

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

改質MCM-41及蒙特石對染料廢水吸附之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 92-2211-E-238-004

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

計畫主持人：莊連春

計畫參與人員：蔡承助

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 7 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫名稱：改質 MCM-41 及蒙特石對染料廢水吸附之研究

計畫編號：NSC 92-2211-E-238-004

執行期限：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

主持人：莊連春（萬能科技大學環境工程系）

摘要

本研究旨在探討MCM-41與蒙特石吸附染料廢水的可行性。經以XRD、FTIR、氮吸附曲線及界達電位分析後，發現製備的MCM-41屬於典型的MCM-41六角晶格且具有 $1003 \text{ m}^2/\text{g}$ 的高表面積；而改質後之蒙特石其孔洞結構及表面積均發生劇烈改變。研究亦發現，MCM-41與蒙特石兩種吸附劑對染料廢水具有選擇性，對個別染料吸附量兩者均高於活性碳，MCM-41新材料適合吸附BV10染料廢水，而蒙特石則對BG5染料廢水有較好的吸附。此外，由FTIR、BET表面積、孔隙體積及晶面距的變化可知，MCM-41外表面積吸附BV10染料而使其孔洞阻塞，並使MCM-41結構受到影響。至於動力模式模擬結果發現，擬二階模式比較能適切的描述BV10和BG5兩種染料廢水在MCM-41的吸附動力。

關鍵字：MCM-41、改質、蒙特石、吸附、染料、表面特性

一、前言

染料於製作過程中，時常產生含高濃度未被使用之染料廢水，例如，在水解過程中，約有30%的反應性染料進入廢水中[Gahr et al., 1994]；由於大部份染料為大分子有機化合物，具生物難分解及光不可分解性，因此，染料廢水若未能進一步處理，這些染料因其性質穩定而可長時間留存於水體中[Webber et al., 1993]。目前染料廢水常採用生物處理、電透析、化學氧化還原、電聚浮除法、化學混凝或吸附方式處理，在這些處理方法中，吸附程序與其它傳統的分離技術比較起來，具有成本低、選擇性高、分離條件溫和、可避免產物分解而且設備可彈性運用等優點而被廣泛使用[吳豐智等人,1996]。

吸附程序除了常用的活性碳外，天然之蒙特石因具有膨脹性、較大的比表面積及較高的陽離子交換容量等特性而被廣泛研究，在自然界，此一可交換性陽離子往往是由在水中會起

強烈水合作用之鹼金屬或鹼土金屬離子(例如 Na^+ 或 Ca^{2+})所引起，因此有相當多之研究是在探討有機及無機陽離子置換程序對蒙特石表面特性及孔洞結構之影響及其作為吸附劑之潛能[Wagner, 1994, Sheng, 1996, Koh, 2001]。根據我們先前的研究中(Wang et al., 2004a, Wang et al., 2004b)，我們已證明鈣-蒙特石可有效地吸附陽離子型染料且其吸附量較活性碳高得多，另外，經具長鏈結構之十六烷基三甲基銨離子(HDTMA)改質後之蒙特石經由吸附微胞之產生及利用反離子作用可大量的吸附酸性染料(陰離子型染料)達 600 mg/g 吸附劑。這些研究結果指出蒙特石由於具有膨脹可調之孔洞結構，因此經由適當改質後其將有相當大之潛能作為去除廢水染料之吸附劑。

另外一個經常作為吸附劑的材料是沸石分子篩，其處理之分子大都集中在小分子上，而較少應用至大分子上(例如染料分子)。而中孔洞

分子篩MCM-41 (Mobile Composite of Matter 41) 因具有吸附大分子的優點而被高度重視[Zhao, 1996]，MCM-41的合成是將帶有負電荷的矽氧化物加入帶正電荷的界面活性劑微胞溶液中並產生自組合，經由適當之反應條件即可得孔壁結構為非晶態二氧化矽的中孔徑分子篩，此一新材料由於具有六角規則排列的可調式孔道(孔洞範圍在1.5~10 nm)、高表面積 (700~1000 m²/g)、高吸附容量(>0.7 cm³/g)及水熱穩定性等優點，使其在吸附、分離與催化方面有很高的應用潛力[Beck, 1992]。

