

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2018.05.010

壳聚糖/羟基镧复合改性膨润土对 Pb(II) 的吸附特性

边凌涛¹, 张连科², 李海鹏², 高艳宏³

(1. 重庆电子工程职业学院 建筑与材料学院, 重庆 401331; 2. 内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头 014010; 3. 重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

摘要:为改善钠基膨润土对 Pb(II) 的吸附效果, 以壳聚糖和羟基镧作为柱化剂, 采用水热法对钠基膨润土进行柱撑改性, 制得壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土(GZ-P)。利用 XRD、FTIR、SEM 等手段对 GZ-P 进行表征分析, 研究了 GZ-P 对 Pb(II) 的吸附行为。研究表明: 壳聚糖和羟基镧离子插入到膨润土层间, 起到了“柱撑”的作用, 颗粒变得更加饱满密实, 表面空隙和粗糙程度有所增加; 在 25 °C, 吸附时间为 120 min 时, GZ-P 对 Pb(II) 的去除率和吸附量随 pH 值的增加呈现先增后减再增的态势, 在 pH=4 时去除率最高, 达到 98.93%, 最大吸附量为 33.67 mg·g⁻¹, 在 pH=6 时的吸附量最少, 但去除率也超过 85%; GZ-P 对 Pb(II) 的吸附等温线与 Langmuir 方程拟合较好, 为近单分子层吸附; 吸附动力学过程可用准二级动力学模型描述, 主要受化学吸附的控制。

关键词:壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土(GZ-P); 吸附; Pb(II); 吸附等温线; 动力学

中图分类号:X703.5

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2018)05-076-09

Adsorption property on Pb(II) of bentonite modified by chitosan/hydroxy-lanthanum

BIAN Lingtao¹, ZHANG Lianke², LI Haipeng², GAO Yanhong³

(1. School of Architecture and Material, Chongqing College of Electronic Engineering, Chongqing 401331, P.R.China; 2. School of Environment and Energy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P.R.China; 3. School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, P.R.China)

Abstract: To improve adsorption effect of Na-bentonite on Pb(II), chitosan/hydroxy-lanthanum complex pillared bentonite (GZ-P) is prepared by hydrothermal synthesis method using Na-Bentonite modified with the mixture of chitosan and hydroxy-lanthanum cation as pillared agent. The properties of GZ-P are characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrum (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and other analytical methods. And the adsorption property of Pb(II) by GZ-P is discussed. The results show that the mixture of chitosan and hydroxy-lanthanum cation intercalates into bentonite and plays the role of pillar. The particles become fuller and denser. Surface voids and roughness

收稿日期:2018-01-05

基金项目:重庆市教育委员会资助项目(KJKJ1730418, KJKJ1730413)。

Supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJKJ1730418, KJKJ1730413).

作者简介:边凌涛(1973—),男,副教授,主要从事环境技术、工程管理等研究。

张连科(联系人),男,副教授,博士研究生,主要从事土壤化学及污染修复方向的研究工作,(E-mail)lkzhang@imust.cn。

increases. Removal rate and adsorption capacity of Pb(II) by GZ-P increase first and then decrease, and increase again with the increase of PH value when the temperature is 25 °C and reaction time is 120 min. The highest removal rate reached to 98.93% and the maximum Pb^{2+} adsorption capacity is 33.67 mg/g when initial pH is 4. The least adsorption capacity is found when pH is 6. However, the removal rate is more than 85% even under that condition. Langmuir equation could better imitate the adsorption isothermal process of GZ-P to Pb(II), and the adsorption process could be fitted by the pseudo-second order model, which indicates that Pb(II) ions are adsorbed onto GZ-P by chemical interactions via monolayer.

Keywords: chitosan/hydroxy-lanthanum complex modified bentonite (GZ-P); adsorption; pb (II); adsorption isotherms; kinetics

