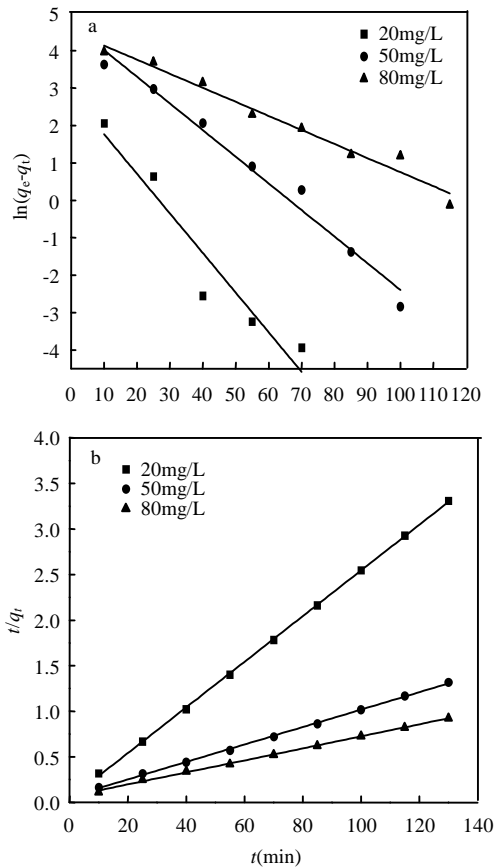


图 7 (a) 一级方程的线性拟合 (b) 准二级方程的线性拟合

Fig.7 (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetics

$c_0=20, 50, 80$ mg/L; 投加量=0.5g/L; pH= 4;  $T=288.15$ K

一级动力学<sup>[15]</sup>:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (7)$$

二级动力学<sup>[16]</sup>:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (8)$$

式中: $q_e$  和  $q_t$  分别表示单位吸附剂的平衡吸附量以及在  $t$  时间内的单位吸附量,mg/g;  $k_1$  为一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ ;  $H=k_2\cdot q_e^2$ ,  $H$  为初始吸附速率常数,  $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$ .

表 2 一级动力学和二级动力学参数

Table 2 Kinetic constants of First-order kinetic and Pseudo-second-order kinetic models

$c_0$ (mg/L)	$q_{e,e}$ (mg/g)	一级动力学			二级动力学			
		$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,c}$ (mg/g)	$R^2$	$q_{e,c}$ (mg/g)	$H[\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})]$	$k_2\times 10^{-2}[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	$R^2$
20	39.28	0.11	16.86	0.90	39.90	25.80	1.62	0.99
50	98.66	0.07	112.26	0.97	104.60	16.29	0.15	0.99
80	140.79	0.04	90.56	0.97	151.75	15.51	0.07	0.99

由图 7 可明显地看出,不同条件下的实验数据点与二级动力学模型的相关性均优于一级动力学模型.由表 2 可知,一级动力学和二级动力学方程描述的吸附动力学数据的相关系数  $R^2$  分别为 0.90~0.97 和 0.99,达到了显著水平,但准一级动力学的  $R^2$  都偏小,且一级动力学拟合后所得的平衡吸附量  $q_{e,c}$  与实验值  $q_{e,e}$  差别较大,所以二级动力学能更好的描述该吸附反应的吸附动力学过程.同时,随着 FWA-VBL 初始浓度的升高,二级动力学平衡吸附速率常数  $k_2$  和初始吸附速率常数  $H$  均逐渐减小,这也与文献中报道是一致的<sup>[17]</sup>.

由于一级动力学和二级动力学不适用于解释扩散机理,吸附过程中的扩散现象可用颗粒内扩散模型进行解释,方程如下<sup>[18]</sup>.

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + c \quad (9)$$

式中: $k_i$  为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ;  $c$  为边界层厚度.

