

# 响应面优化 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母固定床吸附及其类 Fenton 再生

宋蕊<sup>1,2</sup> 贺祎<sup>3</sup> 白波<sup>4\*</sup> 王洪伦<sup>4</sup> 索有瑞<sup>4</sup>

(1. 陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710054;  
2. 长安大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 3. 陕西化建工程有限责任公司,  
陕西 杨陵 712100; 4. 中科院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

**摘要:** 通过静电自组装法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母, 并对其进行 SEM 和 XRD 表征。以亚甲基蓝模拟染料废水, 采用响应面方法 (Response Surface Methodology, RSM) 中 Box-Behnken Design (BBD) 设计法对溶液初始质量浓度、流速和 pH 等影响因素进行了优化。通过分析试验结果, 建立了以去除率为响应值的二次多项式模型, 预测最佳条件为亚甲基蓝初始质量浓度为 101.21 mg/L, 流速为 5.48 mL/min, pH = 10.75, 去除率为 63%, 在此条件下做验证性实验 3 次, 最终实测去除率均值为 61.86%, 与预测值具有良好的致性。对亚甲基蓝去除率影响的大小顺序为  $X_3 > X_2 > X_1$ , 即溶液 pH > 溶液流速 > 溶液初始质量浓度。对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母复合微球的多相类 Fenton 再生进行了研究, 基于酵母菌的生物吸附和纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的非均相 Fenton 反应的耦合作用,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母复合材料具有良好的可再生性。

**关键词:** 酵母; 类 Fenton;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 响应面优化; 再生

中图分类号: X842

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0110-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.027

## Absorption optimization in fixed-bed using $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @yeast composites by response surface methodological and their regeneration

SONG Rui<sup>1,2</sup>, HE Yi<sup>3</sup>, BAI Bo<sup>4\*</sup>, WANG Hong-lun<sup>4</sup>, SUO You-rui<sup>4</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Exploration And Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Xi'an 710054, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 3. Shaanxi Petrochemical Industry Construction Co., Ltd., Yang Ling 712100, China; 4. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

**Abstract:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @yeast composites are synthesized by a simple electrostatic-interaction-driven self-assembly heterocoagulation. The composites are characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and powder X-ray diffraction (XRD). The obtained  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @yeast composites are then used in an up-flow packed column to remove the model water contaminant methylene blue dye (MB) by consecutive biosorption-heterogeneous Fenton oxidation regeneration. The optimization is performed by using Box-Behnken Design (BBD) type of response surface methodology (RSM). The secondary polynomial regression model is established with removal rate as response parameter. Under the optimal conditions, the removal rate is 61.86%, which is very close to the predicted value of 63%. The in-situ regeneration of the contaminant-loaded  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @yeast microspheres in multiple cycles is studied through triggering the heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by the supported magnetite, owing to coupled interaction of biosorption features of yeast cells and the excellent Fenton catalytic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles.

**Key words:** yeast; Fenton-like;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; response surface methodology; regeneration

废弃酵母处理有机废水具有易获、成本低、效率高、选择性强及工艺简便等优势<sup>[1]</sup>。其主要是基于酵母细胞壁和有机分子之间的静电、氢键、配位等多种作用力<sup>[2]</sup>。基于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的非均相 Fenton 催化技术是一种高级氧化技术, 具有反应快, 易操作, 氧化速率高, 无选择性等优点, 广泛用于降解各类有毒或难降解有机物<sup>[3]</sup>。前期研究证实<sup>[4]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母可将生物吸附功能和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Fenton 催化功能耦

合, 展现出较好的协同效应。更为重要的是吸附后的酵母能够在室温、常压下通过启动 Fenton 反应而实现吸附位点的原位再生。间歇式吸附处理染料废水, 由于工艺局限, 仅适用于实验室规模, 很少用于工业领域<sup>[5]</sup>。与批量吸附相比, 固定床吸附属于连续性操作, 在大型污水处理中有独特的优势, 如工艺操作简单, 参数可控, 染料废水处理量大, 适用于工业化领域<sup>[6]</sup>。

