壳聚糖改性膨润土及其对水中 Pb^{2+} 的吸附性能

刘桃香,许中坚,邱喜阳,赵振

(湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

摘 要:用壳聚糖改性膨润土,制备了一系列不同原料配比的改性膨润土,运用扫描电镜、红外光谱和 X - 衍射对其结构进行表征,表征结果表明,壳聚糖吸附在膨润土的表面,形成了复合吸附剂. 考察了壳聚糖改性膨润土对水中 Pb^{2+} 吸附性能,通过单因素影响吸附实验,确定了壳聚糖改性膨润土吸附水中 Pb^{2+} 的适宜反应条件. 实验结果表明:当 Pb^{2+} 初始浓度为 20 mg/L 时,膨润土和壳聚糖质量比为 1 ∶ 0.01,反应时间为 45 min,pH 值为 5.5,吸附剂用量为 1 g/L,Pb^{2+} 去除率达到 90% 以上. 与膨润土相比,吸附性能得到了很大的提高. 运用 Langmuir 和 Freundlich 方程对该吸附过程进行拟合,吸附行为符合 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温式. 经多次再生,吸附容量基本不变. 通过计算不同温度下各热力学参数 $\triangle G$,$\triangle H$,$\triangle S$ 的值,表明该吸附过程是一个自发的吸热过程.

关键词:壳聚糖;膨润土;吸附;铅离子

中图分类号:X505 **文献标识码**:A **文章编号**:1674 - 5876(2012)01 - 0068 - 07

铅矿的开采、铅铜冶炼、钢铁生产、燃煤燃油、蓄电池生产以及硅酸盐水泥工业,含铅农药及含铅化合物(如铅丹等)的生产和使用,汽车排出的含铅废气等是造成铅污染的主要来源[1,2]. 铅是蓄积性的毒物,主要经消化道和呼吸道侵入人体,蓄积于肝、肾、骨、脾、脑中,引起铅中毒[3,4]. 由于铅不能被生物降解,因此各国均将铅列为水中优先处理的污染物 . 废水中处理铅的方法主要有沉淀法、凝聚法、吸附法和离子交换法[5].

膨润土又叫膨土岩或斑脱岩,是以蒙脱石为主要成分的黏土岩,是应用最为广泛的非金属矿产之一. 蒙脱石为含水的层状铝硅酸盐矿物,理论分子式为 $[(OH)_4Si_8Al_4O_{20}]$,单位晶胞由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成,蒙脱石八面体中的 Al^{3+} 和(或)四面体中的 Si^{4+} 往往部分(或全部)被其他阳离子如 Mg^{2+},Fe^{3+},Fe^{2+},Ni^{2+},Li^{+} 等置换,使层间产生弱的负电荷,从而具有吸附某些阳离子的能力[6]. 膨润土比表面积大,价格低廉,无毒无污染,具有较强的吸附能力[7-10],但由于其在水中具有吸湿膨胀性和分散悬浮性,导致其原土对废水的处理效果较差[11].

壳聚糖是一种含有 $-NH_2$ 和 -OH 的天然高分子化合物,对重金属离子有良好的吸附能力[12-16],且无毒,可以降解,是典型的环境友好材料,但是由于壳聚糖密度小、易漂浮,难于与水中污染物接触,影响了吸附效果,且壳聚糖价格相对较高,单独处理重金属离子时成本偏高[17]. 本文在前人研究的基础上,利用壳聚糖和膨润土的吸附特性,将壳聚糖负载于膨润土上,力求寻找一种价格低廉,无二次污染,对水中重金属离子有良好效果的新型吸附剂.

收稿日期:2012 - 01 - 16

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(05JJ30017);湘潭市科技计划资助项目(SF2005 - 09)

通信作者:许中坚(1967 -),男,湖南洞口人,博士,教授,研究方向:环境污染控制. E - mail: xu67zj@126.com

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

原料及试剂:钠基膨润土(信阳港虹保温材料有限公司),壳聚糖(脱乙酰度≥90%),冰醋酸(AR),氢氧化钠(AR),盐酸(AR),硝酸(GR),硫酸(GR),硝酸铅(AR),硫酸铅(AR),氯化铅(AR),醋酸铅(AR),双硫腙(AR),邻二氮菲(AR),硫氰化铵(AR),硫脲(AR),4-(2-吡啶偶氮)-间苯二酚(AR),六偏磷酸钠(AR),氯化铝(AR).

