

凹凸棒土对腐殖酸的低温吸附性能研究

孙楠^{1,2} 于水利^{1,3*} 吴冬冬¹ 衣雪松¹ 王影⁴ 徐璐⁴

(1. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 东北农业大学水利与建筑学院, 哈尔滨 150030;
3. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 4. 哈尔滨师范大学地理科学学院, 哈尔滨 150080)

摘要 首次研究凹凸棒土对饮用水中腐殖酸的低温吸附性能, 考察 5℃ 条件下, 吸附时间与腐殖酸初始浓度、吸附剂投加量、pH 对凹凸棒土吸附腐殖酸的影响, 确定吸附剂的吸附等温线、吸附动力学和热力学等相关理论参数, 研究凹凸棒土对腐殖酸的吸附性能与机理。结果表明, 江苏盱眙凹凸棒土在温度 5℃、pH = 4、水中腐殖酸初始浓度为 5 mg/L, 投加量为 15 g/L 的条件下, 吸附 180 min 后对腐殖酸的去除率可达 97.26%。凹凸棒土对腐殖酸的吸附符合二级吸附动力学方程与 Freundlich 吸附等温式, 吸附过程由孔隙内扩散过程控制, 吸附为自发的吸热过程, 包括物理吸附与化学吸附。根据 Freundlich 吸附等温式拟合计算, 5℃、pH = 7 时理论最大吸附量为 9 mg/g, 说明凹凸棒土对于低温饮用水中腐殖酸具有良好的吸附效果。

关键词 凹凸棒土 腐殖酸 低温 吸附性能与机理

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2012)02-0398-05

Adsorption properties of humic acid on attapulgite at low temperatures

Sun Nan^{1,2} Yu Shuili^{1,3} Wu Dongdong¹ Yi Xuesong¹ Wang Ying⁴ Xu Lu⁴

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. School of Water Conservancy & Architecture, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

4. Geographical Science College, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract Using attapulgite as an adsorbent for adsorption of humic acid from drinking water at low temperatures was studied for the first time. The effects of adsorption time and initial humic acid concentration, adsorbent dosage, pH on the humic acids adsorption onto attapulgite were investigated at 5℃. The related theoretical parameters of adsorption isotherm, kinetics and thermodynamics to research adsorption properties and adsorption mechanisms of attapulgite were determined. The results showed that when temperature is 5℃, pH is 4, the initial concentration of humic acid is 5 mg/L, attapulgite dosage is 15 g/L, contact time is 180 min, humic acid removal rate reaches 97.26%. The humic acid adsorption onto attapulgite accords with Pseudo-second-order model and Freundlich adsorption isotherm, the adsorption process controlled by intraparticle diffusion, is spontaneously endothermic, includes physical adsorption and chemisorption. The maximum theoretical adsorption capacity at 5℃ and pH = 7 is 9 mg/g by Freundlich adsorption isotherm fitted curve, which demonstrates that attapulgite has good adsorption effect for treating humic acid-contaminated drinking water at low temperatures.

Key words attapulgite; humic acid; low temperature; adsorption properties and adsorption mechanisms

由面源污染造成的低温高色水源饮用水处理一直是给水工程中的一个难点, 腐殖酸作为色度的主要成分, 去除腐殖酸应用较多的方法主要有膜滤法、混凝法、吸附法, 其中吸附法操作简单, 投资和运行成本较低, 近年来不少学者利用壳聚糖改性的活性炭、颗粒活性炭、硅酸盐岩石、铝交联粘土、蒙脱土-Cu(II)/Fe(III) 磁性氧化物、沸石凝灰岩、粉煤灰及其不燃物、溶解性阳离子型聚电解质、金属改性硅胶等对腐殖酸进行吸附^[1-7]。素有“千土之王”、“万用之土”之称的凹凸棒土由于具有天然纳米材

料性质、吸附性质、流体性质等特点, 尤其是其优异的吸附性能, 促使来自食品加工、航空材料、石油化工、环境工程、电子等学科领域的国内外学者

基金项目: 国家“十一五”水体污染控制与治理科技重大专项课题 (2009ZX07424-005, 2008ZX07421-004)

收稿日期: 2011-01-03; **修订日期:** 2011-03-07

作者简介: 孙楠 (1981~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事给水与污水处理技术研究。E-mail: nan662001@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ysl@vip.163.com