然而MCM-41表面是由SiO₄的四面體結構彼此交結而成，在表面是siloxane基(≡Si-O-Si≡，以氧存在於表面)或是矽氫氧基(silanol，≡Si-OH)，其中矽氫氧基可分為數種類型[Chen et al., 1995]，分別是1.獨立型態：表面的矽原子以三個鍵結至材料內部，另一鍵則連接了單一OH基，2.連接型態：兩個獨立的矽氫氧基因為距離相近而形成氫鍵，3.末端型態：由表面的矽原子連接兩個氫氧基所形成。為了讓MCM-41表面具有疏水性，可於MCM-41之表面利用有機或無機改質劑取代矽氫氧基上之氫原子而接枝於矽氫氧基上[Zhao, 1998]。

因此，本研究為了探討MCM-41分子篩新材料對染料廢水之吸附可行性，利用氯化三甲基矽(Trimethyl-chlorosilane)修飾MCM-41的表面疏水性，以MCM-41、修飾後的MCM-41分子篩吸附陽離子染料廢水，並比對經本實驗室改質完成的鈣-、鐵-及鈦-蒙特石和商業用粉末活性碳對染料廢水的吸附效果，最後，本研究亦針對各吸附劑之孔洞及表面結構和其染料吸附特性之關聯性作一探討。

二、研究方法

1 染料廢水特性

本研究以Basic Violet 10 (BV10)及Basic Green 5 (BG5) (Aldrich公司，美國)兩種陽離子染料為目標污染物，其基本性質如表1所示。

2 實驗方法及步驟

(1).鈦-及鐵-蒙特石之製備

本研究所使用之原土為鈣-蒙特石(SAz-1，購自University of Missouri, Columbia, Source Clays Minerals Repository, 美國)，其陽離子交換容量(即CEC)為120 meq/100g。

利用購買之鈣-蒙特石與鐵離子及鈦離子進行離子交換以製備鈦-及鐵-蒙特石，製備方法說明如下：取20g鈣-蒙特石置於含1.8L超純水之燒杯中，攪拌2小時後靜置1小時。將適量氯化鐵或四氯化鈦溶於200mL超純水中，配成2N濃度。將上述溶液混合後攪拌24小時，處理後之黏土以超純水淋洗去除氯離子，並以硝酸銀溶液檢測餘氯離子之存在，淋洗至乳白色沈澱消失為止。利用真空乾燥器冷凍乾燥72小時，經磨成粉末後保存於室溫中。

(2).MCM-41之製備

配製界面活性劑Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Merck)/H₂O=0.0095莫爾比之高濃度水溶液。再配製矽酸鈉SiO₂/H₂O=0.0505莫爾比溶液，以滴定管裝界面活性劑溶液滴入矽酸鈉溶液中，並同時攪拌。當滴入CTAB溶液時，會產生凝絮現象，於CTAB溶液完全加入後，持續攪拌1小時，並加入適當去離子水，再以1M H₂SO₄(Merck)控制pH值到10，最後放入烘箱以100°C水熱24小時合成。冷卻取出後抽氣過濾，並以去離子水沖洗2次以洗去所含的鹽分。取出濾餅置於烘箱100°C，烘乾12小時，並在空氣流環境下於500°C鍛燒6小時。

(3).以氯化三甲基矽(Trimethyl -chlorosilane)修飾 MCM-41 的表面疏水性

改質步驟如下：

- 取適量鍛燒後的MCM-41於圓底燒瓶中，並加入大量的甲苯攪拌至完全溶解。
- 加入與反應物等量的水於燒瓶中攪拌至混合均勻(約10分鐘)。
- 加入適量的氯化三甲基矽後以矽油熱浴(約80°C)，並接上迴流管以防止矽烷類因高溫揮發，反應時間約6~8小時。
- 將反應後的產物經抽氣過濾得到剛合成出的固體產物，再經過兩次甲苯的洗滌和過濾的程序後，將其靜置於100°C下乾燥，得到初次修飾後的產物。
- 將初次修飾後的產物重複A~D的步驟，進行

