

胺基官能基化的 HMS 吸附水体中的腐殖酸

陶琪¹, 许昭怡¹, 郑寿荣^{1*}, 王志良², 张利民², 夏明芳²

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 江苏省环境科学研究院江苏省环境工程重点实验室, 南京 210036)

摘要:研究了胺基表面官能化前后的 HMS (hexagonal mesoporous silica) 对腐殖酸的吸附, Freundlich 方程拟合结果表明, 表面官能化后吸附常数 K 值由 0.56 提高至 105, 反映出表面官能化能显著改善 HMS 对腐殖酸的吸附, 且低 pH 值条件下吸附效果更佳. 表征结果显示, 腐殖酸分子主要吸附在表面胺化 HMS 的中孔孔道内, 并首先占据吸附剂中较大的中孔孔道. 吸附动力学结果显示腐殖酸在表面胺化的 HMS 上吸附符合二级动力学, 吸附速率主要受孔道内扩散控制.

关键词:胺基官能化; HMS; 腐殖酸; 吸附

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1197-06

Adsorption of Humic Acid onto Aminated HMS

TAO Qi¹, XU Zhao-yi¹, ZHENG Shou-rong¹, WANG Zhi-liang², ZHANG Li-min², XIA Ming-fang²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Environmental Engineering, Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China)

Abstract: The adsorption of humic acid onto hexagonal mesoporous silica (HMS) and surface aminated HMS was investigated. The simulation results using Freundlich model indicated that the surface amination of HMS led to an increase of adsorption constant from 0.56 to 105, reflecting markedly enhanced adsorption of humic acid upon surface amination. In addition, humic acid adsorption under acidic conditions was favored. Adsorbed humic acid molecules were found to be located in the mesopores of aminated HMS and the mesopores with relatively larger pore diameters were preferentially occupied. The kinetics of humic acid adsorption onto the aminated HMS could be well described by second order kinetics and the adsorption rate was mainly dominated by intrapore diffusion process.

Key words: amino functionalization; hexagonal mesoporous silica (HMS); humic acid; adsorption

腐殖酸是一种含酚羟基、羧基、醇羟基等多种官能团的大分子多环芳香化合物, 在自然界水体中广泛存在^[1]. 水体中的腐殖酸可引起各种环境和健康问题, 特别是水体中的腐殖酸是氯化消毒副产物的重要前驱物质, 因而去除饮用水源水中的腐殖酸十分必要.

吸附法是去除水体中腐殖酸最为有效的方法之一^[2]. 一般而言, 吸附剂具有大的比表面积和高的孔容有利于获得高效的吸附效率. 由于腐殖酸为大分子化合物, 传统的富含微孔的吸附剂如活性炭、粘土等吸附效率低下, 而富含中孔的吸附剂显示了较好吸附性能^[3, 4].

中孔材料具有比表面积大、孔体积极高、孔径均一、表面及孔道易于调整等特性, 在催化和吸附分离等领域获得广泛的应用. 以长链伯胺为模板剂, 在中性条件下合成出的六角中孔分子筛 HMS (hexagonal mesoporous silica) 系列, 合成简便, 孔壁较厚, 具有更好的水热稳定性^[23], 受到了越来越多的青睐, 广泛应用于催化与吸附领域. 而在中孔材料表面上嫁接官能基团可显著改善其性能, 如 Mercier 等在 HMS

表面嫁接巯基用于吸附重金属^[5]. 由于腐殖酸具有酚羟基、羧基、醇羟基等多种官能团, 因此吸附剂表面的具有受电子特性的官能基(如胺基)可促进污染物分子和官能基团间的相互作用, 有效提高腐殖酸的吸附^[6-9]. 本实验在 HMS 表面嫁接胺基官能团, 以期提高其对腐殖酸的吸附效力. HMS 具有宽大的孔道空间及大量的表面硅羟基(—SiOH), 可通过表面硅羟基对带有功能基团的烷氧基硅烷的醇解反应, 从而达到表面官能化的改性目的^[11].