在凹凸棒土对各种污水中有害物质的吸附特征^[8-13]、气体物质的吸附特征^[14]、分离吸附性能^[15]等方面进行了广泛的研究,但由于技术等方面的限制,相对于其他矿物质,国内矿产丰富的凹凸棒土,很大一部分都低价卖给西欧国家,经济利益很低。本文通过对凹凸棒土物理特性表征,首次研究低温环境下凹凸棒土对饮用水中腐殖酸的吸附性能与机理,对指导凹凸棒土吸附实验与其在北方寒冷地区水处理技术中的应用有非常重要的理论和实际意义。

1 实验部分

1.1 实验材料

腐殖酸粉末来自于上海巨枫化学科技有限公司嘉善巨枫化工厂生产,水分5%,灼烧残渣5%,氯化物0.05%,硫酸盐0.05%。

腐殖酸储备液:采用蒸馏水配制,称取5g腐殖酸粉末溶解到1L 0.1 mol/L的NaOH溶液中,边加热边搅拌,磁力搅拌24h后,用0.45 μm的混合纤维滤膜过滤,备用,用0.1 mol/L的HCl调整腐殖酸溶液pH=7.0,浓度约为5 g/L。

凹凸棒土来自江苏盱眙,超细粉末,灰白色,粒径为200目,压实堆积密度为0.80~0.90 g/mL,PH为6.5~8.0,阳离子交换容量为70 mmol/100 g,界面反应的等电点pH_{pzc}=4,比表面积为159 m²/g。

1.2 凹凸棒土吸附腐殖酸的实验步骤

在250 mL碘量瓶中,加入一定量的腐殖酸溶液与凹凸棒土,放置于一定温度下的水浴恒温振荡器内,以150 r/min振荡一定时间;以5 000 r/min的速度离心3 min,取上清液用0.45 μm混合纤维滤膜过滤,取一定量于比色管中,测定腐殖酸λ_{max}=350 nm吸光度值,由标准曲线 $y = 72.956x + 0.1083$ ($k^2 = 0.9995$)计算腐殖酸的平衡浓度,根据初始浓度和平衡浓度计算吸附量,用 q_e (mg/g)表示, $q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$,式中: V 为溶液体积,L; C_0 、 C_e 分别为吸附开始时、达到平衡时水中溶质的浓度,mg/L; M 为吸附剂用量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间与腐殖酸初始浓度对吸附的影响

取5、10、20、60、80和100 mg/L (pH=7.0)的腐殖酸溶液400 mL,加入4 g凹凸棒土(10 g/L),在5℃下振荡,每隔10 min取样一次,计算不同吸附时间与腐殖酸初始浓度条件下凹凸棒土的吸附量。

如图1所示,凹凸棒土对腐殖酸的吸附量在前

30 min均迅速增加,后增加速度减小,经过180 min吸附量基本不再增加,吸附达到平衡。平衡时间与溶液的初始浓度无关,其中超过100 mg/L的腐殖酸溶液通过膜过滤时由于浓度较高,出现过滤不均匀,孔径路径缩小,出水吸光度值波动较大,但总体趋势不变。在实际应用中,低浓度时的高去除率是十分重要的,故腐殖酸的初始浓度不宜过高。对于腐殖酸的初始浓度为5 mg/L时,在实验条件下单位吸附量为0.272 mg/g。

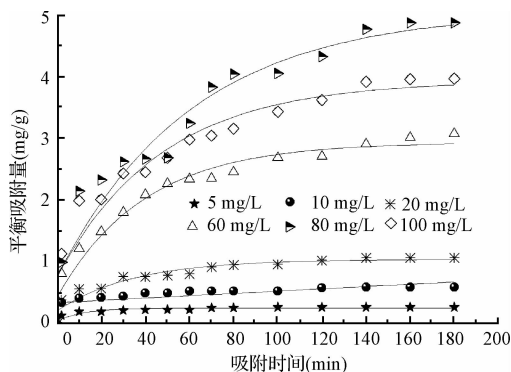


图1 不同温度下吸附时间与初始浓度对吸附的影响

Fig.1 Effect of contact time and initial concentration on adsorption of HA onto attapulgite at different temperatures