主要仪器:JMS-6380LV 型扫描电镜(日本电子株式会社),PE-2000 型红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司),Rigaku-Dmax-2550 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),UV1102 紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司),80-1 型离心机(金坛市大地自动化仪器厂),DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司),ZD-85A 气浴恒温振荡器(金坛市中大仪器厂),电子天平(奥豪斯国际贸易有限公司),pHS-25(数显)pH 计(上海精密科学仪器有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 膨润土的提纯

经试验测定供试钠基膨润土的阳离子交换量为 64 mmoL/100 g,因此需要进行提纯.膨润土的提纯有干法和湿法提纯,由于所选的膨润土蒙脱石含量较低,故采用湿法提纯[18].

取 120 g 膨润土原矿于 1 000 mL 烧杯中,加入蒸馏水配置成 15% 的泥浆,强力搅拌 30 min,静置沉降 10 min,弃去粗渣,在上层悬浮液中加入分散剂六偏磷酸钠 2.0 g,充分搅拌 1.5 h,静置过夜,倾出上层悬浮液,弃去沉渣,在上层悬浮液中加入 2.0 g 氯化铝,搅拌 5 min,静置分层,弃去上清液,离心过滤,110 ℃烘干,研磨备用.经测定,提纯的膨润土阳离子交换量达到 117 mmoL/100 g.

1.2.2 壳聚糖改性膨润土的制备

用体积分数为 5% 的醋酸溶液将壳聚糖缓慢溶解为 0.005 g/mL 的壳聚糖溶液.取一定量的壳聚糖溶液将膨润土调成糊状,膨润土与壳聚糖的质量比分别为 1∶0.005,1∶0.01,1∶0.02,1∶0.04,以下简称 B-C1∶0.005,B-C1∶0.01,B-C1∶0.02,B-C1∶0.04.充分浸润 70 min,于 50 ℃烘干,研磨备用.

1.2.3 分析与表征方法

阳离子交换量按照文献[18]测定;水中铅离子含量参照文献[19]Pb(Ⅱ)-双硫腙-PAR 水相光度法测定.

膨润土和改性膨润土的表征:在 JMS-6380LV 型扫描电镜下观察膨润土和改性膨润土的微观形貌,并拍摄图片;用 PE-2000 型红外光谱仪进行红外吸收光谱测定,采用 KBr 压片,在 4 000 ~ 450 cm^{-1} 范围内摄谱;利用 Rigaku-Dmax-2550 型 X-射线衍射仪进行 XRD 分析,工作参数条:Cu Kα 靶(λ = 0.154 056 nm),扫描电压电流 40 kV/250 mA,步宽为 0.02°,扫描速度 4°/min,扫描范围 3° ~ 40°.

1.2.4 吸附与解吸实验

吸附实验:取一定量的 Pb^{2+} 溶液于锥形瓶中,加入适量的吸附剂,用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 值,搅拌吸附一定时间,离心,取上清液测定 Pb^{2+} 浓度.

解吸附再生实验:吸附达到平衡后,将吸附剂和溶液分离,向吸附剂中加入 0.1 mol/L HCl 25 mL,恒温震荡 3 h,过滤.吸附剂用二次蒸馏水反复洗涤至中性,于 50 ℃烘干.再生后的吸附剂可以反复使用.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖改性膨润土的形貌结构特征

图 1 为膨润土和壳聚糖改性膨润土的扫描电镜图,由图 1 可以看出,改性前后,外貌明显不同,膨润土结构紧密,表面只有少量孔洞,壳聚糖改性膨润土表面明显疏松,并且比较均匀.