铅是自然界中常见的重金属,可在人体蓄积,导致贫血、神经机能失调和肾损伤等健康问题^[1],因此对含铅废水的治理一直备受关注^[2]。目前废水中铅的处理方法主要有离子交换、化学还原、膜分离和吸附法等,其中吸附法由于具有高效、经济、简便、选择性好等特点而倍受青睐^[3-5]。文献报导的铅吸附剂主要有地质类材料(沸石、粘土等)、生物类材料(单宁类、木质素类、壳聚糖类等)和合成类材料(聚乙烯基树脂、硅胶基树脂等)^[6-7]。在众多的吸附材料中,膨润土离子交换能力和吸附性能较好^[8-9],是目前广泛应用的一类材料,羟基金属柱撑后吸附能力更佳,潜力巨大^[10-11]。稀土元素镧对铅有良好的去除能力^[12],且柱撑改性加入稀土镧会增加柱撑制备物的稳定性^[13]。此外,壳聚糖因分子含有大量的—OH、—NH₂等基团,吸附重金属离子性能良好,也受到人们的广泛关注^[14-15]。Tsai等^[16]将壳聚糖负载膨润土(CCB)复合材料作为固定床吸附多金属体系中 Pb(II),Cu(II)和 Ni(II)研究的吸附剂,在多金属废水中,复合吸附剂对它们的最大吸附容量分别为 13.49 mg/g、12.14 mg/g 和 10.29 mg/g。张军丽等^[17]合成酰化壳聚糖后与膨润土通过化学键合得到了酰化壳聚糖改性膨润土复合吸附剂,在吸附时间为 1 h、温度为 50 °C、用量为 0.1 g、pH 为 5 时,对 Pb^{2+} 的吸附效果较好。刘桃香等^[18]考察了壳聚糖改性膨润土对水中 Pb^{2+} 吸附性能,结果显示: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。若采用稀土镧和壳聚糖同时对钠基膨润土进行柱撑改性,势必能够充分发挥它们的优良吸附性能,但此方面的研究报道尚不多见。研究利用羟基镧和壳聚糖对钠基膨润土进行复合柱撑改性,形成壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土(GZ-P),分析溶液 pH 对 GZ-P 吸附 Pb(II)的影响,GZ-P 对 Pb(II)的吸附等温线和动力学模型,探讨其吸附机制,以为重金属铅废水的治理提供理论指导和实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

原料和材料:膨润土(河南信阳),壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95\%$,上海晶纯生化科技股份有限公司),氯化镧($LaCl_3 \cdot 7H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸铅($PbNO_3$)、硝酸钠($NaNO_3$)、硝酸银($AgNO_3$)、盐酸(HCl)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$)等药剂均为分析纯,实验所用水为去离子水。使用 $PbNO_3$ 配制浓度为 1 000 mg/L 的 b(II)储备液。

主要仪器:PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁);SHA-BA 型恒温水浴振荡器(金坛荣华);BSA124S 型电子天平(德国 Sartorius);JK-MSH-PRO-6B 型加热磁力搅拌器(上海麦尚);PH-240(A)型电热恒温干燥箱(上海恒一);HC-3018 型高速离心机(中科中佳);AA800 型原子吸收光谱仪(美国 Perkin Elmer)。

1.2 壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土的制备

由膨润土原土提纯钠化制得钠基膨润土(Na-B),阳离子交换量为 0.96 mmol/g,粒径度为 300~325 目^[19]。

1.2.1 柱化剂的制备

羟基镧柱化剂:将所需量的 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在烧杯中,置于磁力搅拌器上不断加热搅拌,使用蠕动泵以 1 ml/min 的速率匀速注入 NaOH 溶液,直至 $(\text{OH}^-):[\text{La}^{3+}]=2.5$ 为止,然后在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下持续搅拌 2 h ,再置于 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡器内陈化 48 h 。

壳聚糖柱化剂:将适量的壳聚糖溶解在 1% 的醋酸溶液中,置于磁力搅拌器上匀速搅拌,直至壳聚糖充分溶解于醋酸溶液内。

1.2.2 GZ-P 的制备

使用蠕动泵将羟基镧和壳聚糖两种柱化剂分别以 1 ml/min 的速率均匀注入到膨润土浆液中,保持 $[\text{La}^{3+}]/[\text{膨润土}]=10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,壳聚糖醋酸溶液内的氨基离子量与钠基膨润土阳离子交换量比例为 $1:1$ 。注入完成后在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下继续搅拌 2 h ,随后置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴振荡器中陈化 48 h ,离心洗涤至上清液无 Cl^- 为止(用 AgNO_3 检测)。将制备物在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重,研磨过 100 目筛,装袋备用,放入干燥器内保存。

1.2.3 表征方法

对 Na-B 和 GZ-P 用美国 Nicolet IR-750 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱,用德国 Bruker D8A-A25 型 X 射线衍射仪(XRD)对其进行晶体结构分析,用日本电子 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌。