本实验采用液晶模板技术, 合成中孔 HMS, 采用化学液相沉积法在孔道中嫁接胺基官能基团, 合成了表面胺化的 HMS (APTMS-HMS). 以 APTMS-HMS 为吸附剂, 对腐殖酸在 APTMS-HMS 上的吸附行为进行了研究.

收稿日期: 2007-05-31; 修订日期: 2007-07-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(40402022, 20637030); 江苏省环境工程重点实验室开放课题项目(KF2007002)

作者简介: 陶琪(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: lbreeze3509@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: srzheng@nju.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料的制备

药品及试剂: 十二胺(DDA, 上海国药)、正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、氨丙基三甲氧基硅烷(记为 APTMS, Sigma 公司)、腐殖酸(钠盐, Aldrich 公司)。

HMS 的合成: 将十二胺(DDA)、乙醇、蒸馏水和正硅酸乙酯(TEOS)在 40℃ 下, 搅拌老化 24 h, 其中各组分的摩尔比为: TEOS: DDA: CH₃CH₂OH: H₂O = 1: 0.27: 6.5: 36。形成的固体以去离子水洗涤洗涤, 50℃ 下干燥后, 于 550℃ 下焙烧 6 h^[10, 11]。

APTMS-HMS 的合成: 将 2 g HMS 分散于 100 mL 甲苯中, 添加 2 mL APTMS 后, 在 110℃ 下回流 8 h 后, 过滤烘干, 用无水乙醇抽提 8 h, 去离子水洗涤烘干^[11, 12]。

腐殖酸储备液: 将 0.3 g 腐殖酸钠盐溶于 1 000 mL 去离子水中, 先用 1 mol/L NaOH 将溶液 pH 值调至 11, 离心分离后, 取上清液用 1 mol/L HCl 调 pH 至中性后用 0.45 μm 滤膜过滤后低温避光储存备用。

1.2 吸附剂表征

材料的 XRD 分析使用 Rigaku D/max-RA 粉末衍射仪(Cu Ka, 扫描速度为 0.5 ~ 5°/min)进行; 样品的 TEM 观察使用 JEM-200CX 透射电子显微镜; 红外光谱在 NEXUS870 型 FT-IR 上测定, 采用 KBr 压片; BET 比表面积和孔径分布在 ASAP2020 仪上测定。

腐殖酸浓度用紫外分光光度计在 254 nm 测定^[13~16]。

1.3 材料吸附效果的研究

1.3.1 吸附动力学实验

称取 0.20 g APTMS-HMS 置于 500 mL 广口瓶中, 加入 400 mL 初始浓度为 300 mg/L 的腐殖酸溶液, 在磁力搅拌下开始计时吸附(25℃), 于不同时间间隔取样分析腐殖酸的浓度。腐殖酸在 APTMS-HMS 上的吸附量按式(1)计算:

$$Q_t = \frac{(300 - c_t) \times 0.5}{0.2} \quad (1)$$

式中, Q_t 为时间 t 时的吸附量(mg/g); c_t 为时间 t 时腐殖酸的浓度(mg/L)。

1.3.2 腐殖酸在 HMS 和 APTMS-HMS 上的吸附等温线

初始浓度为 0 ~ 240 mg/L 腐殖酸溶液 25 mL, 加入约 0.01 g HMS 或 APTMS-HMS, 以 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值后, 25℃ 恒温箱振荡吸附 24 h, 吸附剂经过滤后, 测定滤液中腐殖酸浓

度, 吸附剂对腐殖酸的吸附量按式(2)计算。

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times 0.025}{m} \quad (2)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量(mg/g); c_0 与 c_e 分别为腐殖酸的初始浓度与平衡浓度(mg/L); m 为吸附剂质量(g)。

1.3.3 Zeta 电位的测定

将 0.1 g APTMS-HMS 悬浮在 250 mL 去离子水中, 超声分散 10 min 后, 将其分成几份, 分别用 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 调节溶液 pH 值, 随后加入少量 1 mol/L NaCl, 待溶液稳定 24 h 后, 测定 Zeta 电位。腐殖酸的 Zeta 电位测定方法同上。