采用颗粒内扩散模型对不同质量浓度的下的 FWA-VBL 的吸附动力学曲线进行拟合,拟合结果如图 8 和表 3 所示.由图 8 可看出,颗粒内扩散的数据点可以分为两个区段,分别对应颗粒外扩散和颗粒内扩散.染料分子到达  $\text{TiO}_2$ @酵母微球外表面时,迅速占据其表面吸附位,即形成了第一区段的颗粒外扩散;随着时间的推移和吸附位点的减少,染料分子逐渐有沿着  $\text{TiO}_2$ @酵母微球的孔道逐渐向深入扩散,即形成第二区段的颗粒内扩散.前后两个区段的点均呈良好的线性关系,说明颗

粒内扩散过程为该吸附反应的速率控制步骤,且包括 2 个连续的的控制阶段.但拟合曲线均不过原点,说明颗粒内扩散过程并不是唯一的速率控制步骤,吸附机制有可能包括表面和颗粒内两种扩散模式,整个吸附过程是由多种动力学机理共同作用的结果.由表 3 可见,同一条件下  $k_{i,1}$  远大于  $k_{i,2}$ ,说明  $\text{TiO}_2$ @酵母吸附 FWA-VBL 可能由中孔扩散速度控制.同时, $k_{i,1}$  和  $k_{i,2}$  均随着溶液浓度的增加而增加,意味着  $\text{TiO}_2$ @酵母对 FWA-VBL 的吸附在中孔和微孔得到了强化,这可能是由于较高的溶液浓度为 FWA-VBL 分子提供了较大的驱动力来克服溶质从液相到固相的传质阻力.

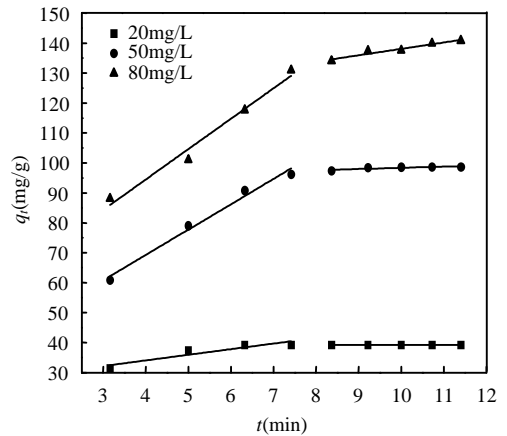


图 8 颗粒内扩散拟合

Fig.8 Intraparticle diffusion plots for adsorption of FWA-VBL onto  $\text{TiO}_2$ @yeast at different initial FWA-VBL concentrations

$c_0=20, 50, 80\text{mg/L}$ ;投加量=0.5g/L; pH= 4;  $T=288.15\text{K}$

表 3 颗粒内扩散动力学拟合结果

Table 3 Regression results for intraparticle diffusion model

$c_0$ (mg/L)	$R_1^2$	$k_{i,1}$ [ $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ]	$c_1$	$R_2^2$	$k_{i,2}$ [ $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})$ ]	$c_2$
20	0.80	1.88	26.55	0.90	0.01	39.22
50	0.97	8.47	35.33	0.99	0.39	94.41
80	0.97	9.91	53.89	0.91	2.14	116.62

### 2.5 吸附热力学

吉布斯自由能变 ( $\Delta G, \text{kJ/mol}$ )、焓变 ( $\Delta H, \text{kJ/mol}$ )、熵变 [ $\Delta S, \text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ] 等热力学参数在吸附剂实际应用中具有指示性作用<sup>[19]</sup>.采用热力学

公式(10)和(11)]计算得到 TiO<sub>2</sub>@酵母吸附 FWA-VBL 的热力学参数,结果见表 4.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_D \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (11)$$

式中:K<sub>D</sub> 为吸附平衡常数;温度 T,K; R=8.314J/(mol·K).

由表 4 可以看出,自由能变 ΔG<0 且在-20~0kJ/mol,说明该吸附过程是一个自发的物理吸附过程;随着温度的升高,ΔG 逐渐变小,即反应程度减小,说明升高温度有利于吸附反应的进行.吸附焓变 ΔH>0,说明该吸附过程属于吸热过程,这与吸附等温模型得出的结论是一致的;同时,ΔH 很小,表明升高温度对吸附过程的影响不明显,同时也表明吸附质与吸附剂之间不存在强作用力,即吸附作用主要是物理吸附,这与 D-R 模型得出的结论也是一致的.吸附熵变 ΔS>0,说明 TiO<sub>2</sub>@酵母微球对 FWA-VBL 分子具有亲和力;同时 |ΔH|<|T·ΔS|,表明 TiO<sub>2</sub>@酵母微球对 FWA-VBL 分子的吸附主要是熵驱动的过程.