1.3 吸附实验

1.3.1 pH 值对 Pb(II) 吸附的影响

取 50 ml , $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 溶液,加入 0.05 g GZ-P,用 0.1 mol/L NaOH 或 HNO_3 调节 pH 分别为 $3, 4, 6, 8, 9$ 。于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 以 160 r/min 振荡 120 min 后取出, 3000 r/min 下离心取上清液,测定溶液中 Pb(II) 含量,据式(1)和式(2)计算去除率 $\eta(\%)$ 和吸附容量 $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}, \quad (2)$$

式中: C_0 为 Pb(II) 初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附后 Pb(II) 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为溶液体积, L ; m 为吸附剂投加量, g 。

1.3.2 吸附等温线的测定

将 0.05 g GZ-P 分别加入 50 ml 初始浓度为 $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 溶液中,调节 pH 至 4 ,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以 160 r/min 振荡 120 min 后取出,离心取上清液,测定溶液中 Pb(II) 含量,根据式(2)计算吸附量 $q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

1.3.3 吸附动力学的测定

室温下分别向 50 ml 浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(II) 溶液中加入 0.05 g GZ-P,调节 pH 至 4 ,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以 160 r/min 振荡,分别于 $5, 15, 30, 60, 90 \text{ min}$ 和 120 min 取样,离心取上清液,测定溶液中 Pb(II) 浓度,根据公式(2)计算吸附量 $q_e, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 GZ-P 的形貌结构特征

Na-B 和 GZ-P 的 XRD 表征结果见图 1。由图 1 可知,壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土产生的特征衍射峰向小角度偏移,且蒙脱石(001)面衍射峰较钠基膨润土尖锐的特征峰相比有所减弱,表明柱化剂进入到膨润土层间,并对层间起到了破坏作用。壳聚糖以单分子层平铺于蒙脱石中,层间距为 $1.45 \text{ nm}^{[20]}$,而 GZ-P 层间距为 1.56 nm ,较钠基膨润土层间距 1.23 nm 和壳聚糖层间距有明显增大。表明壳聚糖和羟基镧离子均进入到了膨润土的层间,并起到了“柱撑”的作用。

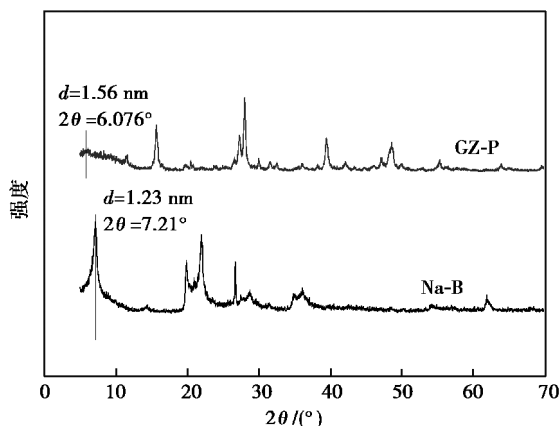


图1 钠基膨润土和壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Na-B and GZ-P

图2展示了Na-B和GZ-P的FTIR图谱。由图2可知,Na-B的特征峰在 $1\ 087.93\ \text{cm}^{-1}$,和 $794.01\ \text{cm}^{-1}$ 和 $622.42\ \text{cm}^{-1}$ 处一样,为膨润土中共生方英石的Si—O—Si和Si—O的振动谱带^[21]。水热反应合成GZ-P后, $1\ 526.38\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 927.96\ \text{cm}^{-1}$ 处出现2个新的特征峰。其中, $2\ 927.96\ \text{cm}^{-1}$ 处为壳聚糖中CH、CH₂或CH₃的伸缩振动,而 $1\ 526.38\ \text{cm}^{-1}$ 处为酰胺的—NH₂的弯曲振动吸收峰,且GZ-P中 $1\ 526.38\ \text{cm}^{-1}$ 的峰值较壳聚糖中 $1\ 620.81\ \text{cm}^{-1}$ 明显向低波数方向移动了 $94.43\ \text{cm}^{-1}$ 。此外,3个材料谱图中 $3\ 400\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰与O—H的伸缩振动有关, $3\ 637.17\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱带是由膨润土层间的Al—O—H伸缩振动所致^[22]; $3\ 436\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带是壳聚糖N—H伸缩振动受到氢键的牵制与O—H伸缩振动重叠导致的多重吸收带,而 $3\ 418.5\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的谱带主要受La—O—H,层间水分自H—O—H以及壳聚糖N—H三者复合伸缩振动共同影响^[23]。Na-B中 $519.96\ \text{cm}^{-1}$ 和 $467.5\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱带,主要与膨润土中蒙脱石的Si—O—Al和Al—O的偶合振动有关^[24];而 $1\ 037.94\ \text{cm}^{-1}$ 处的强吸收带,是由膨润土中的蒙脱石Si—O—Si反对称伸缩振动形成的。GZ-P中 $1\ 083.5\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 041.28\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱带保持了膨润土Si—O—Si的伸缩振动特征峰。以上分析表明,改性后壳聚糖和羟基镧离子均插入到膨润土层间,其硅酸盐的基本层架并未发生较大变化。