2 结果与分析

2.1 吸附剂的表征

从图 1 的小角度 XRD 图谱中可见, 在 2θ 为 2.2° 出现较强的衍射峰, 归属为(100)衍射峰, 显示 HMS 和 APTMS-HMS 具有六方或类六方对称性。HMS 经表面胺化后, 衍射峰强度下降明显, 主要是由于中孔材料表面胺化后形成的胺基和硅基材料对 X 射线具有不同的散射特性所致^[17]。改性后的 APTMS-HMS 的(100)峰位置没有发生变化, 显示了表面胺化的 HMS 和 HMS 具有相似的结构特性。

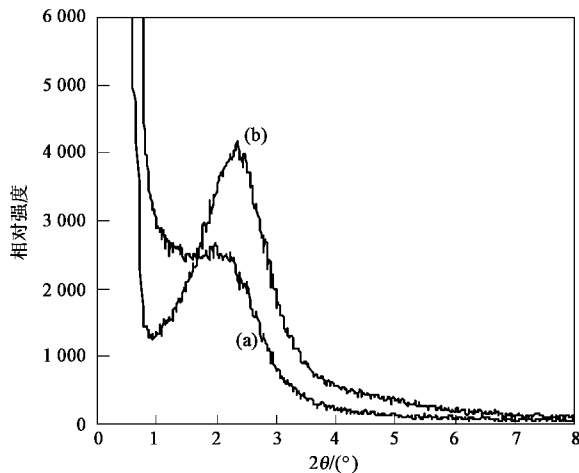


图 1 HMS(a)和 APTMS-HMS(b)的 XRD 图谱
Fig.1 XRD diagrams of HMS(a) and APTMS-HMS(b)

HMS 和 APTMS-HMS 的红外图谱见图 2。在 HMS 的 IR 谱中, $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 附近的较宽吸收峰是表面 Si—OH 的振动吸收; $3\,420\text{ cm}^{-1}$ 附近是 H—O 的反对称振动; $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收是 H—O—H 的弯曲振动峰, 说明 HMS 中含有结晶水分子; $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处是 Si—O—Si 的反对称伸缩峰和; 823 cm^{-1} 对应 Si—O 键

的对称伸缩振动;465 cm⁻¹处的吸附峰由Si—O—Si键变形振动引起.APTMS-HMS 的 IR 谱中可看出经过官能化后出现了3 250~3 450 cm⁻¹的峰,这是NH₂的伸缩振动峰;在1 400~1 500 cm⁻¹出现了一系列的峰,这是由NH₂和NH₃⁺的弯曲振动引起的;在2 945 cm⁻¹和2 980 cm⁻¹有2个明显的特征峰,证明结构中存在大量的亚甲基CH₂;690 cm⁻¹是连接在Si—CH₂R上CH₂的摇摆峰.这一系列的数据表明胺基已成功的嫁接到HMS孔道表面上.

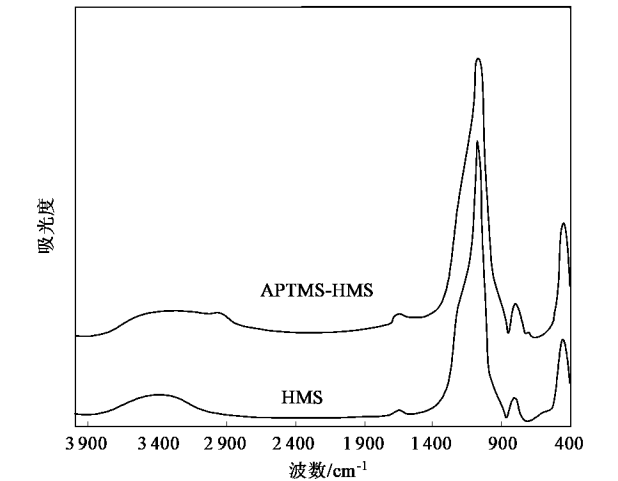


图2 HMS 和 APTMS-HMS 的红外图谱
Fig.2 IR spectra of HMS and APTMS-HMS

图3比较了HMS和APTMS-HMS的N₂吸附等温线.结果显示,HMS与APTMS-HMS的N₂吸附/脱附等温线均属于IV型.计算结果显示,HMS的BJH孔体积和BET比表面积分别为1.54 cm³/g、1 118 m²/g,改性后获得的APTMS-HMS则降为0.8 cm³/g、742 m²/g. APTMS-HMS的孔体积和比表面积下降显示修饰后的有机官能团进入了中孔材料的的中孔孔道.