表 4 热力学方程参数

Table 4 Thermodynamic equation parameters

温度 T (K)	K <sub>D</sub>	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS [kJ/(mol·K)]	T·ΔS (kJ/mol)
323.15	5.78	-4.77			6.16
298.15	5.57	-4.30	1.39	0.02	5.69
283.15	5.37	-4.00			5.40

### 2.6 TiO<sub>2</sub>@酵母的再生利用

TiO<sub>2</sub>@酵母微球特殊的草莓型结构决定了其具有良好的再生性能.为了提高 TiO<sub>2</sub>@酵母微球的利用率,将吸附饱和后的 TiO<sub>2</sub>@酵母微球分别在直接开启 UV 灯和在 UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的条件下进行再生实验,结果如图 9 所示.

由图 9 可知,TiO<sub>2</sub>@酵母微球在两种不同的再生方法下重复利用 5 次后,仍具有较好的吸附效率.这是因为酵母表面的 TiO<sub>2</sub> 受到紫外灯的照射后,TiO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup>).同时在价带上产生一个强氧化性的价带空穴(h<sup>+</sup>).电子和空穴或

分子和溶解氧发生一系列反应,生成强氧化性的·OH<sup>[20]</sup>.染料分子有机物质会在·OH 的作用下生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等小分子物质,从而酵母表面重新获得吸附位点.其过程如下:

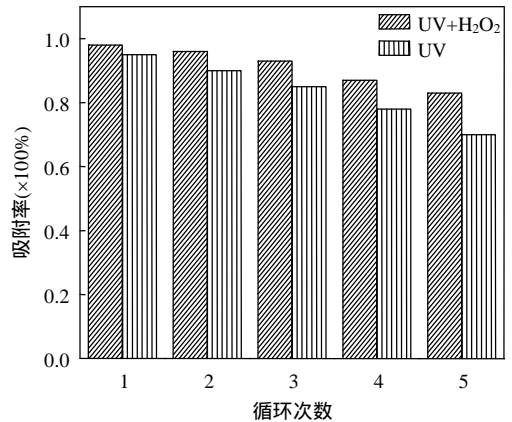
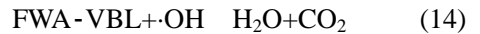
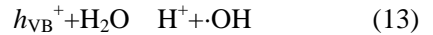


图 9 两种方法对 TiO<sub>2</sub>@酵母复合微球的循环利用

Fig.9 Recycle use of TiO<sub>2</sub>@yeast composite microspheres in two ways

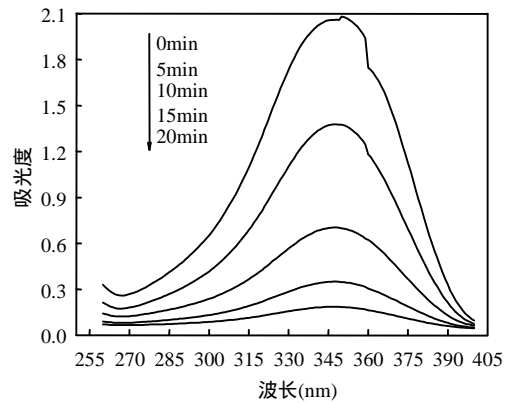


图 10 不同时间下的 UV-vis 图谱

Fig.10 UV-vis spectral changes with reaction time

由图 9 还可看出,在相同再生次数下,用 UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 再生后的 TiO<sub>2</sub>@酵母对 FWA-VBL 的吸附率明显高于 UV 的方法,这是因为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 自身是强氧化剂,同时也经常被用于光催化辅助试剂.在光催化反应过程中,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以捕获光生电子,减少光生电子和空穴的复合,有效提高光催化性



能,从而提高了  $\text{TiO}_2$ @酵母微球的再生性能<sup>[21]</sup>。图 10 为不同时间段下 FWA-VBL 在 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的 UV-vis 图谱,可以看出,FWA-VBL 分子最大吸收波随着时间变化很快趋于消失,也就是说,FWA-VBL 分子主结构很可能已遭到破坏,这也进一步解释了  $\text{TiO}_2$ @酵母微球可以再生利用的原因。

### 3 结论

3.1 通过静电自组装制得的草莓型结构  $\text{TiO}_2$ @酵母微球对 FWA-VBL 具有良好的吸附性能,吸附效果受溶液 pH 影响较大,酸性条件有利于吸附进行; $\text{TiO}_2$ @酵母微球的平衡吸附量随着溶液初始浓度的增加而增加;当  $\text{TiO}_2$ @酵母微球投加量增大时,平衡吸附量却反而减小。