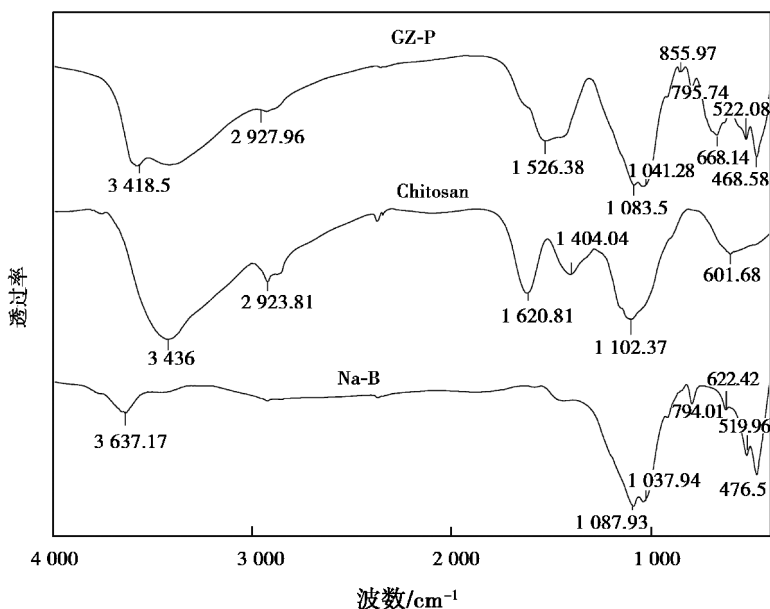
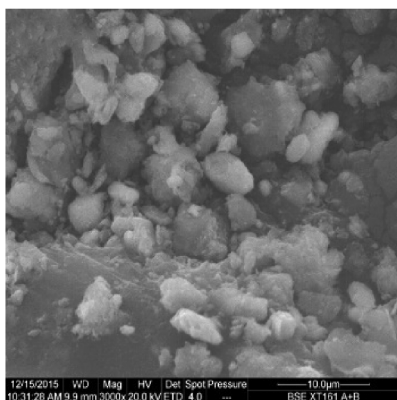


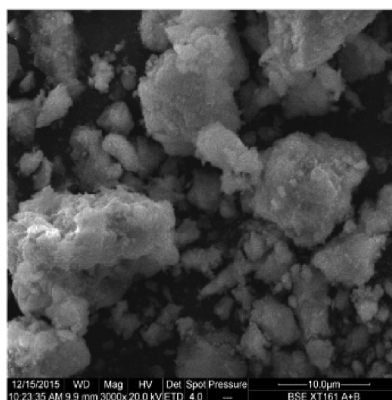
图2 钠基膨润土、壳聚糖和壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of Na-B, chitosan and GZ-P

钠基膨润土和壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土的 SEM 表征见图 3。由图 3 可以看出,改性前后,外貌明显不同。钠基膨润土颗粒较小且分散凌乱,表面较光滑。经壳聚糖和羟基镧离子复合柱撑改性后,颗粒粒径明显增大,变得更加饱满密实,表面粗糙程度和空隙均有所增加,表面既呈现出壳聚糖分子凝聚时的絮凝状,又出现了镧的金属光泽。说明壳聚糖和羟基镧离子已成功进入到膨润土层间,且与膨润土颗粒紧密结合在一起,起到了“支撑”作用。



