

质子化交联壳聚糖对水中高氯酸根的吸附特性研究

谢燕华, 李适宇, 王飞, 刘广立*

(中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275)

摘要:通过合成质子化交联壳聚糖,采用静态试验方法对水中高氯酸根(ClO_4^-)的吸附效果及机制进行了研究,考察了 pH、温度和初始浓度对吸附过程的影响以及吸附剂的重复使用性能。结果表明,质子化交联壳聚糖吸附 ClO_4^- 过程属放热反应;当 pH 在 3.0~6.0 之间时,对 ClO_4^- 均有较好的吸附作用;随着 ClO_4^- 初始浓度的增加,吸附容量增加,当初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附容量在 $34.39 \sim 37.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间;当 ClO_4^- 为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附容量达 $128.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。质子化交联壳聚糖对水中 ClO_4^- 的吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型, ClO_4^- 在质子化交联壳聚糖小球上的吸附过程中化学吸附为速率控制步骤。质子化交联壳聚糖小球可在 pH 为 12.8 的 NaOH 溶液中再生,反复使用 10 次其吸附容量无明显变化,表现出较好的吸附/解吸性能,这为有效地去除水中的 ClO_4^- 提供了新的方法。

关键词: 质子化壳聚糖; 高氯酸根; 吸附; 再生

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2580-06

Adsorption of Perchlorate from Water by Protonated Cross-linked Chitosan Gel Beads

XIE Yan-hua, LI Shi-yu, WANG Fei, LIU Guang-li

(School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Cross-linked chitosan gel beads were used to adsorb perchlorate (ClO_4^-) from water. Batch experiments were conducted to investigate the effects of temperature, pH, and initial ClO_4^- concentration, adsorption isotherms and kinetics, and regeneration ability. The adsorption process of ClO_4^- on chitosan is exothermic reaction. The adsorption capacity varies from $37.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ to $34.39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ with the pH changes from 3.0 to 6.0 when the initial ClO_4^- concentration is $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. The adsorption capacity increases with the initial ClO_4^- concentration increase, and the maximum reaches up to $128.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at the initial ClO_4^- concentration of $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The equilibrium data fit Langmuir and Freundlich isothermal models well. In addition, the adsorption process can be explained by the pseudo-second-order kinetic model, and the chemisorption is the limit step for adsorption velocity. Finally, the adsorbent can be easily refreshed by pH 12.8 NaOH and repeatedly used for 10 cycles without obviously destruction.

Key words: protonated cross-linked chitosan; perchlorate; adsorption; regeneration

高氯酸盐(ClO_4^-)被广泛用于火箭推进剂、军火工业、烟火制造、汽车气袋、高速公路安全闪光板等领域,具有高水溶性、低吸附性、高流动扩散性和高稳定性的特点^[1,2],在一般环境条件下其降解过程往往需要几十年甚至更长时间,较低浓度的 ClO_4^- 即可干扰人体甲状腺的正常功能,进而影响身体器官的生长和发育^[3,4],美国环境保护署已将其列入环境污染候选名单^[5,6]。我国存在大量以 ClO_4^- 为直接产品的化工厂,且是烟火制造和消费的传统大国, ClO_4^- 污染不容忽视^[7]。

高氯酸盐作为一种新型持久性环境污染物质,其处理方法受到普遍的关注,目前去除 ClO_4^- 的方法主要有生物法、离子交换法、活性炭吸附法、膜分离法等^[2,8]。上述方法均存在一定的不足之处,如生物法可有效地去除 ClO_4^- ,但启动时间较长且存在后续灭菌问题;离子交换法因 ClO_4^- 与交换树脂的作用

太强,需用浓度很高、体积较大的再生液再生,费用较高;普通活性炭对 ClO_4^- 的吸附容量较小,往往需要对活性炭进行修饰^[9,10]。

我国对 ClO_4^- 处理方法的研究目前尚不多见,本实验采用质子化交联壳聚糖(CTS)的方法,利用壳聚糖质子化后具有阳离子型聚电解质的特点,进行了壳聚糖吸附去除水中 ClO_4^- 的研究,以期对吸附去除 ClO_4^- 提供新的处理方法和思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