将上述数据分别用一级吸附速率方程 $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ 、二级吸附速率方程 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ 、颗粒内扩散方程 $q_t = k_{int} t^{1/2} + C$ 进行线性回归^[16], k_1 、 k_2 分别为准一级方程与准二级方程的吸附速率常数, k_{int} 即为颗粒内扩散速率常数。根据吸附动力学方程所求出的动力学参数(表1)可以看出,凹凸棒土吸附腐殖酸的数据用二级吸附速率方程回归的线性相关系数均大于用一级吸附速率方程回归的线性相关系数,且由方程计算得出的平衡吸附量($q_{e,c}$)与实验所得平衡吸附量(q_e)非常接近,说明凹凸棒土对腐殖酸的吸附符合二级吸附速率方程,可知凹凸棒土吸附腐殖酸的过程主要受化学作用控制,取决于其表面具有大量Si、Al等活性点。表1中颗粒内扩散速率常数 k_{int} 与相关系数表明凹凸棒土吸附HA的过程较好地符合颗粒内扩散过程。

2.2 投加量对腐殖酸去除率的影响

分别向9个250 mL碘量瓶中加入5 mg/L的腐殖酸溶液100 mL (pH=7.0),依次加入0、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0和6.0 g凹凸棒土,在5℃水浴恒温振荡器内振荡180 min后取样,测定吸光值,计算腐殖酸去除率与土吸附量,见图2。

表 1 凹凸棒土吸附腐殖酸的一级与二级动力学回归参数

Table 1 Regression parameters of the Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic models for adsorption of HA onto attapulgite

T	C ₀	q _e	一级动力学方程				二级动力学方程				颗粒内扩散方程	
			k ₁	k ₁	q _{e,c}	R ²	k ₂ (g/	k ₂	q _{e,c}	R ²	K _{int2} (mg/	C
(K)	(mg/L)	(mg/g)	(min ⁻¹)	平均值	(mg/g)		(mg·min))	平均值	(mg/g)		(g·min ^{1/2}))	
278	5	0.2720	0.0294	0.0236	0.1332	0.8577	0.4744	0.1236	0.2847	0.9970	0.0103	0.1555
	10	0.5970	0.0210		0.2566	0.8484	0.1852		0.6200	0.9956	0.0207	0.3469
	20	1.0690	0.0215		0.7106	0.9550	0.0522		1.1586	0.9900	0.0577	0.3771
	60	3.0710	0.0194		2.4095	0.9494	0.0137		3.3234	0.9879	0.1861	0.7405
	80	3.9610	0.0293		4.5759	0.8429	0.0101		4.3554	0.9807	0.2327	1.0513
	100	4.8630	0.0211		4.5408	0.8776	0.0058		5.5525	0.9602	0.3217	0.8148

表 2 凹凸棒土吸附腐殖酸的 Langmuir、Freundlich 与 Temkin 吸附等温线参数

Table 2 Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm parameters for adsorption of HA onto attapulgite

T (K)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	Q ⁰ (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _F	n	R ²	b	A	R ²
278	14.0647	0.0253	0.9054	0.4112	1.2804	0.9872	1.2649	0.8408	0.8874
298	19.8020	0.0240	0.5963	0.4629	1.1846	0.9705	1.2089	1.0075	0.7751
308	33.4448	0.0203	0.6065	0.2590	0.7970	0.9661	0.8180	0.6506	0.8257

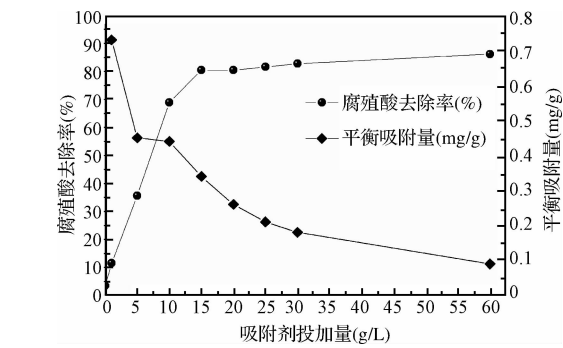


图 2 投加量对腐殖酸去除率与吸附腐殖酸的影响

Fig. 2 Effect of attapulgite dosages on removal rate and adsorption of HA

由图 2 可知,当凹凸棒土的投加量较少时,增加投加量,HA 去除率明显上升,但当添加量达到 15 g/L 时,随着投加量的增加,吸附量呈现减小的趋势且减小程度逐渐降低,其原因是在吸附质浓度及其他条件不变的情况下,吸附剂投加量增加,活性吸附点位数量显著增加,单位吸附量下降。随着投加量的进一步增加,活性点位数量变化减少,吸附量减小幅度也随之减小。综合考虑去除率、单位吸附量、成本等因素,土的用量定为 15 g/L,此时腐殖酸的去除率为 80.46%,单位吸附量达到 0.34 mg/g。