(a) 钠基膨润土的SEM



(b) 壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土的SEM

图 3 钠基膨润土和壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土扫描电镜图

Fig.3 SEM images of Na-B and GZ-P

2.2 pH 值对吸附效果的影响

溶液 pH 值对壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土 (GZ-P) 的影响如图 4 所示。由图 4 可知,GZ-P 对 Pb(II) 的去除率和吸附量随 pH 值的增加呈现先增大后减小然后再增加的现象,pH=4 时去除率最高,达到 98.93%,pH=6 时的吸附量最少,但去除率也超过 85%。

GZ-P 对溶液中 Pb(II) 的吸附主要以层间吸附和表面官能团的螯合作用为主,且在不同酸碱条件下的吸附机理也各不相同。酸性条件下,Pb(II) 以二价阳离子的形态(Pb^{2+}),此时溶液中存在大量的 H^+ ,影响了材料上吸附位点对 Pb^{2+} 的吸附。随着 pH 值的升高,溶液中的 H^+ 的含量有所下降,此时 GZ-P 上的吸附位点以及 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等基团开始对 Pb^{2+} 进行

吸附,在 pH=4 时,材料表面的吸附作用及表面基团络合对 Pb^{2+} 的吸附效果达到最佳,因而 Pb^{2+} 吸附量达到最大。pH=6 时,偏中性的环境下,溶液中的离子浓度略有下降,对材料表面的离子交换性能和 $-NH_2$ 的络合作用都有影响,因此去除率和吸附量达到最低。当溶液 pH 为 6~9 时,GZ-P 对 Pb^{2+} 的去除率和吸附量随 pH 的增加均缓慢增大。当 pH>8 后,溶液中 Pb(II) 主要以 $Pb(OH)^+$ 和 $Pb(OH)_2$ 的形式存在,此时溶液中 Pb(II) 的吸附除有 GZ-P 的层间交换和表面络合、螯合作用外,还有 $Pb(OH)_2$ 的共沉淀作用。GZ-P 对 Pb^{2+} 的吸附效果更多地取决于 Pb^{2+} 生成 $Pb(OH)_2$ 的含量,而弱化了材料的吸附性能。因此,实验最佳吸附 pH 值为 4。

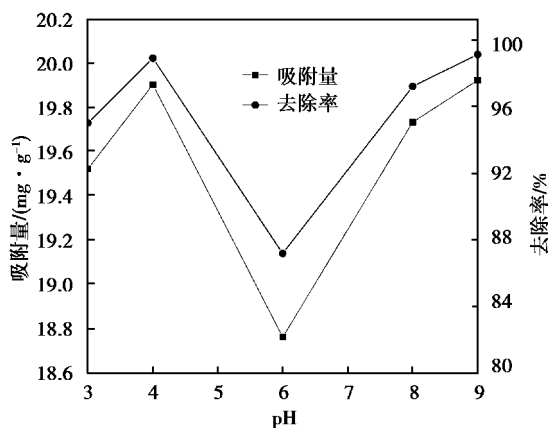


图 4 溶液 pH 值对壳聚糖/羟基镧复合柱撑膨润土吸附 Pb(II) 的影响

Fig.4 Effect of solution pH on Pb(II) uptake by GZ-P

2.3 吸附等温线研究

吸附等温线是描述吸附剂对吸附质吸附特性的重要方法,通过对吸附过程的数据拟合可以得到吸附剂对吸附质的最大吸附容量。本研究在 25 ℃,pH=4,Pb(II)初始浓度为 10~50 mg/L 的条件下采用最常用的吸附分析模型 Langmuir(见式(3))和 Freundlich(见式(4))等温吸附方程进行拟合,前者适用于表面均匀的单分子层吸附,后者则是非均相吸附平衡的经验公式^[25]。吸附平衡常数方程见式(5)。

Langmuir 等温方程

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \times \frac{1}{C_e}, \tag{3}$$

Freundlich 等温方程

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \times \lg C_e, \tag{4}$$

吸附平衡常数 R_L 方程

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \tag{5}$$

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 Pb(II)浓度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_m 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_L 为 Langmuir 吸附常数; K_F 和 $1/n$ 均为 Freundlich 吸附常数; R_L 为无量纲的吸附平衡常数。

采用 Langmuir 和 Freundlich 方程模拟 GZ-P 对 Pb(II)的吸附等温线结果见表 1 和图 5。由表 1 可知, Langmuir 方程和 Freundlich 方程均能较好地描述 GZ-P 对 Pb(II)的吸附行为($R^2 > 0.99$),但 Langmuir 方程相关系数更高,说明 GZ-P 对 Pb^{2+} 的吸附近似单分子层吸附。 Freundlich 等温方程拟合参数中 $1/n < 1$,表示吸附为优惠吸附。吸附平衡常数 R_L 值介于 0~1,表明此条件下吸附较易进行,且 GZ-P 对 Pb^{2+} 的吸附表现出较好的吸附能力,最大吸附量达到 33.67 mg/g。