收稿日期: 2008-10-20; 修订日期: 2009-02-11

基金项目: 广东省省部产学研重点项目(2008B090500197); 国家自然科学基金项目(50608070); 中山大学后备重点项目

作者简介: 谢燕华(1981~),女,博士研究生,主要研究方向为废水处理与污泥减量化, E-mail: eesxyh@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: liugl@mail.sysu.edu.cn

壳聚糖 (CTS, 脱乙酰度 97%), 浙江金壳生物化学有限公司; 实验溶液由高氯酸钠配制 ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, > 99%, 分析纯); 氢氧化钠固体、36% ~ 38% HCl、冰醋酸和 25% 戊二醛等试剂为分析纯; 所有溶液均使用高纯水配制。

1.2 检测仪器与方法

ClO_4^- 采用离子色谱法测定。离子色谱仪 (Dionex, ICS3000), AG19 + AS19 (2 mm × 250 mm) 柱, 10 μL 定量环进样, NaOH 淋洗液浓度为 50 mmol·L⁻¹, 抑制电流 50 mA。

1.3 质子化交联壳聚糖的制备

称取一定量壳聚糖溶于 2% 的醋酸, 配制成 2.5% 的溶液, 搅拌至完全溶解后, 用注射针管将溶液滴加到 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中, 形成白色壳聚糖凝胶小球, 用纯水洗涤至中性。将近中性的壳聚糖凝胶小球浸泡于 25% 戊二醛溶液中, 振荡搅拌 24 h, 再用纯水洗涤至中性。将交联好的壳聚糖小球放入恒温干燥箱中, 40℃ 干燥 48 h, 密封保存^[11]。交联壳聚糖小球的平均直径约为 1.2 mm, 1 g 小球含约 67.9 mg 壳聚糖。

称取一定量干燥后的交联壳聚糖小球, 加入适量 HCl 溶液, 放入恒温振荡器中振荡 1 h (27℃, 180 r·min⁻¹) 以进行质子化, 再用真空泵抽滤, 分离小球备用。

1.4 实验方法

分别称取 5 g 交联壳聚糖小球, 经质子化后放入一系列 250 mL 的锥形瓶中, 同时加入 150 mL ClO_4^- 溶液, 置于摇床, 转速 180 r·min⁻¹ 混合, 分别在不同温度、pH 值、初始浓度条件下间隔一定时间取样分析测定, 考察各个因素对吸附过程的影响。

1.5 吸附量计算方法

分别用式(1)和式(2)计算瞬时吸附量和平衡吸附量:

$$q_t = (c_0 - c_t) V / W \tag{1}$$

$$q_e = (c_0 - c_e) V / W \tag{2}$$

式中, q_t 为单位吸附剂 t 时刻吸附 ClO_4^- 量, mg·g⁻¹; q_e 为吸附平衡时单位吸附剂吸附 ClO_4^- 量, mg·g⁻¹; c_0 为初始 ClO_4^- 浓度, mg·L⁻¹; c_t 为 t 时刻 ClO_4^- 的浓度, mg·L⁻¹; c_e 为吸附平衡时 ClO_4^- 的浓度, mg·L⁻¹; V 为溶液体积, L; W 为吸附剂用量 (即壳聚糖的量), g。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

根据 Van't Hoff 热力学方程^[12]:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_d \tag{3}$$

$$\ln K_d = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \tag{4}$$

式中, ΔS^0 为吸附熵变化量, J·(mol·K)⁻¹; ΔH^0 为吸附焓变化量, kJ·mol⁻¹; ΔG^0 为自由能变化量, kJ·mol⁻¹; K_d 为热力学平衡常数; R 为气体常数, 8.314 J·(mol·K)⁻¹; T 为热力学温度, K。由计算可知在 19、27 和 35℃ 条件下, ΔG^0 分别为 -1.48、-1.23 和 -1.21 kJ·mol⁻¹, 表明该吸附过程可自发进行; ΔH^0 为 -6.23, 表明该反应为放热反应, 升温不利于反应的进行; ΔS^0 为 -16.62 J·(mol·K)⁻¹, 说明壳聚糖小球吸附 ClO_4^- 的过程为有序性增加的过程。实验结果表明, 在温度分别为 19、27 和 35℃ 条件下, 吸附反应 3 h 后, 质子化壳聚糖小球对 ClO_4^- 的吸附容量分别为 39.46、38.71 和 38.37 mg·g⁻¹, 与计算结果相符。