2.3 吸附等温线

分别向 12 个 250 mL 碘量瓶中加入 5、10、20、40、80、100、120、160 和 200 mg/L (pH = 7) 的腐殖酸溶液 100 mL,加入 1.5 g 凹凸棒土 (15 g/L),分别在

5、25 和 35 ℃ 的水浴恒温振荡器内振荡 180 min 后取样,计算吸附量,绘制吸附剂在不同温度下对腐殖酸的吸附等温线,如图 3 所示,吸附剂的平衡吸附量随着温度的增加而增加,表明吸附过程为吸热反应。

在不同温度下,采用 Langmuir 吸附等温式 ($\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{bQ^0}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right)$)、Freundlich 吸附等温式 ($\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$)、Temkin 吸附等温式 ($q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$) 分别对凹凸棒土吸附 HA 的吸附等温线数据进行线性回归^[16],由表 2 中的相关系数可知,吸附剂对 HA 吸附用 Freundlich 吸附等温式回归效果好于 Temkin 吸附等温式、Langmuir 吸附等温式,表明吸附剂对 HA 的吸附符合 Freundlich 吸附等温式,由此说明吸附过程中既有物理吸附又有化学吸附。吸附平衡数据利用 CurveExpert1.38 软件通过 Freundlich 吸附等温式 $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$ 的拟合计算,得出 5 ℃、pH = 7,置信度为 95% 条件下理论最大吸附量为 9 mg/g,25 ℃ 时为 12 mg/g,高于 Chen 等^[17] 的研究 (颗粒活性炭对腐殖酸的最大吸附量仅为 2.51 mg/g)。

2.4 吸附热力学

吸附热力学可反映吸附本质,用 Van't Hoff 方程的关键是平衡吸附常数 K_d 的确定,根据文献采用 $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ ^[18],根据公式 $\ln K_b = \Delta S/R - \Delta H/RT$ ^[16] 可

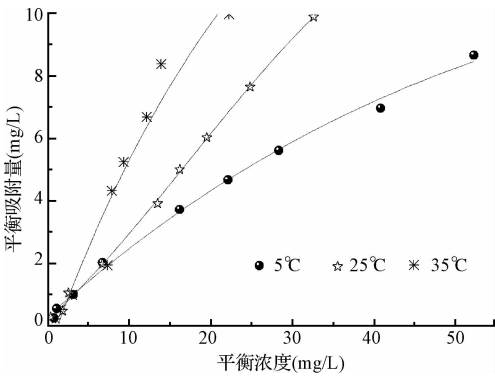


图 3 不同温度下凹凸棒土吸附腐殖酸的吸附等温线
Fig. 3 Adsorption isotherms for the adsorption of HA on attapulgite at different temperature

计算吸附的相关热力学参数,结果见表 3,表中 ΔG 随着温度升高由正值变为负值,证明了凹凸棒土对腐殖酸的吸附由非自发向自发进行,提升温度可增大凹凸棒土对腐殖酸的吸附量。 ΔH 均大于 0,则表明吸附过程是吸热反应。 ΔS 均大于 0,表征了腐殖酸在凹凸棒土的吸附过程可能导致凹凸棒土发生了结构变化,使整个体系的混乱度增加。根据 Van't

Hoff 方程拟合系数可知采用 $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ 方法相比于其他方法能更好地反映本实验中的吸附过程。

实验中吸附热 ΔH 的计算值为 7.6181 kJ/mol, Von Open 等^[19]测定了各种作用力引起的吸附热的范围为:范德华力 4 ~ 10 kJ/mol,疏水键力约为 5 kJ/mol,氢键力 2 ~ 40 kJ/mol,配位基交换 40 kJ/mol,偶极间作用力 2 ~ 29 kJ/mol,化学键力大于 60 kJ/mol,可判断凹凸棒土与腐殖酸分子间的作用主要是范德华力、氢键力、偶极间作用力,说明凹凸棒土对腐殖酸的吸附也存在物理吸附,物理吸附由凹凸棒土与腐殖酸分子间通过分子间引力产生吸附,受凹凸棒土多孔性及比表面积决定。