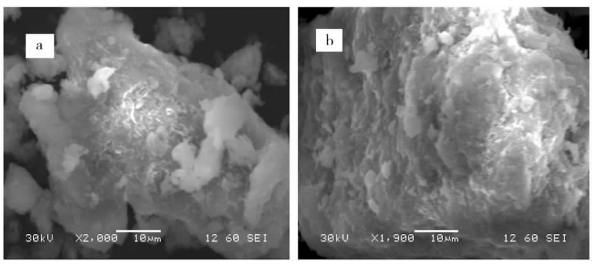


图 1 膨润土(a)和壳聚糖改性膨润土(b)的 SEM 图

Fig. 1 SEM of raw and modified bentonite

图 2 为膨润土和壳聚糖改性膨润土的红外光谱图,从图 2 中可以看出峰型大致相同,基本是属于同一种物质.图中谱 a 和 b 在波数 3 628 cm^{-1} 处是膨润土

结构内羟基伸缩振动,3 437 cm^{-1}为层间水分子羟基伸缩振动,1 636 cm^{-1}为层间水分子羟基弯曲振动,1 049 cm^{-1}处有很强的 Si－O－Si 伸缩振动,803,628,521 cm^{-1}分别为 Mg－OH、Si－O－Al 和 Si－O－Mg 弯曲振动. 比较谱 a,b 可以发现,b 中 3 437 cm^{-1}和 1 049 cm^{-1}处的峰宽和吸收峰面积明显变大,说明 AlO_6 八面体和壳聚糖有着明显的化学吸附[20].

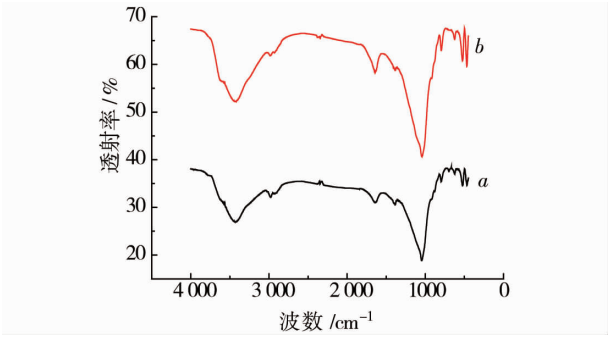


图2　红外吸收光谱图(a－膨润土,b－壳聚糖改性膨润土)

Fig. 2 FT－IR spectra of raw and modified bentonite

图 3 为膨润土和壳聚糖改性膨润土的 XRD 图,由图 3 可知,膨润土在 2θ = 5.84 °有明显的、尖锐的 001 峰,壳聚糖改性膨润土的 2θ 角度基本不变,根据布拉格定律 $\lambda = 2d\sin\theta$,膨润土的层间距没有扩大,说明壳聚糖没有插层到膨润土中,只是吸附在膨润土的表面,形成了复合吸附剂. 这可能是因为壳聚糖的分子量太大,不易插层到膨润土中,另外,蒙脱石八面体中的 Al^{3+}和(或)四面体中的 Si^{4+}往往部分(或全部)被其他阳离子如 Mg^{2+},Fe^{3+},Fe^{2+},Ni^{2+},Li^{+}等置换,使层间产生弱的负电荷,壳聚糖分子中含有较多的氨基,当其溶解在酸性容易中时,即带有正电荷,膨润土和壳聚糖通过正负电荷的吸引结合在一起,形成复合吸附剂[21].

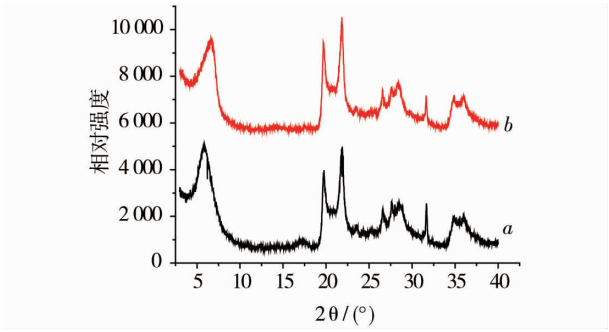


图3　XRD 图(a－膨润土,b－壳聚糖改性膨润土)

Fig. 3 XRD of raw and modified bentonite

2.2　影响壳聚糖改性膨润土吸附铅的因素

2.2.1 壳聚糖负载量对吸附率的影响

取 20 mg/LPb^{2+}溶液 50 mL 于锥形瓶中,加入 0.5 g膨润土,B－C1 ： 0.005,B－C1 ： 0.01,B－C1 ： 0.02,B－C1 ： 0.04,室温下震荡 1 h,考察它们对吸附率的影响,如图 4 所示.