2.2 pH 的影响

实验表明, 未改性的壳聚糖在中性条件下对水中 ClO_4^- 无吸附作用; 交联壳聚糖小球随着氨基基团的质子化, 表现出对阴离子较强的吸附性能。pH 对壳聚糖吸附 ClO_4^- 瞬时容量 q_t 和吸附平衡容量 q_e 的影响结果如图 1 和图 2 所示。从中可知, 当 pH 在 3.0 ~ 6.0 之间 (低于壳聚糖离解常数 $\text{p}K_a$ 6.2^[11]), 壳聚糖对 ClO_4^- 均有较好的吸附作用, 且吸附性能随着 pH 的降低略有增加; 但当 pH 降低到 2.0 时, 吸附效果减弱, q_e 为 15.13 mg·g⁻¹; 当 pH 为 7.1 时, q_e 仅为 6.05 mg·g⁻¹, 表明未进行质子化的壳聚糖对 ClO_4^- 静电作用力弱, 吸附性能差。

2.3 初始浓度的影响

不同初始浓度对壳聚糖瞬时吸附容量 q_t 和平衡

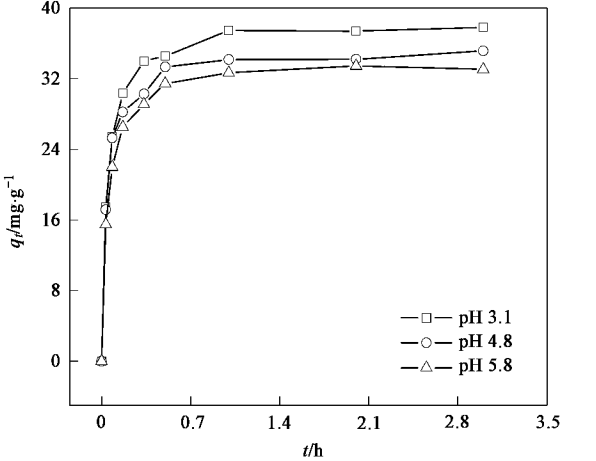


图 1 pH 值对瞬时吸附容量的影响

Fig. 1 Effects of pH on instantaneous adsorption capacity

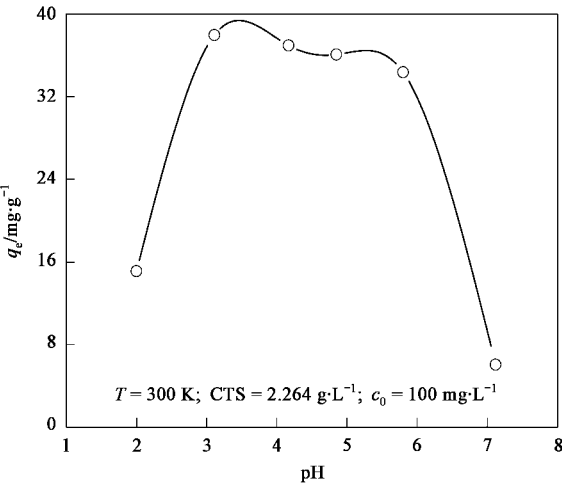


图 2 pH 值对平衡吸附容量的影响

Fig.2 Effects of pH on equilibrium adsorption capacity

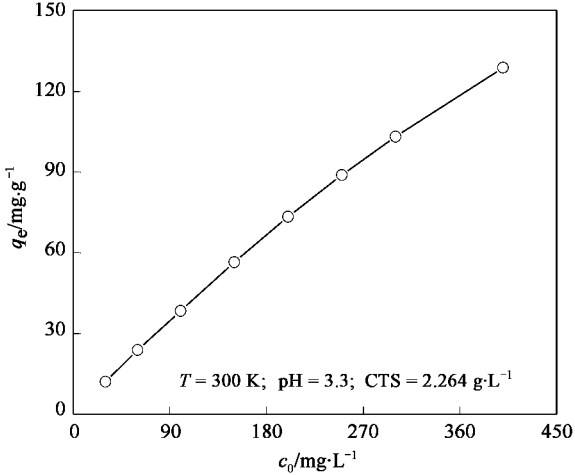


图 4 初始浓度对平衡吸附容量的影响

Fig.4 Effects of initial concentration on equilibrium adsorption capacity

衡吸附容量 q_e 的影响结果如图 3 和图 4 所示.从中可知,当初始 ClO_4^- 从 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附容量从 $12.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $128.78\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,即吸附量随吸附质浓度的增加呈线性增长;随着 ClO_4^- 初始浓度的增加,初始吸附速率也随之增加.

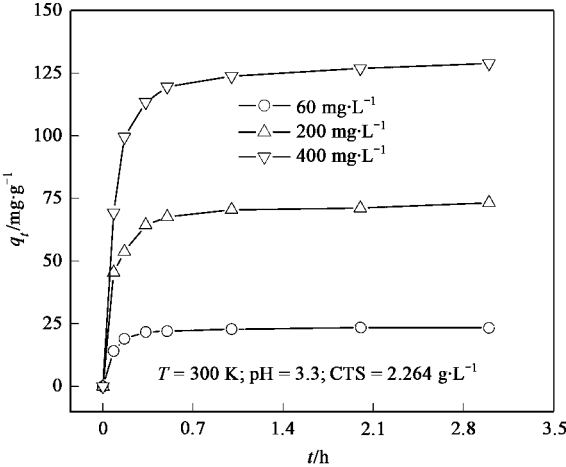


图 3 初始浓度对瞬时吸附容量的影响

Fig.3 Effects of initial concentration on instantaneous adsorption capacity

2.4 吸附等温模型