收稿日期: 2015-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176031); 陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室开放课题基金资助(2015-001)

作者简介: 宋蕊(1990-), 女, 硕士生, 主要从事新型功能材料方面的研究工作, songrui80020@163.com; 白波(1972-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米复合物的制备及应用, 通讯联系人, baibochna@163.com。

目前关于吸附的研究多为单因素,而有关各吸附条件间的交互作用及影响程度的报道不多见<sup>[7]</sup>。响应面法是优化和评价影响反应的各种自变量水平和交互作用的有效方法之一,因具有实验数据少,准确率高,直观性强和预测性能好等优点,已被广泛关注和应<sup>[8-9]</sup>。

笔者在前期对草莓型 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母吸附亚甲基蓝的单因素考察的基础上<sup>[4]</sup>,采用响应面方法中 BBD 设计建立固定床系统处理亚甲基蓝废水的影响因素(浓度、流速和 pH)的多元二次模型,分析了各因素之间的交互作用,并探讨最佳吸附条件。并对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母的再生进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 酵母,河北安琪酵母有限公司生产; 氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、甲醛(CH<sub>2</sub>O)、水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)、双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、亚甲基蓝,西安化学试剂厂生产; 无水乙醇,安徽安特生物化学有限公司生产; 六水合氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,分析纯),天津永晟精细化工有限公司生产。

仪器: 多功能磁力搅拌器,上海第三分析仪器厂生产; LDZ4-1 2 型低速自动平衡离心机,北京京立离心机有限公司生产; 752N 紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产; 恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司生产。

### 1.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母复合微球的制备及表征

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 合成: 将 1.20 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、2 mL CH<sub>2</sub>O 和 5 mL N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 混合于 40 mL 蒸馏水中,并磁力搅拌 15 min,所得溶液转入到反应釜中,于 120℃ 反应 5 h 后冷却至室温。在外加磁场下分离得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

颗粒,用无水乙醇和蒸馏水洗 3 次,80℃ 下干燥。

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母合成: 称取 1 000 mg 酵母并置于烧杯中,分别用水和无水乙醇洗涤 3 次。将洗好的酵母和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 分别分散于 150 mL 蒸馏水中,滴加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1 mol/L) 调节 pH 约为 5 并搅拌 30 min。随后,将所得 2 种悬浮液混合搅拌 1 h,静置 3 h。在外加磁场下分离,用无水乙醇和蒸馏水分别洗涤 3 次,80℃ 下干燥,即得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母。

FE-SEM 通过 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜表征; XRD 图谱由 X' Pert Pro X 射线粉末衍射仪(丹东射线仪器股份有限公司)测定,(Cu Kα, 40 kV 20 mA),Cu Kα 辐射扫描范围为 10~70°。

### 1.3 吸附试验

采用固定床自制反应器装置进行吸附实验。吸附柱材质为玻璃,内径为 8 mm,柱内填充 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母,玻璃管上部与底部分别加塑料布防止吸附剂流失,采用底部进水上部出水。MB 去除率 Y(%) 为:

$$Y\% = (q_{\text{tot}}/m_{\text{tot}}) \times 100\% \quad (1)$$

可用到的公式如下:

总吸附量  $q_{\text{tot}}$  (mg):

$$q_{\text{tot}} = (F \cdot A) / 1\,000 = (F / 1\,000) \int_{t=0}^{t=t_e} C_{\text{ads}} \cdot dt \quad (2)$$