图4是HMS和APTMS-HMS的透射电镜图.图4(a)和(b)结果显示,2种材料具备相似的蠕虫状孔道结构,表明HMS经表面官能化后,孔道结构没有发生显著的变化.

2.2 吸附效果研究

表面官能化前后的HMS对腐殖酸的吸附等温线如图5.常用于拟合吸附等温线的方程有Langmiur方程和Freundlich方程.Langmiur方程适用于低浓度范围的物理吸附的拟合,而Freundlich方程[式(3)]适合中、高浓度的吸附质的吸附等温线的拟合^[20],因而本研究中采用Freundlich方程拟合,结果列于表

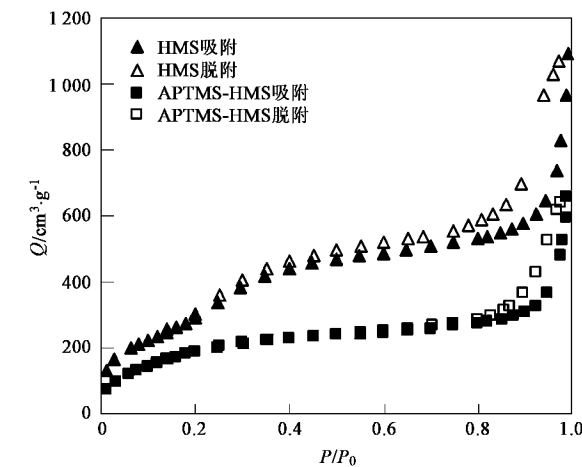


图3 HMS 和 APTMS-HMS 的 N₂ 吸附/脱附等温线
Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of HMS and APTMS-HMS

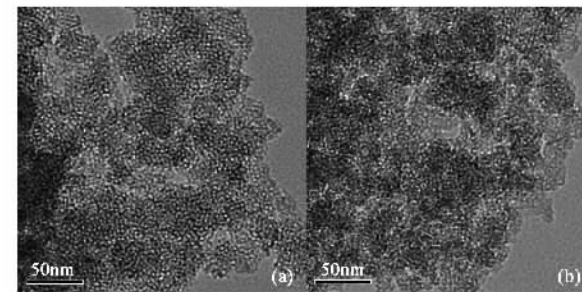


图4 HMS(a)和 APTMS-HMS(b)透射电镜
Fig.4 TEM of HMS(a) and APTMS-HMS(b)

1.其中K值是与平衡常数成正比的特征参数,K值越大,其吸附能力越强.在中性条件(pH=7)下,APTMS-HMS的K值为105,而HMS的K值为0.56,表明经表面官能化改性后的HMS的吸附能力得到了显著提高.在碱性条件(pH=9)下,APTMS-HMS的K值为22,表明碱性条件APTMS-HMS对腐殖酸的吸附效率下降明显.n值与溶质和吸附表面脱落的溶剂分子数的的比值有关,是表征吸附作用力性质的特征参数.中性条件下,HMS吸附等温线拟合的吸附等温线n值为1.1,近似于一条直线,表明其吸附机理主要为配分机制.图6反映了不同pH值条件下,APTMS-HMS对同一浓度的腐殖酸(120 mg/L)的吸附量,综合图5与图6可得,随着pH值的降低,APTMS-HMS对腐殖酸的吸附效果得到明显的提高.