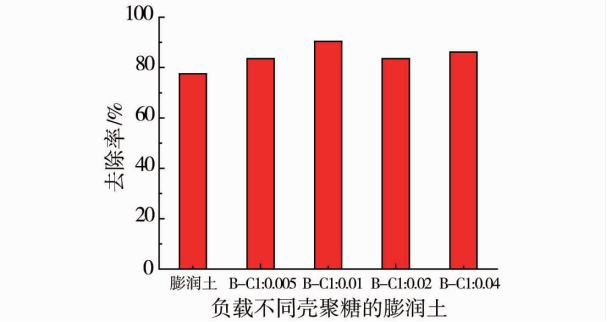


图4　壳聚糖负载量对吸附率的影响

Fig. 4 Effect of chitosan load rate on the removal ratio of Pb^{2+}

由图 4 可以看出,改性后的膨润土对 Pb^{2+}的吸附率明显增大,当膨润土与壳聚糖的质量比为 1 ： 0.01 时,吸附率最大,达到 90.43%. 所以,1 ： 0.01 为膨润土比壳聚糖的最佳质量比. 当加入壳聚糖的质量较少时,随着壳聚糖的增加,吸附量增大,这时由于引进的壳聚糖中－NH_2 和－OH 增大了对金属离子的吸附量;当壳聚糖的量进一步增大时,造成了膨润土孔道的堵塞,对吸附重金属离子不利.

2.2.2　吸附率随震荡时间的变化

取 20 mg/L Pb^{2+}溶液 50 mL 于锥形瓶中,加入 0.5 g B－C1 ： 0.01, 室温下震荡, 考察吸附率随震荡时间的变化情况, 结果如图 5 所示. 震荡时间为 45 min 时, 已基本达到吸附平衡, 所以吸附时间定为 45 min.

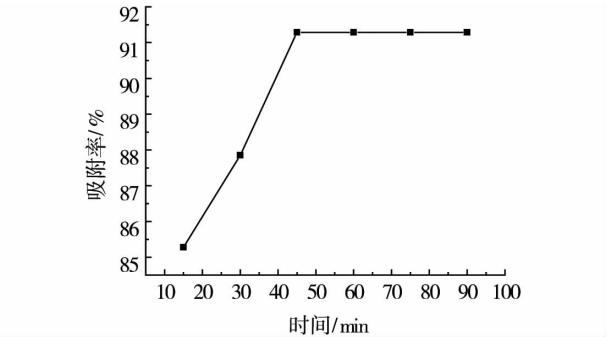


图5　吸附率随震荡时间的变化

Fig. 5 Effect of time on the removal ratio of Pb^{2+}

2.2.3　pH 值对去除率的影响

按 2.2.2 节,用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 值为 2.05,2.97,3.98,5.00,5.91,6.51,7.00,8.91 和 9.86,室温下震荡 45 min,考察 pH 值对去除率的影响,如图 6 所示. pH 对吸附率的影响很大,酸性较大时,改性膨润土对 Pb^{2+} 的吸附率很低,随着 pH 值增大,吸附率逐渐增强,当 pH≥7 时,Pb^{2+} 去除率可以达到 100%. 这是因为酸性较大时,水中的 H^+ 与改性膨润土发生阳离子交换反应,抢占了改性膨润土的吸附位点,和 Pb^{2+} 形成竞争吸附[22]. 当 pH≥7 时,Pb^{2+} 和水中的 OH^- 生成难溶的白色氢氧化物沉淀. 因此,pH 值最好控制在 5 ~6.5 之间.

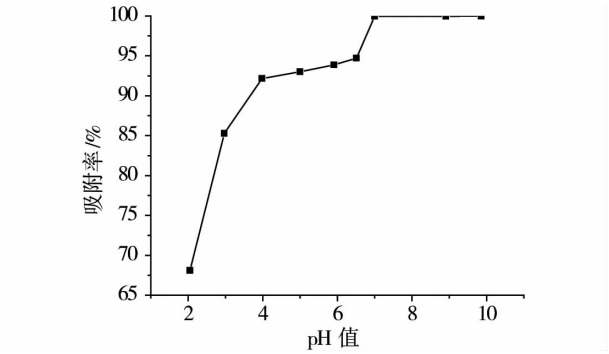


图 6　pH 值对 Pb^{2+} 去除率的影响

Fig. 6 Effect of pH value on the removal ratio of Pb^{2+}

2.2.4　吸附剂投加量对吸附率的影响

调节 pH 值为5.5,加入不同剂量的B－C1∶0.01,其他条件不变,考察不同剂量的吸附剂对吸附率的影响,结果见图 7. 随着壳聚糖改性膨润土投加量的增大,吸附率逐渐增加,当投加量为 1.0 g/L 时,水溶液中 Pb^{2+} 的吸附率达到90.14%,吸附剂用量继续增加,吸附率没有很大变化,从经济效益考虑,投加量选择 6 g/L比较合适.