总吸附质量  $m_{\text{tot}}$  (mg):

$$m_{\text{tot}} = (C_0 \cdot F \cdot t_e) / 1\,000 \quad (3)$$

平衡吸附量  $q_e$  (mg/g):

$$q_e = q_{\text{tot}} / m \quad (4)$$

其中,  $F$  是流速 (mL/min),  $A$  是穿透曲线与横轴对应面积,  $C_{\text{ads}}$  是吸附了的 MB 质量浓度 ( $C_{\text{ads}} =$  入口质量浓度 ( $C_0$ ) - 出口质量浓度 ( $C_t$ )),  $m$  是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母质量 (g),  $t_e$  为吸附柱出口质量浓度达到入口质量浓度 99% 的时间。

(上接第 109 页)

[10] Richard F, Stefan C. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(1): 25-32.  
 [11] Aho A, Kumar N, Eranen K et al. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2493-2501.  
 [12] 王超, 陈冠益, 兰维娟, 等. 生物质快速热解制油试验及流程模拟[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 679-683.  
 [13] 马善为, 李明, 陈怡欣, 等. 毛竹热解制备高附加值化学品[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 3237-3242.  
 [14] Dong C Q, Zhang Z F, Lu Q et al. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood[J]. Energy Conversion and Management, 2012, 57: 49-59.  
 [15] 谭洪, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(1): 61-65.

[16] Zhang X D, Sun L Z, Chen L et al. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2014, 108: 35-40.  
 [17] Zhu X F, Lu Q, Li W Z. Fast and catalytic pyrolysis of xylan: Effects of temperature and M/HZSM-5 (M = Fe, Zn) catalysts on pyrolytic products[J]. Front Energy Power Eng China, 2010, 4: 424-429.  
 [18] Lu Q, Tang Z, Zhang Z L et al. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with Pd/SBA-45 catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49: 2573-2580.  
 [19] French R, Czernik S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production[J]. Fuel Process Technol, 2010, 91: 25-32.  
 [20] Wang D H, Xiao R, Zhang H Y et al. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA-FT-IR analysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2010, 89: 171-177. ■

### 1.4 响应面优化实验

利用响应面方法中 BBD 设计原理对浓度 ( $X_1$ )、流速 ( $X_2$ ) 和 pH ( $X_3$ ) 进行优化, 得二阶响应面模型, 并对该模型进行验证。以  $Y\%$  为响应值, 进行 3 因素 3 水平的响应面实验, 结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 响应面设计因素编码及水平

因素	编码	各水平实际值		
		-1	0	+1
质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$X_1$	100	150	200
流速/( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$X_2$	5	10	15
pH	$X_3$	3	7	11

表 2 响应面分析实验设计及结果

序号	各因素			$Y/\%$
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
1	200	10	11	53.06
2	150	15	3	37.69
3	100	15	7	49.30
4	150	5	11	62.78
5	200	15	7	43.89
6	150	10	7	47.87
7	100	10	3	45.73
8	150	15	11	48.89
9	150	10	7	47.75
10	200	5	7	53.34
11	200	10	3	33.34
12	150	10	7	51.02
13	150	5	3	42.34
14	150	10	7	48.98
15	100	5	7	59.33
16	150	10	7	51.42
17	100	10	11	54.87

### 1.5 再生实验

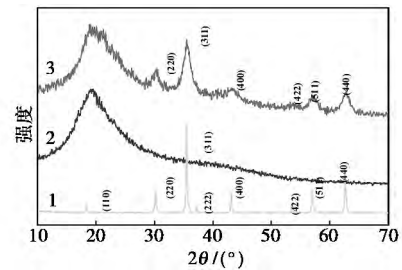
在吸附平衡的固定床中通入 100 mL 蒸馏水, 去除固定床中的 MB。随后, 以 1 mL/min 的流速向固定床中通入  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10%) 1 h, 再通入蒸馏水, 直到无  $\text{H}_2\text{O}_2$  为止。完成以上步骤后, 接着进行重复吸附实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

酵母、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母的 XRD 如图 1 所示。由图 1 中谱线 1 可知, 在  $2\theta = 18.4$ 、 $30.3$ 、 $35.6$ 、 $37.3$ 、 $43.2$ 、 $53.4$ 、 $57.2^\circ$  和  $62.9^\circ$  的峰分别对应