本研究采用 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 吸附等温模型对吸附过程进行分析,其线性化表达式依次为^[13~17]:

$$c_e/q_e = 1/(Q_0 b) + c_e/Q_0 \tag{5}$$

$$\lg q_e = \lg K_f + (1/n) \lg c_e \tag{6}$$

$$q_e = B \ln A + B \ln c_e \tag{7}$$

式中, c_e 为吸附平衡时 ClO_4^- 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; q_e 为吸

附平衡时单位吸附剂吸附 ClO_4^- 量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_0 、 b 为与吸附能力和吸附速度相关的 Langmuir 常数; K_f 、 $1/n$ 为与吸附性能和吸附进行难易程度有关的 Freundlich 常数; A 、 B 为 Tempkin 常数, $B = RT/b$, b 为吸附热, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

其中,Langmuir 吸附等温模型的本质特性可由无量纲的平衡常数 R_L 表示^[13]:

$$R_L = 1/(1 + bc_0) \tag{8}$$

式中, c_0 为 ClO_4^- 的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 当 $R_L = 0$ 时,为非逆转吸附; $0 < R_L < 1$ 时,吸附容易进行; $R_L = 1$ 时,为线性值; $R_L > 1$ 时,吸附难以进行.

分别以 c_e/q_e - c_e 、 $\lg q_e$ - $\lg c_e$ 和 q_e - $\ln c_e$ 作图,得图 5、6 和 7,各系数 Q_0 、 b 、 K_f 、 $1/n$ 、 A 和 B 可通过相应图的斜率和截距算得,结果列于表 1. 从 R^2 的值可

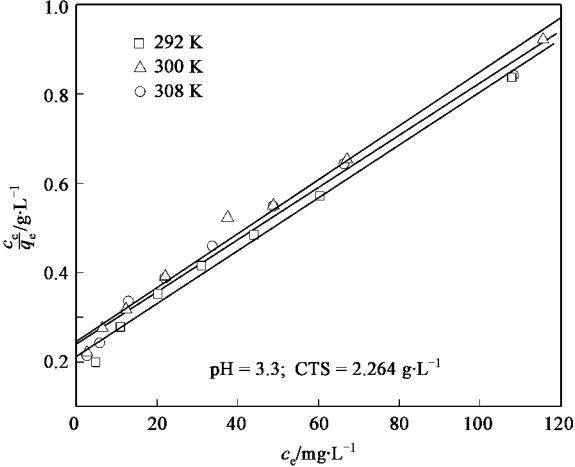


图 5 CTS 吸附 ClO_4^- 的 Langmuir 吸附等温线

Fig.5 Langmuir adsorption isotherm of ClO_4^- on CTS

看出, Langmuir 和 Freundlich 模型均能较好地反映壳聚糖小球对 ClO_4^- 的吸附过程 ($R^2 > 0.98$); 在不同

温度下, R_L 值介于 0.08 ~ 0.58 之间, 表明壳聚糖小球对 ClO_4^- 的吸附易于进行.