Q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \tag{3}

为分析表面官能化和pH影响吸附剂对腐殖酸吸附性能的原因,测定了HMS、APTMS-HMS及腐殖

表 1 吸附等温线的拟合结果

吸附剂	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²
APTMS-HMS(pH=7)	105	3.9	0.990 2
APTMS-HMS(pH=9)	22	2.1	0.990 8
HMS(pH=7)	0.56	1.1	0.988 1

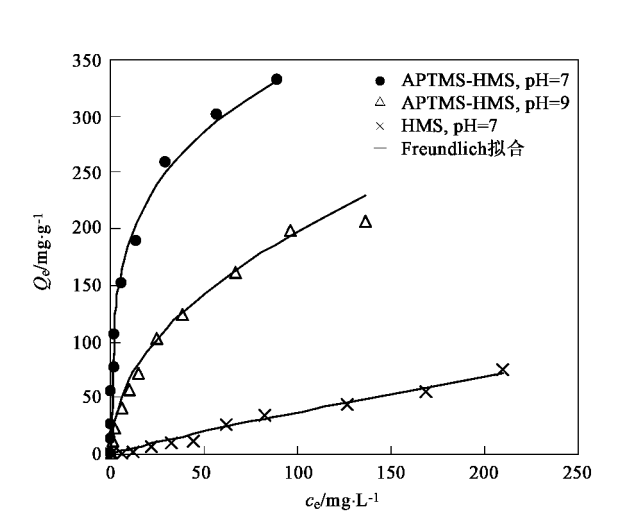


图 5 改性前后 HMS 对腐殖酸的吸附等温线及其 Freundlich 方程拟合结果

Fig.5 Humic acid adsorption isotherms and fitting results using Freundlich model

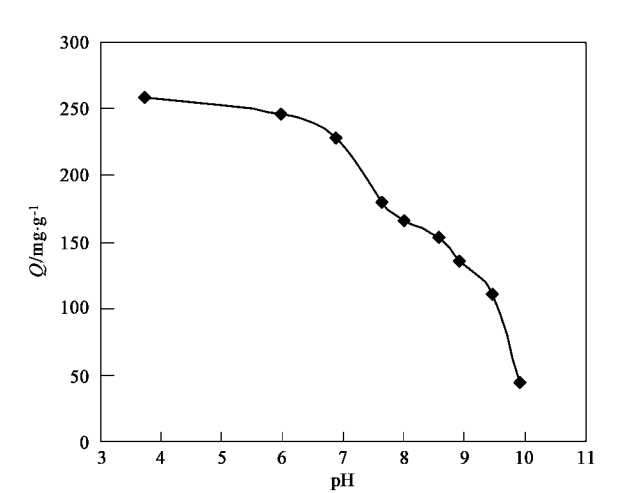


图 6 pH 值对 APTMS-HMS 吸附腐殖酸的影响

Fig.6 Influence of pH on adsorption of humic acid on APTMS-HMS

酸在不同 pH 值下的 Zeta 电位,结果见图 7.可以看出,HMS 的等电点约为 3 左右,和 SiO₂ 等电点相似.而表面官能化后的 APTMS-HMS 的等电点升至 8.7 左右,这与胺基 NH₂ 在水中发生离解反应呈碱性有关[式(4)、式(5)]:



而腐殖酸的等电点在 1.9 左右,根据静电作用力的原理可知,在中性和偏酸性条件下,APTMS-HMS 对腐殖酸的吸附效果将明显优于 HMS,而酸性条件下更有利于 APTMS-HMS 对腐殖酸的吸附.

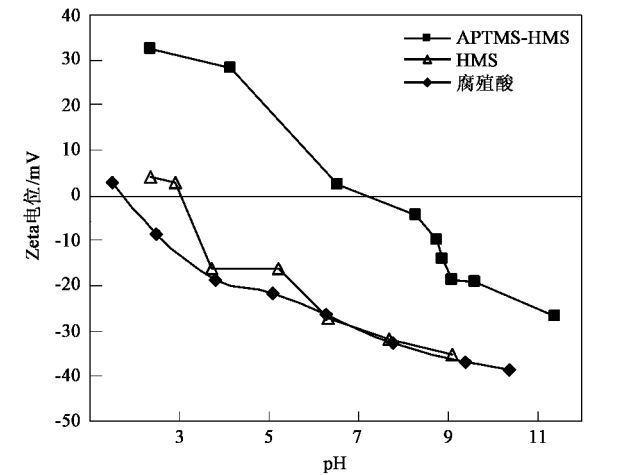


图 7 HMS、APTMS-HMS 及腐殖酸在不同 pH 值的 Zeta 电位

Fig.7 Zeta potentials of HMS, APTMS-HMS and humic acid at various solution pH values