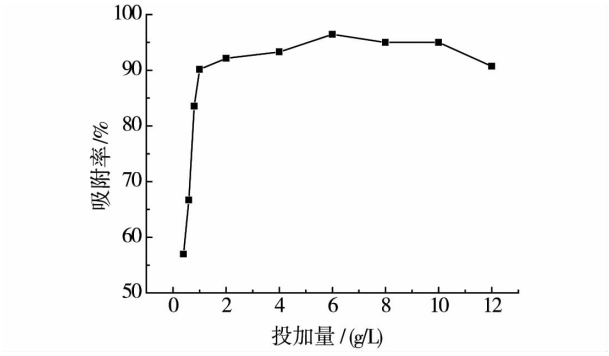


图 7　吸附剂投入量对吸附率的影响

Fig. 7　Effect of adsorbent mass on the removal ratio of Pb^{2+}

2.3　吸附等温线与吸附等温式

配置一系列不同浓度的 Pb^{2+} 溶液 50 mL,浓度分别为 10,20,30,40,50,60 mg/L,加入0.3 g B－C1 ∶0.01,调节 pH=5.5,室温下震荡反应 45 min. 改性土对铅离子的吸附等温线如图 8 所示,随着浓度的增加,吸附量逐渐增大,当浓度达到 50 mg/L 时基本达到饱和.

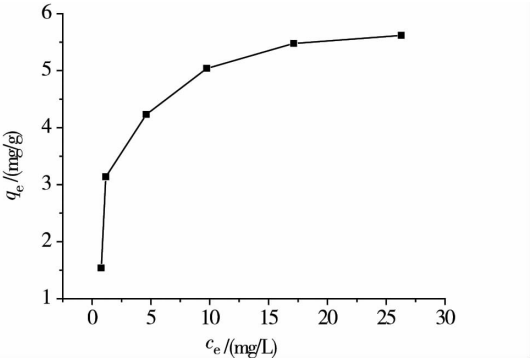


图 8　吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms

目前常用的吸附模型有 Langmiur 和 Freundlich. Langmiur 模型主要假设吸附质在吸附剂表面是单分子层吸附,表面上各个吸附位分布均匀,发生吸附时焓变相同. Langmiur 等温吸附模型的线性方程为

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_0} + \frac{1}{q_0 b}. \tag{1}$$

式中,c_e:平衡时 Pb^{2+} 质量浓度(mg/L);q_e:平衡时吸附容量(g/L);q_0:饱和吸附容量(g/L);b:Langmiur 等温吸附模型常数.

Freundlich 模型是用来描述非均相吸附体系的经验式模型,若固体表面是不均匀的,交换吸附平衡常数将于表面覆盖度有关. Freundlich 吸附等温式的对数表达式为

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n}\ln c_e. \tag{2}$$

式中,K,n:经验常数,K 与吸附量有关,n 与吸附强弱有关.

用 Langmiur 和 Freundlich 为吸附模型对图 8 数据进行模拟,结果见表 1. 由表 1 可以看出,壳聚糖改性膨润土对水中铅离子的吸附均符合 Langmiur 和 Freundlich 模型,但是 Langmiur 模型的相关系数 R = 0.999 5 大于 Freundlich 模型的相关系数 R =0.990 6,可以认为该吸附过程属于单层吸附[23].

表 1　B－C1 ∶ 0.01 吸附水中 Pb^{2+} 的 Langmuir 和 Freundlich 方程参数及相关系数

Tab. 1 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich about the adsorption of Pb^{2+} onto B－C1 ∶ 0.01

Langmuir 等温方程			Freundlich 等温方程		
q_0/(mg/g)	b/(L/mg)	R	K	n	R
5.91	0.69	0.999 5	1.53	5.14	0.990 6

2.4　吸附热力学

吸附剂投入量为 6 g/L,其他条件不变,在温度分别为 30,40,50 和 60 ℃时考察温度对吸附率的影响,并进行热力学研究. 根据 Saltali[24－26] 等常用的吸附热力学计算方法,热力学计算公式如下所示.