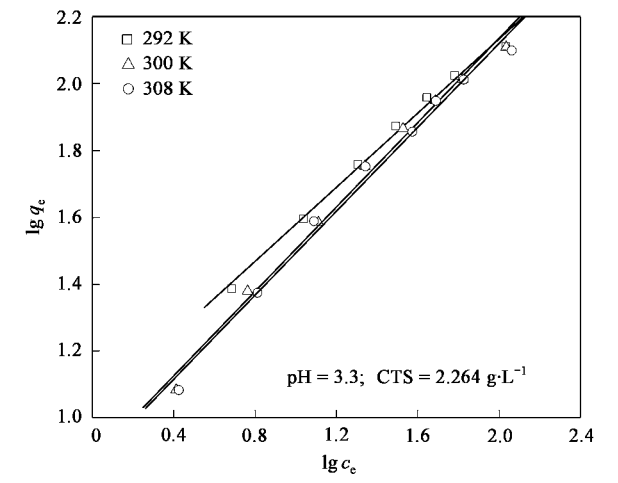


图 6 CTS 吸附 ClO_4^- 的 Freundlich 吸附等温线
Fig.6 Freundlich adsorption isotherm of ClO_4^- on CTS

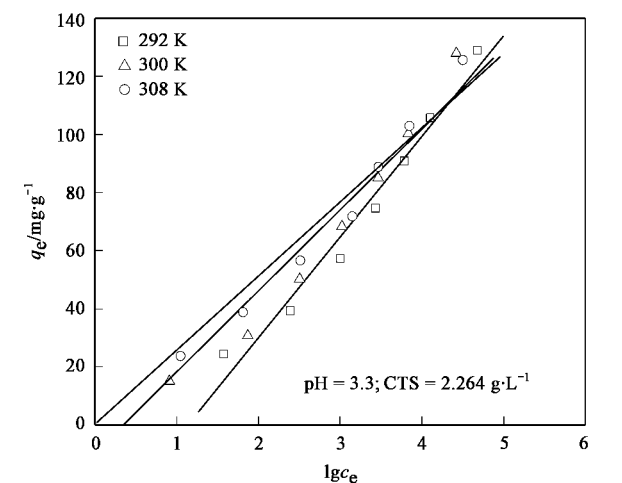


图 7 CTS 吸附 ClO_4^- 的 Tempkin 吸附等温线
Fig.7 Tempkin adsorption isotherm of ClO_4^- on CTS

表 1 CTS 吸附 ClO_4^- 的 Langmuir、Freundlich 和 Tempkin 吸附等温模型参数和相关系数

T/K	Langmuir 吸附等温模型				Freundlich 吸附等温模型			Tempkin 吸附等温模型		
	$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R_L	R^2	$K_f/\text{mg}^{(1-1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	R^2	$A/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	B	R^2
292	168.919	0.028	0.082	0.989 2	10.594	0.554	0.991 5	0.321	34.678	0.972 6
300	171.233	0.024	0.093	0.981 6	7.439	0.632	0.991 1	0.380	31.079	0.948 5
308	165.563	0.025	0.092	0.986 3	7.295	0.629	0.987 9	0.371	30.608	0.954 9

2.5 吸附动力学

为了解壳聚糖小球对 ClO_4^- 的吸附过程, 采用了准一级、准二级和颗粒内扩散 3 种动力学模型进行分析, 其线性方程式依次为^[18~20]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{9}$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e + t/q_e \tag{10}$$

$$q_t = k_{p,i} t^{1/2} + C_i \tag{11}$$

式中, q_t 为 t 时刻单位吸附剂吸附 ClO_4^- 的量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_e 为吸附平衡时单位吸附剂吸附 ClO_4^- 量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 为吸附时间, h; k_1 、 k_2 和 $k_{p,i}$ 分别为准一级、准二级和颗粒内扩散动力学模型的速率常数; C_i 为颗粒内扩散动力学常数, 反映各阶段边界层厚度.