对吸附后的材料表征有利于明确腐殖酸在吸附剂中的吸附位及吸附机制.吸附腐殖酸后的 APTMS-HMS 的 N₂ 吸附等温线和孔径分布如图 8 所示,孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法确定.从 BET 结果(图 8)中可看出,腐殖酸的初始浓度越高,吸附后的材料孔体积越小,表明腐殖酸分子主要吸附在吸附剂的中孔孔道中,且随腐殖酸吸附量的增

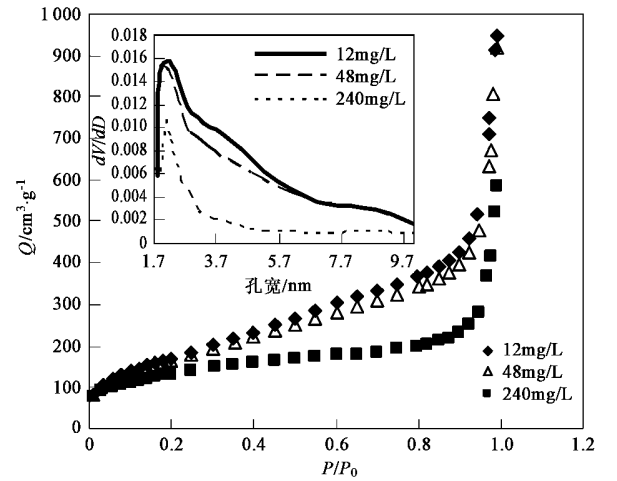


图 8 吸附不同浓度的腐殖酸后的材料的 N₂ 吸附等温线和孔分布

Fig.8 Nitrogen adsorption and BJH pore size distribution of humic acid-loaded APTMS-HMS

加,孔径较大的孔道体积首先减小,然后孔径较小的孔道体积逐渐下降,表明腐殖酸分子优先吸附在较大的中孔中,然后再占据较小的中孔孔道.

2.3 动力学研究

图 9 是 APTMS-HMS 对腐殖酸的吸附动力学曲线.从图 9 可以看出,吸附作用最快发生在前 1 h,1 h 后吸附趋于平衡.因此,本实验中 HMS、APTMS-HMS 吸附腐殖酸 24 h 后,吸附已完全达到平衡.

从图 9 中可明显看出,腐殖酸浓度越高,达到吸附平衡所需时间越长.吸附的过程可以用一级动力学方程(Lagergren 方程)如式(6)和二级动力学方程如式(7)^[18~23]进行拟合.

$$\lg(q_{\text{exp}} - q_t) = \lg(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \tag{6}$$

式中, q_{exp} :平衡吸附量实验值, q_e :平衡吸附量拟合值, q_t : t 时刻吸附量, k_1 :一级动力学常数.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{7}$$

式中, q_e :平衡吸附量拟合值, q_t : t 时刻吸附量, k_2 :二级动力学常数.

按上述 2 式拟合所得结果列于表 2.从表 2 结果

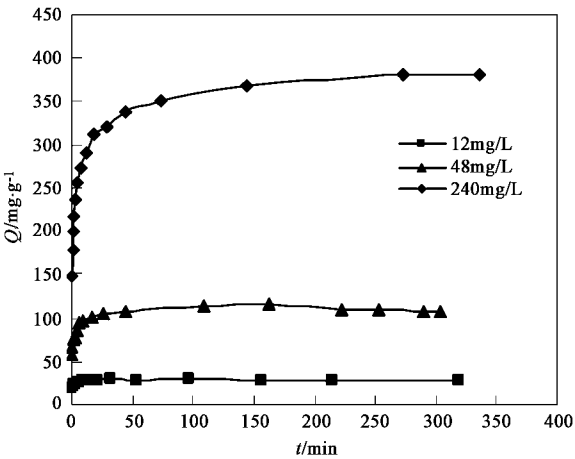


图 9 不同初始浓度腐殖酸的吸附动力学
Fig.9 Adsorption kinetics of humic acid at different concentrations