表 1 GZ-P 对 Pb(II)吸附等温线模型参数

Table 1 Isotherm model parameters for adsorption of Pb(II) on GZ-P

pH	Langmuir 吸附等温线				Freundlich 吸附等温线		
	$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R_L	R^2	$K_F /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{-1/n}$)	$1/n$	R^2
4.0	33.67	0.59	0.032~0.145	0.994	19.44	0.6	0.991

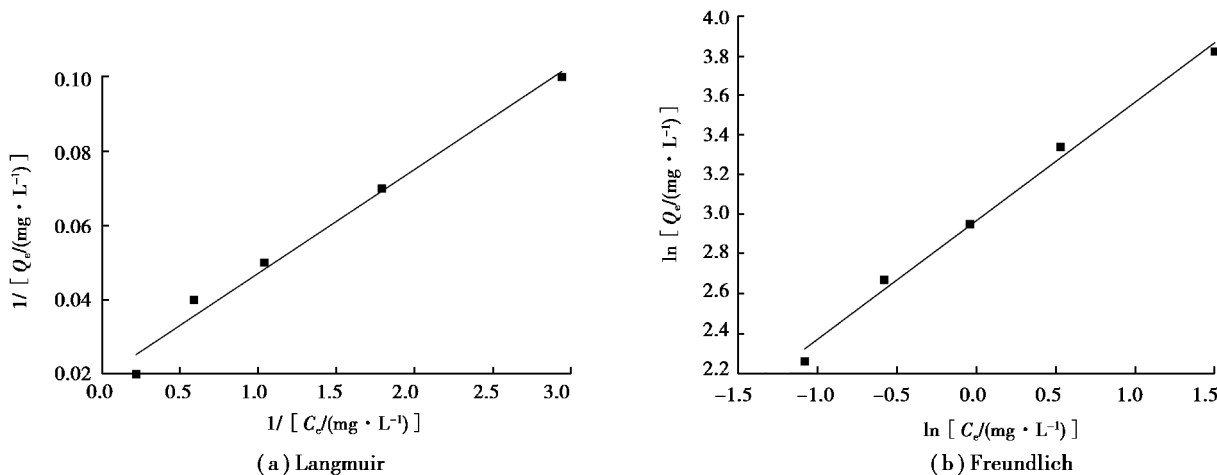


图 5 GZ-P 对 Pb(II)的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of Pb(II) on GZ-P

2.4 吸附动力学研究

溶液中的吸附,常采用准一级动力学方程(Lagergren 方程,式(6))和准二级动力学方程(式(7))来描述分析其动力学过程。对 GZ-P 的吸附动力学拟合曲线如图 6 所示,拟合的各模型参数结果如表 2 所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{t}{q_e}, \quad (7)$$

式中: k_1 为一级吸附速率, min^{-1} ; k_2 为二级吸附速率, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; q_e 和 q_t 分别为吸附平衡时的吸附容量和 t 时刻的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, min 。

由图 6 可知,在不同 Pb(II)浓度下,准一级动力学模型拟合曲线各点的偏离较大,表明准一级动力学模型并不能较好地描述 Pb(II)在 GZ-P 材料上的吸附行为。从表 2 可以看出,与准二级动力学模型相比,准一级动力学模型的相关系数最差,表明准一级动力学方程不适用于描述 GZ-P 对 Pb(II)的吸附。而准二级动力学模型的拟合曲线与实验数据拟合程度较好。各浓度下,GZ-P 的准二级相关系数均在 0.99 以上,表明准二级吸附动力学模型能较好地描述 GZ-P 吸附 Pb(II)的行为,且主要受化学吸附的控制,与前人的研究结果吻合^[5,26]。