由前述因素分析可知, ClO_4^- 和 pH 对吸附过程有较大影响, 故将图 1 和图 3 中的实验数据点分别代入式(9)~(11)进行动力学分析. 分别通过 $\ln(q_e - q_t)$ - t 、 t/q_t - t 以及 q_t - $t^{1/2}$ 作图, 得图 8 ~ 10, 通过相应的斜率和截距可解出各自的速率常数, 其结果列于表 2.

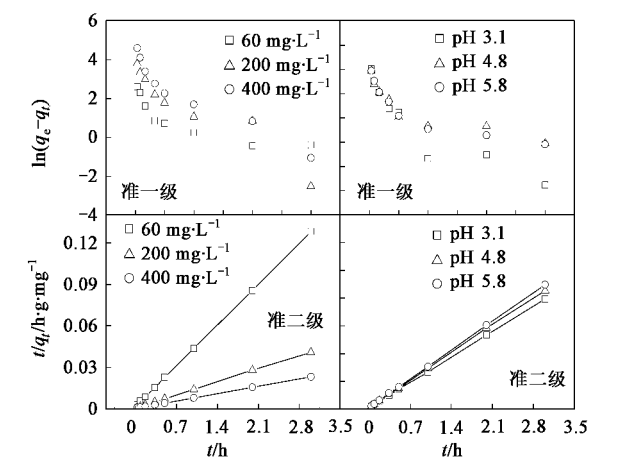


图 8 CTS 吸附 ClO_4^- 的准一级和准二级动力学模型
Fig.8 Pseudo-first-order (upside) and pseudo-second-order models (below) of ClO_4^- on CTS

从表 2 可知, 准一级动力学模型的 R^2 值在 0.68 ~ 0.9 之间, 而准二级动力学模型的 R^2 均大于 0.999, 表明准二级动力学模型可很好地描述壳聚糖小球对 ClO_4^- 的吸附过程, 即化学吸附为吸附的主

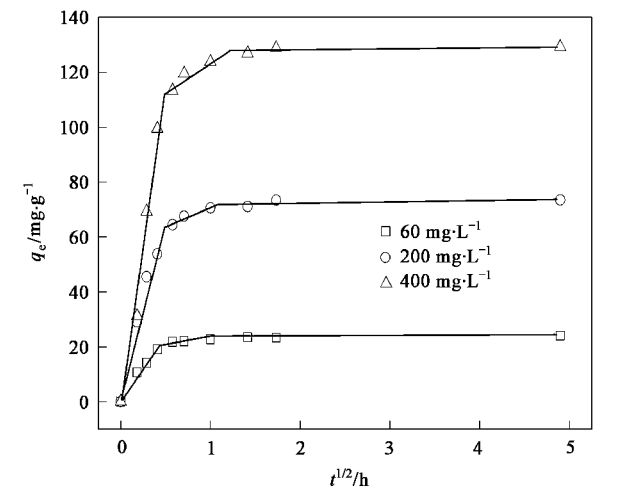


图 9 不同初始浓度条件下 CTS 吸附 ClO_4^- 的颗粒内扩散模型

Fig.9 Intraparticle diffusion model of ClO_4^- on CTS with different initial concentration