可看出,一级动力学拟合的相关系数(R^2)非常低,所得的平衡吸附量拟合值与实验值也相差甚远,而二级动力学拟合的相关系数(R^2)则比较高,均在 0.999 左右,且平衡吸附量的拟合值与实验值也较为相符,因此,APTMS-HMS 对腐殖酸的吸附遵循二级动力学方程.

表 2 动力学方程拟合结果

腐殖酸初始浓度 /mg·L ⁻¹	一级动力学方程				二级动力学方程		
	$q_{e \text{ exp}}$ mg·L ⁻¹	q_{e1} /mg·g ⁻¹	k_1/min^{-1}	R^2	k_2 /g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	q_{e2} /mg·g ⁻¹	R^2
12	29.40	8.71	0.149	0.986	8.8×10^{-2}	29.15	0.999
48	107.99	35.97	0.095	0.937	4.6×10^{-2}	109.89	0.999
240	381.18	142.17	0.018	0.962	8.1×10^{-4}	384.62	0.999

但二级动力学方程包括了外部膜扩散、吸附和粒子内的扩散 3 个步骤,不能阐明吸附的机理.因此用粒子内扩散方程(8)来进一步拟合.该方程是从 Fick 第二定律推导出的简化方程,把粒子内的扩散作为速率的主要控制步骤.

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

式中, q_t : t 时刻的吸附量, k_i :内部颗粒扩散的速率常数.

拟合后的曲线见图 10.从图中可看出,拟合的点表现出多个不同斜率的线性,说明在吸附过程中经过了几个不同的步骤,影响腐殖酸吸附的因素不只一个.在斜率较大的前部分,可能是腐殖酸进入到 APTMS-HMS 中孔孔道中的吸附过程,粒子内的扩散是这个过程的主要控制因素;在后部分线性较为平缓,可能由于吸附的腐殖酸缩小了 APTMS-HMS 的孔

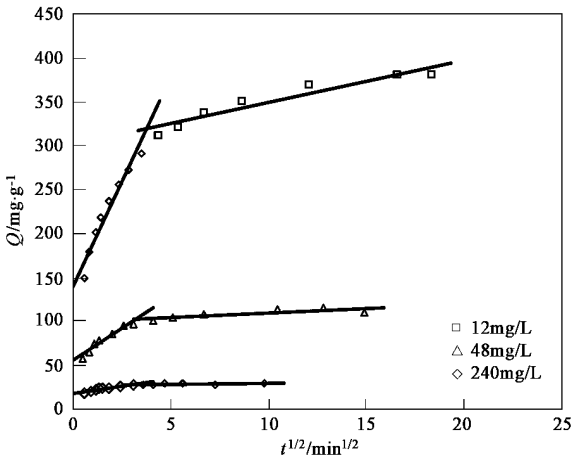


图 10 粒子内扩散方程拟合不同浓度吸附动力学曲线
Fig.10 Intraparticle diffusion model for adsorption of humic acid with different concentration onto APTMS-HMS

道,且快接近最后的平衡过程,溶液中剩余的吸附质的浓度比较低,因此粒子内的扩散呈现变缓的趋势。另外,如果该拟合的线通过原点,则粒子内的扩散是速率控制步骤的,而本实验所得结果中未通过原点,表明边界层扩散对腐殖酸的吸附有一定的影响。

3 结论

(1)改性前后的 HMS 红外图谱表明,胺基官能基团成功地嫁接到 HMS 的孔道表面上。改性前后的 HMS 的 N_2 吸附等温线表明,表面官能化后 HMS 的孔径和孔体积均明显下降,表明胺基官能团进入到 HMS 的孔道内。从 XRD 和 TEM 的结果可看出,改性后的 HMS 仍然保持了较好的六方结构。说明对 HMS 进行表面官能化的改性不会改变其孔道结构。