$\triangle G$ 的计算公式如下:

$$\triangle G = -RT\ln K_D. \tag{3}$$

式中,R:气体常数(8.314 J/mol · K);T:绝对温度(K);K_D:分配系数,其计算公式为 $K_D = \frac{q_e}{c_e}$.

$\triangle G$,$\triangle H$,$\triangle S$ 三者之间的关系为

$$\triangle G = \triangle H - T\triangle S; \tag{4}$$

$$\ln K_D = \frac{\triangle S}{R} - \frac{\triangle H}{RT}. \tag{5}$$

以 $\ln K_D$ 对 $1/T$ 作图,如图 9. 吸附热力学参数图的相关线性系数为 R =0.998 3. 由相关数据和公式,计算得出 $\triangle G$,$\triangle H$,$\triangle S$ 的数值变化值,见表 2.

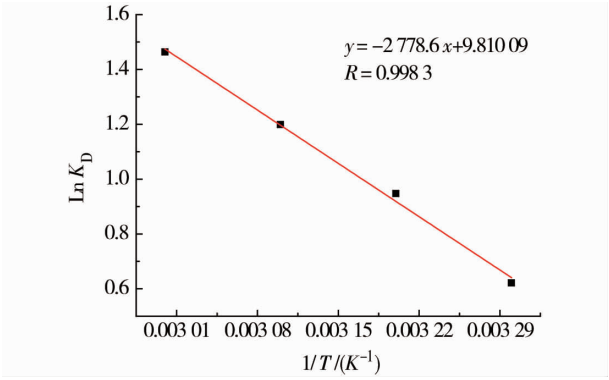


图 9　吸附热力学参数图

Fig. 9 Adsorption thermodynamic parameters

表 2　吸附热力学参数

Tab. 2 Adsorption thermodynamic parameters

T/K	$\triangle G$/(kJ/mol)	$\triangle H$/(kJ/mol)	$\triangle S$/(J/mol · K)
303.15	−1.565		
313.15	−2.465	23.101	81.561
323.15	−3.220		
333.15	−4.053		

由表 2 可知,不同温度下,$\triangle G$ 均为负值,说明该过程是自发进行的. 随着温度升高,$\triangle G$ 变小,说明高温有利于反应进行,吸附推动力增大,从而使吸附量增大. $\triangle H$ 为正值,说明壳聚糖改性膨润土吸附水中 Pb^{2+} 的过程是吸热反应,温度升高有利于反应进行,所以温度升高使吸附量增加. $\triangle S$ 为正值,说明体系混乱度增加. 根据吸附交换理论,对于固－液交换吸附,在壳聚糖改性膨润土上要吸附 Pb^{2+},先要将吸附剂上大量的水分子解吸下来,这些原本紧密排列的水分子解吸至自由运动状态,是一个熵增大的过程[27]. 溶质分子从溶液中吸附交换到固－液界面会失去一部分自由能,这是熵减少的过程. 整个体系的熵变时上述两个过程的熵变之和,其值为正值,说明整个体系的混乱度增大.

2.5　解吸附再生实验

由于壳聚糖改性膨润土对铅离子的主要吸附方式是离子交换,所以可以选用酸作解吸剂. 常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸等,本文选用的是 0.1 mol/L 的 HCl,按 1.2.4 方法进行对其进行解吸再生. 壳聚糖改性膨润土经 4 次循环使用后,对 20 mg/L Pb^{2+} 的吸附率从 96.44% 降低到 96.29%,95.21%,93.78%,91.78%,说明改性土至少可以循环使用 4 次.

3　结论

1)壳聚糖改性膨润土比未改性的膨润土和壳聚糖对水中 Pb^{2+} 的吸附性能明显增强,再生能力强,是一种无污染的吸附剂.

2)膨润土和壳聚糖质量比为 1 ∶ 0.01;反应时间为 45 min;pH 值为 5 ~ 6.5 时吸附效果最好;Pb^{2+} 初始浓度为 20 mg/L 时,吸附剂用量为 1 g/L 时,去除率达到 90% 以上.

3)吸附过程符合 Langmiur 和 Freundlich 模型,其中 Langmiur 模型的线性相关系数更高,可以认为该吸附过程为单层吸附.

4)该吸附过程是一个自发的吸热过程.