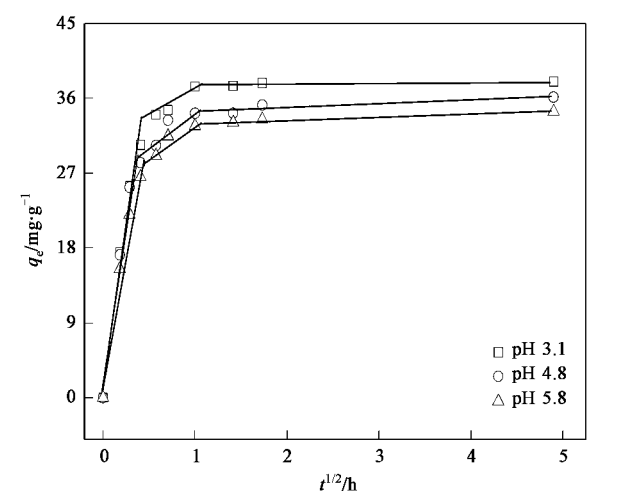


图 10 不同 pH 条件下 CTS 吸附 ClO_4^- 的颗粒内扩散模型

Fig.10 Intraparticle diffusion model of ClO_4^- on CTS with different pH values

表 2 CTS 吸附 ClO_4^- 的准一级、准二级和颗粒内扩散模型动力学参数和相关系数											
Table 2 Kinetic model constants and correlation coefficients for adsorption of ClO_4^- on CTS											
初始条件		准一级反应动力学		准二级反应动力学		颗粒内扩散动力学					
c_0 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	k_1/h^{-1}	R^2	k_2 / $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	R^2	$k_{p,1}$ / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	R^2	$k_{p,2}$ / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	R^2	$K_{p,3}$ / $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$	R^2
60	3.3	1.033	0.680 0	0.974	0.999 9	46.301	0.985 7	2.577	0.999 9	0.798	0.989 3
200	3.3	1.865	0.895 5	0.247	0.999 8	135.380	0.975 9	13.727	0.9441	0.406	0.353 3
400	3.3	1.740	0.900 3	0.113	0.999 7	248.550	0.978 1	22.818	0.891 0	0.435	0.460 1
100	3.1	1.757	0.826 4	0.630	0.999 9	88.895	0.996 3	14.447	0.899 6	0.133	0.718 2
100	4.8	0.948	0.693 5	0.655	0.999 8	88.248	0.997 2	16.844	0.967 0	0.480	0.853 0
100	5.8	1.016	0.718 5	0.636	0.999 9	77.144	0.993 7	16.377	0.997 8	0.394	0.918 1

要速率控制步骤^[21].颗粒内扩散动力学模型可进一步阐述吸附过程的扩散机制,模型认为吸附量与 $t^{1/2}$ 相关而非与 t 相关.从图 9 和 10 可见,模型拟合呈多段线性,表明吸附存在多个阶段^[19].吸附过程基本可分为 3 个阶段:颗粒外部扩散阶段、颗粒内扩散阶段、吸附平衡阶段,一般吸附速度主要取决于前 2 个阶段.从图 9 和 10 可知,在试验浓度范围内,第一阶段的反应在 10 min 内即可完成;颗粒内扩散阶段和吸附平衡阶段的线性方程未经过原点,表明颗粒内扩散不是主要速率控制步骤^[18].随着初始 ClO_4^- 浓度的增加,初始驱动力增大^[22],反应速率 $k_{p,1}$ 、 $k_{p,2}$ 随之增加;pH 在 3.0~6.0 之间,对反应速率的影响不大.

2.6 质子化交联壳聚糖的再生

将吸附 ClO_4^- 饱和后的壳聚糖小球取出,置入初始 pH 值为 12.8 的 NaOH 溶液中再生 1 h,将再生后的壳聚糖小球重用于 ClO_4^- 的吸附,如此反复进

行吸附-再生实验,考察其在实践中可能的吸附性能变化.以吸附-再生为 1 个周期,经 10 个周期运行实验,其吸附容量无明显变化,仍维持在 37~38 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,如图 11 所示.表明质子化交联壳聚糖小球易于再生且吸附性能保持稳定,目前尚未见在

图 11 在 pH 为 12.8 条件下脱附后 CTS 的吸附性能

Fig.11 Adsorption ability of ClO_4^- on CTS after desorbing with pH value of 12.8

国内外有类似性能的材料用于去除高氯酸盐的相关报道.

本实验结果表明, 质子化交联壳聚糖对水中 ClO_4^- 具有较好的吸附去除作用, 且性能稳定. 但从实际应用的角度考虑, 实际废水中往往含有大量的共存阴离子(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 和有机污染物, 这些物质对壳聚糖吸附 ClO_4^- 性能的影响如何, 仍有待进一步研究, 从而明确质子化交联壳聚糖应用的可行性.