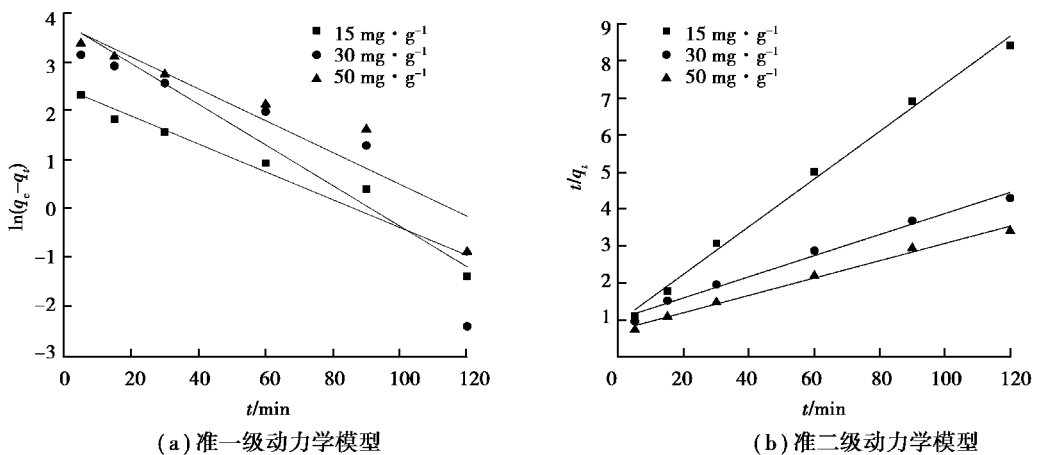


图 6 GZ-P 对 Pb(II)的吸附动力学模拟

Fig.6 Different kinetic plots for adsorption of Pb(II) onto GZ-P

表 2 GZ-P 对 Pb(II)的动力学拟合参数

Table 2 Parameters of two kinetic models for adsorption of Pb(II) onto GZ-P

浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	k_1 / min^{-1}	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
15	0.028 4	9.78	0.942 2	15.58	4.28×10^{-3}	0.995
30	0.041 5	19.23	0.824 9	35.21	9.84×10^{-4}	0.997
50	0.032 5	26.25	0.888 6	42.92	7.33×10^{-4}	0.992

3 结 论

1)GZ-P 经壳聚糖和羟基镧改性钠基膨润土制得。通过 XRD、FTIR 和 SEM 分析显示,壳聚糖和羟基镧离子均插入到膨润土层间,增大了层间距,起到了“柱撑”的作用。

2)溶液 pH 对 GZ-P 对 Pb(II)的吸附效果影响较大。在酸性条件下,吸附受到抑制,pH=6 时吸附量和去除率最低;而 pH=4 时 GZ-P 对 Pb(II)的去除率和吸附量达到最佳。

3)Langmuir 吸附等温线方程能较好地描述 GZ-P 对 Pb(II)的吸附行为,最大吸附量为 33.67 mg/g。吸附动力学分析表明,准二级动力学方程可以较好地描述吸附过程,说明其吸附过程主要是近单分子层的化学吸附。

参考文献:

- [1] Li N, Bai R. Highly enhanced adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly (acrylic acid)[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(23): 7897-7904.
- [2] Tae S J, Morita K. Immobilization of Cr (VI) in stainless steel slag and Cd, As, and Pb in wastewater using blast furnace slag via a hydrothermal treatment[J]. Metals & Materials International, 2017, 23 (3): 576-581.
- [3] Ngah W S W, Fatinathan S. Pb (II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: equilibrium, ion exchange and mechanism studies [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(3): 338-346.
- [4] Xiao H, Gao K, Li Q. Adsorption characteristics of Pb (II) from aqueous solution onto Na-bentonite/poly AMPS composite[J]. Advanced Materials Research, 2012, 503-504: 658-661.
- [5] 林建伟,王虹,詹艳慧,等.氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用[J].环境科学,2016,37(1): 208-219.
LIN Jianwei, WANG Hong, ZHAN Yanhui, et al. Adsorption of phosphate by lanthanum hydroxide/natural zeolite composites from low concentration phosphate solution [J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 208-219.(in Chinese)
- [6] Volesky B. Biosorption and me [J]. Water Research, 2007, 41(18): 4017-4029.
- [7] 李新贵,蒋远波,黄美荣.高性能铅离子吸附剂[J].环境科学与技术,2006,29(8):109-111.
LI Xingui, JIANG Yuanbo, HUANG Meirong. High-performance adsorbent of lead ion [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(8): 109-111. (in Chinese)
- [8] Belkhadem F, Clacens J M. Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites [J]. Applied Catalysis A General, 2006, 298(1): 188-193.
- [9] Xu D, Tan X L, Chen C L, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature[J]. Applied Clay Science, 2008, 41(1-2): 37-46.
- [10] Ninago M D, López O V, Passaretti M G. Mild microwave-assisted synthesis of aluminum-pillared bentonites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017,129(3): 1517-1531.
- [11] Janssen R P T, Bruggenwert M G M, Van R W H. Zinc ion adsorption on montmorillonite-Al hydroxide polymer systems[J]. European Journal of Soil Science, 2007, 54(2): 347-355.
- [12] 梁利芳,张丽霞,杨肖伟,等.稀土镧及其配合物对植物铅、镉单一及复合污染的作用[J].广西师范学院学报:自然科学版, 2002,19(1):69-73.
LIANG Lifang, ZHANG Lixia, YANG Xiaowei, et al. Study on the effect of rare earth La and its complex to raddish under the stress of Pb and Cd [J]. Journal of Guangxi Teachers College (Natural Science Edition), 2002, 19(1): 69-73. (in Chinese)
- [13] 宋绪东,贾丽华,郭祥峰,等.镧铝交联蒙脱土催化剂的制备及性能研究[J].石油化工高等学校学报,2009,22(4):5-8.
SONG Xudong, JIA Lihua, GUO Xiangfeng, et al. Synthesis of Al/La-cross-linked montmorillonite and catalytic property[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2009, 22(4): 5-8. (in Chinese)