3.2  $\text{TiO}_2$ @酵母微球对 FWA-VBL 的吸附过程可用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型来描述,而实验数据拟合结果表明吸附过程更加符合 Langmuir 模型,说明该吸附反应是单分子层吸附,在温度为 323.15K 下最大吸附量为 167.50mg/g;吸附反应动力学拟合结果表明  $\text{TiO}_2$ @酵母微球更加符合二级吸附动力学模型;吸附热力学中的参数  $\Delta G$  为负值, $\Delta H$  为正值,说明该吸附过程是自发的吸热过程。

3.3  $\text{TiO}_2$ @酵母微球特殊的草莓型结构使其具有良好的再生性能,附着在酵母表面的  $\text{TiO}_2$  通过紫外光照射可使吸附到酵母上的染料分子降解掉;同时, $\text{H}_2\text{O}_2$  可以作为一种氧化助剂,使得  $\text{TiO}_2$  的光催化效果更好,从而提高  $\text{TiO}_2$ @酵母微球的再生效果和重复利用率。

#### 参考文献:

- 范约明,张瑞合,竹百均,等.走向世界的我国荧光增白剂工业[J]. 精细化工原料及中间体, 2010,5:14-21.
- 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.
- Acharya J, Sahu J N, Sahoo B K, et al. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride[J]. Chem. Eng. J., 2009,150:25-39.
- 肖继波,胡勇有,田静.活性艳蓝 KN-R 的生物吸附脱色研究[J]. 中国环境科学, 2004,24(1):64-68.
- Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review[J]. Bioresour. Technol., 2006,97:1061-1085.
- 张慕明,余志晟,张洪勋,等.东方伊萨酵母 YP-1 对染料活性艳红 K-2BP 的脱色[J]. 中国环境科学, 2009,29(12):1266-1271.
- Chen L, Bai B. Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and in Situ Regeneration Studies about Methylene Blue Adsorption by the Raspberry-like  $\text{TiO}_2$ @yeast Microspheres[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013,52(44):15568-15577.
- Bai B, Quici N, Li Z Y, et al. Novel one step fabrication of raspberry-like  $\text{TiO}_2$ @Yeast hybrid microspheres via electrostatic interaction driving self- assembled hetero coagulation for environmental applications[J]. Chem. Eng. J., 2011,170(2/3):451-456.
- Mercier-Bonin M, Ouazzani K, Schmitz P, et al. Study of bioadhesion on a flat plate with a yeast/glass model system[J]. J. Colloid Interf. Sci., 2004,271(2),342-350.
- Barakat M A. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at  $\text{TiO}_2$ -solution interface[J]. J. Colloid Interf. Sci., 2005,291(2):345-352.
- Malik P K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics[J]. J. Hazard. Mater., 2004,113:81-88.
- Wang X, Qin Y. Equilibrium sorption isotherms for of  $\text{Cu}^{2+}$  on rice bran[J]. Process Biochem., 2005,40:677-680.
- Wang L. Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. J. Environ. Manage., 2012,102:79-87.
- Yan Y, Dong X, Sun X, et al. Conversion of waste FGD gypsum into hydroxyapatite for removal of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  from wastewater[J]. J. Colloid Interf. Sci., 2014,429:68-72..
- Vimonses V, Lei S, Jin B, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. Chem. Eng. J., 2009,148:354-364.
- Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. Chem. Eng. J., 1998,70:115-124.
- Wang L, Wang A. Adsorption behaviors of Congo red on the N, O- carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite[J]. Chem. Eng. J., 2008,143:43-50.
- Souza A D, Pina P S, Leão V A, et al. The Leaching Kinetics of a Zinc Sulphide Concentrate in Acid Ferric Sulphate[J]. Hydrometallurgy, 2007,89:72-81.
- 严玉波,董晓丽,孙晓蕾,等.脱硫石膏羟基磷灰石对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附性能的研究[J]. 中国环境科学, 2014,34(8):2040-2048.
- Hirakawa T, Nosaka Y. Properties of  $\text{O}^{\cdot -}$  and  $\text{OH}^{\cdot}$  Formed in  $\text{TiO}_2$  Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and Some Ions[J]. Langmuir, 2002,18:3247-3254.
- Zhang L, Yan F, Wang Y, et al. Photocatalytic Degradation of Methamidophos by UV Irradiation in the Presence of Nano- $\text{TiO}_2$ [J]. Inorg. Mater., 2006,42:1379-1387.

作者简介:吴菲(1990-),女,陕西富平人,长安大学硕士研究生,主要从事纳米催化及污染物治理。