(110)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440), 这与面心立方相纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 卡片一致 (JCPDS. No. 19-0629) [10]。由图 1 中谱线 2 可知, 酵母在  $2\theta = 20^\circ$  时有明显的宽峰, 表明酵母为无定型态。由图 1 中谱线 3 可知,  $2\theta = 20^\circ$  的峰源于酵母, 剩余峰与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 XRD 图谱一致, 这表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与酵母成功结合。

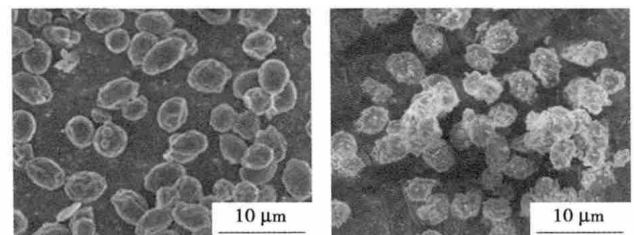


1— $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2—酵母; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母

图 1 XRD 图谱分析

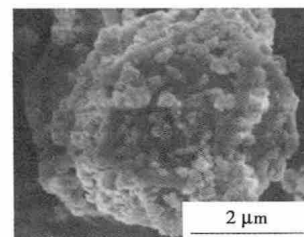
### 2.2 FE-SEM 分析

酵母的 FE-SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出, 酵母细胞表面光滑, 呈椭圆形, 大小均一。由图 2(b) 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母的分散性良好, 分布均匀。与原始酵母相比, 光滑的球形表面变得粗糙。由图 2(c) 可以看出, 酵母表面包裹了大量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 且分布较均匀, 然而酵母表面没有被完全覆盖, 使得复合微球呈现出草莓型结构。



(a) 酵母

(b) 低倍镜下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母



(c) 高倍镜下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母

图 2 FE-SEM

### 2.3 响应面优化实验

#### 2.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @酵母对 MB 去除率的回归模型与方差分析

利用 Design Expert 软件对表 2 中试验数据进行

多元回归拟合,得到 MB 去除率(  $Y$  )对溶液初始质量浓度(  $X_1$  )、流速(  $X_2$  )和 pH(  $X_3$  )三个因素的二次多项式回归模型:

$$Y = 67.22 - 0.25 \times X_1 - 1.77 \times X_2 + 3.50 \times X_3 + 5.80000E - 0.04 \times X_1X_2 + 0.01 \times X_1X_3 - 0.12 \times X_2X_3 + 2.99600E - 0.04 \times X_1^2 + 0.08 \times X_2^2 - 0.17 \times X_3^2 \quad (5)$$

方差分析结果如表 3 所示。其中,  $F$  值和  $P$  值代表相关系数的显著性。由表 3 可知,  $F = 69.17$ ,  $P < 0.0001$ , 说明模型的适应性显著; 失拟项  $F = 0.38$ ,  $P = 0.7711 > 0.05$ , 即失拟项不显著, 无失拟因素存在, 因此可用该回归方程代替实验数据对实验结果进行分析。该模型决定系数  $R^2 = 0.9889$ , 表明其能够解释 98.89% 的响应变化, 矫正决定系数  $R^2_{Adj} = 0.9746$ ,  $R^2$  与  $R^2_{Adj}$  接近 1, 表明模型预测结果与实验结果高度吻合, 可用于实验条件的优化。变异系数  $CV = 2.35\% < 10\%$ , 表明该模型的可信度和精度较高。综上所述, 该二次响应面数据合理, 回归模型达到显著性水平。