参考文献:

[1]　刘敬勇. 环境铅污染来源的铅同位素示踪研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报,2007,26(s):563－564.
LIU Jingyong. The environment of the lead contamination lead isotope tracer research progress[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and

Geochemistry, 2007,26(s):563 – 564.

[2] 金玫华,张鹏. 铅酸蓄电池制造行业职业性铅危害文献分析[J]. 环境与职业医学,2010,10(27):641 – 643.
JIN Meihua, ZHANG Peng. Literature analysis on present status of occupational lead hazards in lead – acid battery manufacture industry [J]. Hypertension, 2010,10(27):641 – 643.

[3] Ouyang H, Vogel H J. Metal ion binding to calmodulin: NMR and uorescence studies[J]. Biometals, 1998,11:212 – 213.

[4] 刘玉莹. 环境铅污染来源及对儿童的危害[J]. 职业与健康,2003,19(6):8 – 9.
LIU Yuying. Sources of lead pollution and its harm to children[J]. Occupation and health, 2003,19(6):8 – 9.

[5] 金娜,印万忠. 铅的危害及国内外除铅的现状[J]. 有色矿冶,2006,22(s):114 – 115.
JIN Na, YIN Wanzhong. The harm of lead and the domestic and foreign status of removing lead [J]. Non – ferrous mining and metallurgy, 2006,22(s):114 – 115.

[6] 朱利中,陈宝梁. 有机膨润土及其在污染控制中的应用[M]. 北京:科学出版社,2006.
ZHU Lizhong, CHEN Baoliang. Advances in application of organoben tonites in wastewater treatment[J]. Beijing: Science Press, 2006.

[7] Manohar D M, Noeline B F, Anirudhan T S. Removal of vanadium (Ⅳ) from aqueous solutions by adsorption process with aluminum – pillared bentonite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005,44(17):6676 – 6684.

[8] Saha U K, Taniguchi S, Sakurai K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum and hydroxyaluminosilicate – montmorillonite complexes[J]. Soil Science Society of America journal, 2002,66:117 – 128.

[9] Lenoble V, Bouras O, Deluchat V, et al. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002,255:52 – 58.

[10] 胡克伟,贾冬艳,颜丽,等. 膨润土对重金属离子的竞争性吸附研究[J]. 土壤通报,2011,42(2):467 – 470.
HU Kewei, JIA Dongyan, YAN Li, et al. Effect of bentonite on competitive adsorption of heavy metals ions[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2011,42(2):467 – 470.

[11] 杨莹琴,王建旭,陈慧娟. N,O – 羧甲基壳聚糖插层膨润土纳米复合材料的结构和性能[J]. 非金属矿,2009,32(5):39 – 41.
YANG Yingqin, WANG Jianxu, CHEN Huijuan. Structure and performance of N,O – carboxymethyl chitosan intercalation bentonite nanocomposites[J]. Non – Metallic Mines, 2009,32(5):39 – 41.

[12] Ganjidoust H, Tatsumi K, Yamagishi T, et al. Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper wastewater[J]. Water Science and Technology, 1997,35(2 – 3): 291 – 296.

[13] Baba Y, Noma H, Nakayama R, et al. Preparation of chitosan derivatives containing methylthiocamoyl and phenylthiocarbamoyl groups and their selective adsorption of copper(Ⅱ) over iron(Ⅲ) [J]. Analytical Sciences, 2002,18:359 – 361.

[14] Zhang X L, Niu H Y, Pan Y Y, et al. Chitosan – coated octadecyl – functionalized magnetite nanoparticles: preparation and application in extraction of trace pollutants from environmental water samples [J]. Analytical Chemistry, 2010,82:2363 – 2371.

[15] 程珊珊,杨锡洪,章超桦,等. 壳聚糖对镉铅混合离子吸附作用的研究[J]. 现代食品科技,2011,27(3):257 – 263.
CHENG Shanshan, YANG Xihong, ZHANG Chaohua, et al. Adsorption of mixed cadmiun and plumbum ions by chitosan[J]. Modern Food Science and Technology, 2011,27(3):257 – 263.

[16] Gregorio C. Recent developments in polysaccharide – based materials used as adsorbents in wastewater treatment[J]. Progress in Polymer Science, 2005,30:38 – 70.