二次修飾。

(4).等溫平衡吸附

分別配製 100~900 mg/L BV10 和 BG5 溶液，吸附劑濃度為 1g/L，設定轉數為 200rpm，溫度為 25°C，等溫吸附實驗的 BV10 溶液初始 pH 值為 3.8，BG5 溶液初始 pH 值為 4.1。待其吸附達平衡(設定吸附的反應時間為 3 小時)後，將取得的水樣做適量的稀釋後，利用分光光度計求得溶液中染料之濃度。

(5).吸附動力實驗

分別配製 900 mg/L 的 BV10 和 BG5 溶液，吸附劑濃度為 1g/L，置於恆溫振盪機中進行實驗，振盪速度 200 rpm，溫度為 25°C，pH=3。不同時間點下取樣分析。

3.改質蒙脫石、MCM-41 及改質 MCM-41 之鑑定

(1).表面積及孔洞結構之鑑定

利用 Micromeritics TriStar 3000 氮氣吸附儀 (Micromeritics, 美國) 分別量測 MCM-41、改質 MCM-41 及蒙脫石之氮吸/脫附曲線再計算得到表面積、孔隙體積及孔洞大小。

(2).吸附劑表面電位變化

以界達電位分析儀 (Zetasizer 3000HS, Malvern, 英國) 測量吸附劑之表面電位和溶液 pH 值之關係。

(3).吸附劑之鍵結特性:傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transformation Infrared Spectroscopy; FTIR):

將少量樣品與 KBr 均勻混合磨細，壓成薄片後，使用光譜儀測出其紅外光譜圖，掃描範圍由 400 ~ 4000 cm^{-1} 。

(4).結晶面層間距之變化: X 光粉末繞射儀 (Power X-ray Diffraction; XRD)

使用 Thermal ARL 公司的 X-Ray Difractometer X'TRA，配備 Winxrd 可依操作者設定之條件，自動控制儀器進行 Step Scan，測量各吸附劑之 XRD 圖譜，再由其波峰位置計算其 d_{100} 值。操作過程以銅靶為 X 光源(波長為 0.154 nm)，鎳為濾光器，設定條件為操作電壓 45 kV，操作電流 40 mA，角度掃描速率 0.006°/sec，掃描範圍 $2\theta=0.5\sim 10^\circ$)

(5).染料濃度量測:等溫平衡吸附與吸附動力學實驗所取得的水樣，經適量的稀釋後，利用分光光度計(Hitachi, U-2000)求得溶液中染料之濃度。

三、結果與討論

1.改質蒙脫石特性

表 2 所示為各吸附劑之表面積、孔隙體積及平均孔洞大小。如表 2 所示，鈣-蒙脫石經由鐵離子改質後，表面積與孔洞大小均減少，這是因為鐵離子水合能力較強，使孔洞縮小，因而降低其表面積；然而經鈦離子改質後的表面積與孔洞大小卻反而提高，顯示鈦-蒙脫石受到開孔效應(pore opening effect)影響，使內層空間增加，此結果亦使鈦-蒙脫石具有較大的孔洞大小與孔洞連結度[Wang et al., 2004a]。至於活性碳的比表面積雖遠大於此三種蒙脫石，然而表中顯示活性碳之微孔洞貢獻大量表面積；此外，表中亦顯示蒙脫石結晶面的層間距並未因改質而有大幅變化，其 d_{100} 均在 1.51~1.57 nm 範圍內。

從圖 1 XRD 圖譜中顯示鈣-蒙脫石經鈦陽離子改質後，礦物晶態受到劇烈改變，由特徵峰變化可清楚觀測鈦-蒙脫石的晶體結構並不明顯，結晶度均小於鈣-蒙脫石，顯示大部份膨潤石特徵峰強度均減弱，此結果與 Huang 等人以 SEM 測定鈣-蒙脫石形態[Huang, 2002]，發現經鈦陽離子交換後其本質已完全改變，顯示鈦離子於交換程序中已從黏土中去層，即鈦-蒙脫石已有某程度的剝層現象，此結果可由前述表面積增加獲得驗證。至於鐵-蒙脫石的晶體結構並未受影響。