表 3 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	$F$ 值	$P$ 值
模型	817.77	9	90.86	69.17	<0.0001
$X_1$	81.92	1	81.92	62.36	<0.0001
$X_2$	180.69	1	180.69	137.54	<0.0001
$X_3$	457.53	1	457.53	348.27	<0.0001
$X_1X_2$	0.084	1	0.084	0.064	0.8075
$X_1X_3$	27.98	1	27.98	21.30	0.0024
$X_2X_3$	21.34	1	21.34	16.25	0.0050
$X_1^2$	2.36	1	2.36	1.80	0.2218
$X_2^2$	15.59	1	15.59	11.86	0.0108
$X_3^2$	32.80	1	32.80	24.97	0.0016
残差	9.20	7	1.31		
失拟项	2.06	3	0.69	0.38	0.7711
净误差	7.14	4	1.78		
总离差	826.96	16			

注:  $P < 0.01$ , 差异极显著;  $P < 0.05$ , 差异显著。

由表 3 还可知,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_1X_3$ 、 $X_2X_3$  和  $X_3^2$  对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母吸附 MB 的效应显著(  $P$  值均小于 0.05), 即浓度、流速、pH、浓度和 pH 的交互项、流速和 pH 的交互项、pH 的平方项影响显著, 其他因素的效应不显著(  $P$  值均大于 0.05)。由  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  的  $F$  值可知, 各因素对 MB 去除率影响的大小顺序为:  $X_3 > X_2 > X_1$ , 即 pH > 流速 > 浓度。

### 2.3.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母吸附 MB 的交互因素响应面分析

在其他影响因素不变的情况下,借助模型可以绘制其中 2 个因素的交互作用对吸附 MB 去除率的影响,结果如图 3 和图 4 所示。

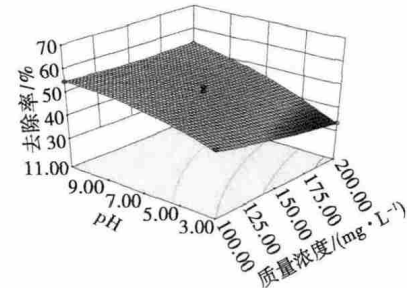


图 3 pH 和质量浓度对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母吸附 MB 的三维曲面图

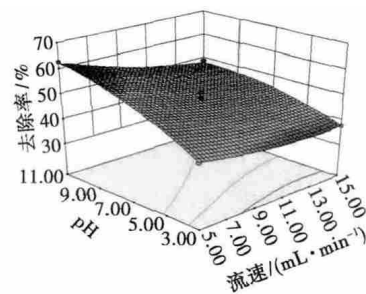


图 4 pH 和流速对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母吸附 MB 影响的三维曲面图

pH 和浓度对去除率影响的三维图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着溶液浓度的减小和 pH 的升高,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母吸附 MB 的去除率呈现上升趋势。酵母等电点 = 3.3, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等电点 = 6.8, 所以,随着 pH 的升高,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母表面负电增多,静电吸引增大,MB 去除率随之增大。随着浓度的增加,传质驱动力随之增大,传质区的移动速度也相应增大,传质区长度所需的时间减少,因此,去除率降低<sup>[11]</sup>。由式(5)可知,  $X_1$  和  $X_3$  项具有正效应( +0.01), 可推测当 pH 和质量浓度共同影响时, pH 所产生的正效应要大于质量浓度带来的负效应, 如果要提高去除率,需同时合理增加 pH 和减小质量浓度。

pH 和流速对去除率影响的三维图谱如图 4 所示。由图 4 可以看出,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母对 MB 的去除率随着流速的降低和 pH 的增大而增大。流速直接影响 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ 酵母与 MB 的接触时间,因此会影响传质速率。根据式(5)可知,  $X_2$  和  $X_3$  项具有负效应( -0.12), 当流速和 pH 共同影响时,如要提高去除率,合理增加 pH 是首选。

### 2.3.3 验证实验

根据 BBD 模型分析, 预测  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母吸附 MB 的最佳条件为: 质量浓度为 101.21 mg/L, 流速为 5.48 mL/min, pH = 10.75, 去除率为 63%。在上述条件下进行验证性实验 3 次, MB 去除率均值为 61.86%, 与预测值接近, 再次说明该模型可靠。