3 结论

(1) 在 pH 为 3.0~6.0 时, 质子化交联壳聚糖对 ClO_4^- 均有较好的吸附作用, 当初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附容量在 $34.39 \sim 37.98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 当 ClO_4^- 的初始浓度增加到 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附容量可达 $128.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 计算与实验结果均表明, 壳聚糖吸附 ClO_4^- 的过程属放热过程, 且随着 ClO_4^- 初始浓度的增加, 吸附容量增加.

(2) 质子化交联壳聚糖小球对水中 ClO_4^- 的吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型; 动力学分析表明, 准二级动力学模型可很好地描述 ClO_4^- 的吸附过程, 化学吸附为吸附的主要速率控制步骤.

(3) 质子化交联壳聚糖小球饱和吸附后, 可用 pH 12.8 的 NaOH 溶液再生, 10 次吸附再生重复试验结果表明, 其吸附容量基本不变, 保持在 $37 \sim 38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间.

参考文献:

[1] Atikovic E, Suidan M T, Maloney S W. Anaerobic treatment of army ammunition production wastewater containing perchlorate and RDX [J]. Chemosphere, 2008, **72** (11):1643-1648.

[2] Choia Y C, Lic X, Raskinc L, *et al.* Chemisorption of oxygen onto activated carbon can enhance the stability of biological perchlorate reduction in fixed bed biofilm reactors [J]. Water Research, 2008, **42** (13):3425-3434.

[3] Urbansky E T, Schock M R. Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water [J]. Journal of Environmental Management, 1999, **56**(2): 79-95.

[4] Fisher J, Todd P, Mattie D, *et al.* Preliminary development of a physiological model for perchlorate in the adult malarat: a framework for further studies [J]. Drug Chem Toxicol, 2000, **23** (1):243-258.

[5] Wang D M, Shah S I, Chen J G, *et al.* Catalytic reduction of perchlorate by H_2 gas in dilute aqueous solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **60** (1):14-21.

[6] Makris K C, Sarkar D, Datta R. Aluminum-based drinking-water

treatment residuals: A novel sorbent for perchlorate removal [J]. Environmental Pollution, 2006, **140** (1):9-12.

[7] 卢宁, 高乃云, 黄鑫. 水中高氯酸根的颗粒活性炭吸附过程及影响因素分析[J]. 环境科学, 2008, **29** (6):1572-1577.

[8] Wang D M, Huang C P. Electrodiallytically assisted catalytic reduction (EDACR) of perchlorate in dilute aqueous solutions [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **59** (3):333-341.

[9] Chen W F, Cannon F S, Rangel-Mendez J R. Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. II: Perchlorate adsorption [J]. Carbon, 2005, **43** (3):581-590.

[10] Parette R, Cannon F S. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants [J]. Water Research, 2005, **39** (16):4020-4028.

[11] Jaafari K, Ruiz T, Elmaleh S, *et al.* Simulation of a fixed bed adsorber packed with protonated cross-linked chitsan gel beads to removal nitrate from contaminated water [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, **99** (2):153-160.

[12] Li Y, Yue Q Y, Gao B Y, *et al.* Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, **65**(1):25-29.

[13] Behera S K, Kim J H, Guo X, *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153** (1-2): 207-1214.

[14] Ma W, Ya F Q, Han M, *et al.* Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143** (1-2):296-302.

[15] Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon [J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(1):14-21.

[16] Fytianos K, Voudrias E, Kokkalis E. Sorption-desorption behavior of 2,4-dichlorophenol by marine sediments [J]. Chemosphere, 2000, **40**(1):3-6.

[17] Chiou M S, Li H Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **93**(2):233-248.

[18] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Comparative sorption of metal and dye on flake-and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, **73**(1):63-75.

[19] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **81**(1-2):167-177.

[20] Liang Z P, Feng Y Q, Meng S X, *et al.* Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of urea nitrogen onto chitosan coated dialdehyde cellulose [J]. Process Biochemistry, 2005, **40** (10): 3218-3224.

[21] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat [J]. Water Research, 2000, **34**(3):735-742.

[22] Özer A, Dursun G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **146** (1-2):262-269.