(2)通过对吸附等温线的拟合,可看出材料的表面官能化改性能显著改善对腐殖酸的吸附,pH 值对吸附的影响较大,在低 pH 值条件下,吸附效果显著提高。

(3)对吸附了不同浓度的腐殖酸表征可见腐殖酸浓度越高,吸附后的材料孔体积越小,腐殖酸首先吸附在较大的中孔中,然后再吸附在较小的中孔孔道内。

(4)吸附动力学研究表明腐殖酸浓度越高,达到吸附平衡所需时间越长。对动力学曲线的拟合结果反映出在吸附过程中经过了几个不同的步骤,说明影响腐殖酸吸附的因素不只一个,除了粒子内的扩散之外,边界层扩散对腐殖酸的吸附也有一定的影响。

参考文献:

- [1] 李乃稳,曾抗美,肖芳,等. 活性炭多维电极法去除水中腐殖酸的探讨[J]. 四川大学学报(工程科学版),2002, **34**(3): 57-61.
- [2] Teermann I P, Jekel M R. Adsorption of humic substances onto β -FeOOH and its chemical regeneration[J]. Water Science and Technology, 1999, **40**(9): 199-206.
- [3] Newcombe G, Donati C, Drikas M, *et al.* Adsorption onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic interactions[J]. Water Supply, 1996, **14**: 129-144.
- [4] Pelekani C, Snoeyink V L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size[J]. Water Research, 1999, **33**(5): 1209-1219.
- [5] Mercier L, Pinnavaia T J. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake[J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**: 2749-2754.
- [6] Bai R, Zhang X. Polypyrrole-coated granules for humic acid removal

- [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, **243**: 52-60.
- [7] Zhang X, Bai R. Desorption/adsorption of colloids to surface-modified granules: effect of surface interactions[J]. Langmuir, 2002, **18**: 3459-3465.
- [8] Zhang X, Bai R. High impact applications, properties and synthesis of exciting new materials[J]. Journal Material Chemical, 2002, **12**: 2733-2739.
- [9] Zhang X, Bai R. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules[J]. Journal Colloid Interface Science, 2003, **264**: 30-38.
- [10] Yang C. Functionalization of hexagonal mesoporous silica[J]. Chinese Chemical Letters, 2003, **14**(1): 96-99.
- [11] 曹春诞,贾雪平,杨春. 碱性基团在介孔分子筛上的表面功能化反应[J]. 石油学报(石油加工),2004, **20**(2): 28-34.
- [12] Silva A R, Wilson K, Clark J H, *et al.* Covalent attachment of chiral manganese(III) salen complexes onto functionalised hexagonal mesoporous silica and application to the asymmetric epoxidation of alkenes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, **91**: 128-138.
- [13] Deng S, Bai R. Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **280**: 36-43.
- [14] Peng X, Luan Z, Chen F, *et al.* Adsorption of humic acid onto pillared bentonite[J]. Desalination, 2005, **174**: 135-143.
- [15] Kim E K, Walker H W. Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, **194**: 123-131.
- [16] Jin H, Schlautman M A. Effect of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **277**: 264-270.
- [17] Marler B, Oberhagemann U, Vortmann S, *et al.* Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41[J]. Microporous Materials, 1996, **6**: 375-383.
- [18] Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **284**: 416-423.
- [19] Vinod V P, Anirudhan T S. Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid. Immobilized pillared clay[J]. Water, Air, Soil Pollut, 2003, **150**: 193-217.
- [20] Namasivayam C, Kavitha D. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste[J]. Dyes Pigments, 2002, **54**(1): 47-58.
- [21] Malik P K. Use of activated carbon prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: A case study of acid yellow 36[J]. Dyes Pigments, 2003, **56**: 239-249.
- [22] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**: 18-25.
- [23] Liu G M, Zheng S R, Yin D Q, *et al.* Adsorption of aqueous alkylphenol ethoxylate surfactants by mesoporous carbon CMK-3[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **302**: 47-53.
- [24] Tanev P T, Pinnavaia T J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves[J]. Science, 1995, **267**(5199): 865-867.