- [14] Tran H V, Tran L D, Nguyen T N. Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2010, 30(2): 304-310.
- [15] Karthik R, Meenakshi S. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263: 168-177.
- [16] Tsai W C, Luna M D G D, Bermillo-Arriesgado H L P, et al. Competitive fixed-bed adsorption of Pb(II), Cu(II), and Ni(II) from aqueous solution using chitosan-coated bentonite[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2016: 1-11.
- [17] 张军丽,李荣强,潘庆才.酰化壳聚糖改性膨润土对 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 的吸附性能研究[J].*化工新型材料*,2016,44(6):84-86.
ZHANG Junli, LI Rongqiang, PAN Qingcai. Adsorption property to Pb^{2+} and Al^{3+} of bentonite modified acyl chitosan[J]. *New chemical materials*, 2016,44(6): 84-86. (in Chinese)
- [18] 刘桃香,许中坚,邱喜阳,等.壳聚糖改性膨润土及其对水中 Pb^{2+} 的吸附性能[J].*矿业工程研究*,2012,27(1):68-74.
LIU Taoliang, XU Zhongjian, QIU Xiyang, et al. Adsorption behaviour of Pb^{2+} in aqueous solution on bentonite modified by chitosan [J]. *Mineral Engineering Research*, 2012, 27(1): 68-74. (in Chinese)
- [19] 谭伟.壳聚糖/羟基铝复合改性蒙脱石的制备、表征及其吸附水中污染物的研究[D].北京:中国地质大学,2010.
TAN Wei. Preparation and characterization of chitosan/hydroxyl aluminum composite modified montmorillonite and its adsorption of pollutants in water[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2010. (in Chinese)
- [20] Darder M, Colilla M, Ruizhitzky E. Biopolymer clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(20): 3774-3780.
- [21] Zaitan H, Bianchi D, Achak O, et al. A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1-2): 852-859.
- [22] Wang S W, Hu J, Li J X, et al. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb(II) onto GMZ bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167: 44-51.
- [23] Tan W, Zhang Y, Szeto Y S, et al. A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations[J]. *Composites Science & Technology*, 2008, 68(14): 2917-2921.
- [24] Akyuz S, Akyuz T. FT-IR spectra of natural loughlinitite (Na-sepiolite) and adsorption of pyrimidine on loughlinitite[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 705(1-3): 147-151.
- [25] 张伟,陈静,张高生.铁镧复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(III) 吸附性能研究[J].*环境科学*,2014,35(11): 4198-4204.
ZHANG Wei, CHEN Jing, ZHANG Gaosheng. Preparation and evaluation of Fe-La composite oxide nanoadsorbent for As(III) removal from aqueous solutions[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11): 4198-4204. (in Chinese)
- [26] 吴宁梅,李正魁.改性水凝胶的制备及其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能研究[J].*环境科学*,2013,34(6):2263-2270.
WU Ningmei, LI Zhengkui. Preparation of a novel modified hydrogel and study of its performance[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(6): 2263-2270. (in Chinese)

(编辑 詹燕平)