### 2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母吸附 MB 的再生

为了测定  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母的寿命, 控制质量浓度为 100 mg/L, 流速为 5 mL/min, 床层为 1.2 cm, pH = 7 的条件下进行再生-吸附实验。实验结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 尽管经过再生后的  $q_e$  较原始吸附 MB 结果有所下降, 然而, 去除率没有降低。表明再生后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母保留了初始的吸附性能。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母的再生机理为 MB 分子可被吸附于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母中裸露酵母表面, 当加入双氧水后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与双氧水构成类 Fenton 氧化体系, 可降解 MB。具体如下: 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  引入到固定床中, 被  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  激发而产生  $\cdot\text{OH}$ , 同时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的八面体结构可调节  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  形成氧化和还原的可逆转化, 不断产生羟基自由基, 从而降解 MB, 实现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母的再生。

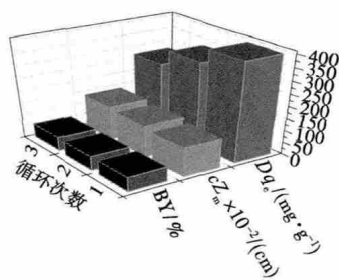


图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母再生循环图

## 3 结论

(1) 通过静电自组装法合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母, 并利用 XRD、SEM 及 EDS 对样品进行表征。结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为面心立方晶型, 成功负载到酵母表面, 分散性良好, 分布均匀。

(2) 以 MB 模拟染料废水, 运用响应面法 BBD 建立固定床二次多项式吸附模型, 预测吸附 MB 最佳条件, 并进行验证, 结果表明, 实验值与预测值有良好的 consistency。

(3) 该模型可描述吸附过程, 且浓度、流速、pH、浓度和 pH 的交互项、流速和 pH 的交互项、pH 的平方项影响显著。各因素对 MB 去除率影响顺序为 pH > 流速 > 浓度。

(4) 引入  $\text{H}_2\text{O}_2$  被  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  激发而产生  $\cdot\text{OH}$ , 可以降解 MB, 实现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ 酵母的再生。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] 范山湖, 孙振范, 鄢泉周, 等. 偶氮染料吸附和光催化氧化动力学[J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 25-29.
- [3] Kong S H, Watts R J, Choi J H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide[J]. Chemosphere, 1998, 37(8): 1473-1482.
- [4] Song R, Bai B, Puma G L, et al. Biosorption of azo dyes by raspberry-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ yeast magnetic microspheres and their efficient regeneration using heterogeneous Fenton-like catalytic processes over an up-flow packed reactor[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. DOI: 10.1007/s11144-015-0854-z.
- [5] Zou W, Zhao L, Zhu L. Adsorption of uranium(VI) by grapefruit peel in a fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 295(1): 717-727.
- [6] Aksu Z, Çağatay Ş Ş, Cönen F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried Rhizopus arrhizus: Determination of column capacity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1): 362-371.
- [7] Song X, Pan Y, Wu Q, et al. Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge[J]. Desalination, 2011, 280(1): 384-390.
- [8] 高永坤, 童延斌, 鲁建江. 响应面分析法优化造纸污泥吸附剂除磷工艺[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1727-1733.
- [9] Duan L, Jia S, Wang Y, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  polyhedra by hydrothermal method: Using L-arginine as precipitator[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(16): 4407-4412.
- [10] Kim N S, Kim J D. Core-shell polymerization for monodispersed hollow polymer spheres embedded with magnetic nanoparticles[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(5): 1721-1729.
- [11] Mohan S V, Mohan S K, Karthikeyan J. IR, XRD and SEM studies to elucidate the mechanism of azo dye sorption interaction with coal based adsorbents and activated carbon from aqueous phase[J]. Journal of Scientific and Industrial Research, 2001, 60(5): 410-415. ■