[17] Braier N C, Jishi R A. Density functional studies of Cu^{2+} and Ni^{2+} binding to chitosan[J]. Journal of Molecular Structure, 2000,499 (1 – 3):51 – 55.

[18] 叶力佳,刘建远. 低品位膨润土的提纯及其钠化工艺条件优化研究[J]. 矿冶,2008,17(3):21 – 25.
YE Lijia, LIU Jianyuan. Study on purification of a low grade Ca – bentonite and optimal technological conditions of it's Na – activation [J]. Mining and Metallurgy, 2008,17(3):21 – 25.

[19] 范晓燕,董杰. Pb(Ⅱ) – 双硫腙 – PAR 水相光度法测定样品中铅[J]. 理化检验 – 化学分册,2011,37(6):258 – 260.
FAN Xiaoyan, DONG Jie. Photometric determination of lead(Ⅱ) with double chromogenic reagents dithizon and par in aqueous solution[J]. Part B: Chemical Analysis, 2011,37(6):258 – 260.

[20] 刘维俊,刘兰侠,刘志芳,等. 壳聚糖改性膨润土吸附剂的研制及其吸附性能研究[J]. 化学世界,2005(7):385 – 388.
LIU Weijun , LIU Lanxia , LIU Zhifang, et al. Preparation and adsorptive characteristic of chitosan loaded on bentonite [J]. Chemical World, 2005(7):385 – 388.

[21] 马勇,王恩德,邵红. 膨润土负载壳聚糖对 Cu^{2+} 的吸附作用[J]. 安全与环境学报,2005,5(1):41 – 43.
MA Yong, WANG Ende, SHAO Hong. Adsorption on Cu^{2+} of chitosan supported by bentonite [J]. Journal of Safety and Environment, 2005,5(1):41 – 43.

[22] Aksu Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium(Ⅱ) biosorptions by C. vulgaris in a batch system: effect of temperature [J]. Separations and Purifications Technology, 2001, 21: 285 – 294.

[23] 冯宁川. 橘子皮化学改性及其对重金属离子的吸附行为研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.
FENG Ningchuan. Study on chemical modifieation of orange peel and its adsorption behavior for heavy metal ions [D]. Changsha: Central South University, 2009.

[24] Saltali K, San A, Aydin M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental

quality,2007,141(1):258 - 263.
[25] Borah D, Satokawa S, Kato S, et al. Surface - modified carbon black for As(Ⅴ) removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008,319(1):53 - 62.
[26] Sari A, Tuzen M, Uluozlu O D, et al. Biosorption of Pb(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) from aqueous solution by lichen (Cladonia furcata) biomass [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007,37(2):151 - 158.
[27] 倪晓宇,吴娟. 铅离子的生物吸附动力学及吸附热力学研究[J]. 生物技术,2008,18(2):29 - 34.
NI Xiaoyu, WU Juan. Study of biosorption kinetics and thermodynamics of lead[J]. Biotechnology, 2008, 18(2): 151 - 158.

Adsorption behaviour of Pb^{2+} in aqueous solution on bentonite modified by chitosan

LIU Taoxiang, XU Zhongjian, QIU Xiyang, ZHAO Zhen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: A series of different molar ratio of bentonite modified by chitosan were prepared from bentonite using chitosan as modified agent. This paper studied the structure of them by means of scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and X - ray diffraction. The results showed that the chitosan was adsorbed on the surface of bentonite to form a composite adsorbent. It was applied in treatment of Pb^{2+} in aqueous solution by a single factor affecting the adsorption experiments to determine the suitable reaction conditions. The results showed that when the initial concentration of Pb^{2+} is 20 mg/L, with the conditions of bentonite and chitosan quality ratio of 1 ∶ 0.01, reaction time was 45 min, pH was 5.5, adsorbent dosage was 1 g/L, the removal rate Pb^{2+} was over 90%. The removal ratio of using chitosan modified bentonite was higher than bentonite. At the same time, the equilibrium isotherms for adsorption were correlated to the Langmuir equation and Freundlich equation. The saturation adsorption capacity of bentonite modified by chitosan was almost unchanged after regeneration for several times. Through the calculation of the thermodynamic parameters $\triangle G$, $\triangle H$, $\triangle S$ values under different temperature, indicated that the adsorption process was a spontaneous endothermic process.

Key words: chitosan; bentonite; adsorption; lead ions