2.5 pH 对腐殖酸去除率的影响

分别向 9 个 250 mL 碘量瓶中加入 100 mL 5 mg/L 的 HA 溶液,用 0.1 mol/L HCl 与 NaOH 溶液调整 pH = 2、4、5、6、7、8、9、10、12,分别加入 1.5 g 凹凸棒土,在 5℃ 水浴恒温振荡器内以 150 r/min 的速度振荡 180 min,测定吸光值,计算腐殖酸去除率与土吸附量,具体结果见图 4。

腐殖酸溶液的 pH 是吸附过程中一个重要的参数,随着 pH 的降低,凹凸棒土对腐殖酸的去除率显著增加。当腐殖酸初始浓度为 5 mg/L 时,溶液 pH 从 12 降低到 4,腐殖酸的去除率从 45.74% 增加到了 97.26%,单位吸附量增加到了 0.345 mg/g。由

表 3 吸附剂吸附 HA 的热力学参数
Table 3 Thermodynamic parameters for adsorption of HA on attapulgite

K_d 计算方法	$T(K)$	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
$K_d = \frac{q_e}{C_e}$	278	0.1147	2.677	39.008	0.131
	298	0.0919	0.064		
	308	0.0876	-1.243		

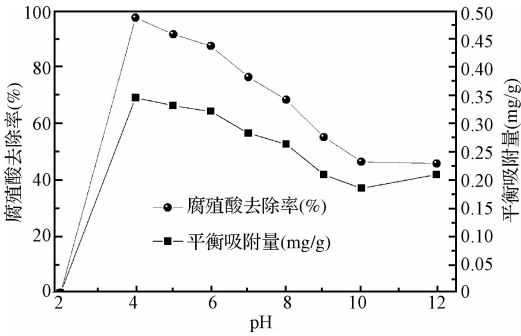


图 4 pH 对腐殖酸去除率与吸附腐殖酸的影响
Fig. 9 Effect of pH on removal rate and adsorption of HA

此可见,酸性条件有利于凹凸棒土对腐殖酸的吸附,这与 Anirudhan 等^[20]利用改性膨润土吸附水中腐殖酸的结论一致。

当 pH < 2 时,凹凸棒土表层可能被溶解,导致去除率反而降低;pH = 4 (等电点)时,凹凸棒土具有最大吸附量,一是由于不溶解的腐殖酸分子是疏水性的,比离子形式更易吸附,其主要吸附作用力为疏水键力;其次,凹凸棒土表面电荷是由表面的 SiO₂、Al₂O₃ 破键发生水解作用产生的,低 pH 条件下粘土颗粒带正电荷,对带负电的腐殖酸进行电中和,降低了腐殖酸的负电性,更有利于凹凸棒土对腐殖酸的吸附去除;当 pH 超过等电点时,随着 pH 的提升,增加了腐殖酸的溶解性,即降低了凹凸棒土的吸收量;另外,OH⁻ 占据凹凸棒土的活性吸附位,不利于吸附 A⁻ (HA + H₂O = H₃O⁺ + A⁻),导致腐殖酸的吸附性能下降。

3 结 论

(1)通过表征知江苏盱眙凹凸棒土纯度大,比表面积大,具有良好的吸附性能。

(2)采用江苏盱眙凹凸棒土吸附低温水中的腐殖酸,其适宜的吸附时间为 180 min,经济投量为 15 g/L,此时在水体 pH = 7.0,腐殖酸初始浓度为

5 mg/L的条件下,对腐殖酸的去除率可达 80.46%。

(3) pH 是凹凸棒土吸附腐殖酸的重要影响因素,酸性环境有利于吸附,在 pH = 4 的条件下,凹凸棒土对腐殖酸的去除率可达 97.26%。

(4) 凹凸棒土对腐殖酸的吸附符合二级吸附动力学方程与 Freundlich 吸附等温式, 5℃、pH = 7,置信度为 95% 条件下理论最大吸附量为 9 mg/g; 吸附过程由孔隙内扩散过程控制; 吸附为自发吸热过程; 吸附包括物理吸附与化学吸附。

参考文献

- [1] Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S. Adsorption of dyes and humic acid from water using chitosan encapsulated activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2002**, 77(11): 1269-1279
- [2] Katsumata H., Kaneco S., Matsuno R., et al. Removal of organic polyelectrolytes and their metal complexes by adsorption onto xonotlite. *Chemosphere*, **2003**, 52(5): 909-915
- [3] Peng X., Luan Z., Zhang H. Montmorillonite Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration. *Chemosphere*, **2006**, 63(2): 300-306
- [4] Capasso S., Salvestrini S., Coppola E., et al. Sorption of humic acid on zeolitic tuff a preliminary investigation. *Applied Clay Science*, **2005**, 28(1-4): 159-165
- [5] Wang S. R., Zhu Z. H. Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 315(1): 41-46
- [6] Kam S. K., Gregory J. The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes. *Water Research*, **2001**, 35(15): 3557-3566
- [7] Moriguchi T., Yano K., Nakagawa S., et al. Elucidation of adsorption mechanism of bone-staining agent alizarin red S on hydroxyapatite by FT-IR microspectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 260(1): 19-25
- [8] Potgieter J. H., Potgieter-Vermaak S. S., Kalibantonga P. D. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Mineral Engineering*, **2006**, 19(5): 463-470
- [9] Chen H., Wang A. Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 307(2): 309-316
- [10] 胡涛, 张强华, 李东, 等. 改性凹凸棒石黏土处理含氟废水研究. *非金属矿*, **2006**, 29(3): 52-55
Hu Tao, Zhang Qianghua, Li Dong, et al. Treatment of fluoride-containing wastewater by attapulgite. *Non-Metallic Mines*, **2006**, 29(3): 52-55 (in Chinese)
- [11] 包军杰, 余贵芬, 蒋新. 改性凹凸棒石对模拟含酚废水处理机制的研究. *环境化学*, **2006**, 25(1): 37-40
Bao Junjie, Yu Guifen, Jiang Xin, et al. Removal mechanisms of phenol from wastewater by modified attapulgite. *Environmental Chemistry*, **2006**, 25(1): 37-40 (in Chinese)
- [12] 樊凯, 王瑛, 李绍铭. 改性凹凸棒处理污水中有机污染物的研究. *水资源与水工程学报*, **2006**, 17(5): 17-20
Fan Kai, Wang Ying, Li Shaoming. Study on removal of organic substances in sewage by modified attapulgite. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, **2006**, 17(5): 17-20 (in Chinese)
- [13] 陈天虎. 凹凸棒石粘土吸附废水中污染物机理探讨. *高校地质学报*, **2000**, 6(2): 265-270
Chen Tianhu. A discussion on the adsorption mechanism of palygorskite clay to pollutants in wastewater. *Geological Journal of China Universities*, **2000**, 6(2): 265-270 (in Chinese)
- [14] 吴德军. 底浓度气态甲烷和丁醇在凹凸棒石粘土上吸附规律的研究. *环境化学*, **1988**, 7(1): 46-49
Wu Dejun. A study on adsorption of trace toluene and butanol on clay attapulgite. *Environmental Chemistry*, **1988**, 7(1): 46-49 (in Chinese)
- [15] 刘士星, 蒋世秀. 凹凸棒土吸附剂的制备和脱色性能研究. *化工环保*, **1996**, (6): 377-380
Liu Shixing, Jiang Shixiu. Preparation of attapulgite clay adsorbent and research on its decolorizing property. *Environmental Protection of Chemical Industry*, **1996**, (6): 377-380 (in Chinese)
- [16] 刘转年. 粉煤灰成型吸附剂的制备及应用. 北京: 化学工业出版社, **2009**
- [17] Chen J. P., Wu S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 280(2): 334-342
- [18] Fan Qiaohui, Shao Dadong, Lu Yi, et al. Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni(II) to Na-attapulgite. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 150(1): 188-195
- [19] Von Open B., Kordel W., Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline. *Chemosphere*, **1991**, 22(3-4): 285-304
- [20] Anirudhan T. S., Ramachandran M. Surfactant modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewater. *Applied Clay Science*, **2007**, 35(3-4): 276-281