圖 2 為鈣-、鐵-及鈦-蒙脫石之表面電位變化，由圖中可發現未經改質之鈣-蒙脫石其表面皆帶負電荷，經由鈦離子改質後，其等電位點出現在 pH 3.5，此外，鐵-蒙脫石表面在 pH= 2~12 的範圍內亦皆為負電荷，換句話說，不論是在酸性或鹼性溶液中，由於它的負表面電位，其皆有利於吸附陽離子染料。

2.MCM-41 及改質 MCM-41 鑑定

圖3為MCM-41與改質MCM-41的XRD圖譜，在 2θ 為 2.04° 時有較強特徵峰，根據布拉格公式 $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ ($n=1$)換算，該特徵峰對應的(100)晶面層間距為4.33 nm，圖中亦出現另外三個弱繞射峰，其晶面分別為(110)、(200)和(210)晶面，各晶面的繞射峰分別出現在 3.64° 、 4.20° 和 5.66° ，所對應的 d 值分別為2.42、2.10和1.56 nm，上述不同晶面所對應的晶面間距值與典型的MCM-41六角晶格XRD圖譜一致[Kresge, 1992]，此說明本研究製備的MCM-41分子篩呈六方堆密晶相架構。至於以氯化三甲基矽改質的MCM-41仍可保持原來的晶面。

由氮氣吸附-脫附實驗所得的BET比表面積及BJH孔徑列於表2，從表中可知，MCM-41比表面積和孔洞體積均高於蒙特石與活性碳，MCM-41比表面積可達 $1003\text{ m}^2/\text{g}$ ，顯示此材料具有可觀的吸附位址。當用氯化三甲基矽對MCM-41表面進行改質後，中孔材料的比表面積、孔洞體積和孔徑均有些微縮小，說明三甲基矽已修飾材料孔洞內表面，並且仍可保持材料的中孔特徵。由於以氯化三甲基矽修飾MCM-41時，若改質的添加量增加，改質MCM-41因表面疏水性作用力增加，於後續的吸附實驗中很難溶於水相中而無法進行吸附實驗，因此本研究僅以微量MCM-41:Trimethyl-chlorosilane莫耳比=1:0.05改質。

圖4是MCM-41與改質MCM-41的氮氣吸附等溫曲線，變化曲線呈典型的Langmuir型吸附曲線，與文獻[Kresge, 1992, Kim, 1995] MCM-41分子篩的吸附曲線相吻合。在氮氣相對壓力較低時($p/p_0 < 0.3$)，氮氣在中孔孔壁上發生單分子不飽和吸附；隨著相對壓力的升高($p/p_0 > 0.3$)， N_2 在均勻中孔孔洞內發生了毛細管冷凝作用，使吸附量迅速增加，吸附等溫線急速上升，隨後的長吸附平台說明氮在中孔內的吸附已達到平衡；在相對壓力較高時($p/p_0 > 0.95$)所出現的突增，則是 N_2 在大顆粒間產生了凝聚的結果。

圖5為MCM-41之表面電位變化，由圖中發現未鍛燒的MCM-41表面因含有 CTA^+ 界面活性劑，當pH小於等電位點3時，表面轉為帶正電

荷；經鍛燒後的MCM-41，界面活性劑已被完全燒除，表面均以 $\equiv\text{Si-OH}$ 的鍵結方式存在，因此不受溶液中pH值變化的影響，表面電荷大致維持在電中性；而經由少量氯化三甲基矽改質的MCM-41，其等電位點出現在pH 2.8，此外，改質MCM-41表面在 $\text{pH} = 2.8\sim 12$ 的範圍內，表面負電荷有增加現象。

3. 染料吸附實驗

由前述說明，MCM-41新材料的確可提供高於活性碳的表面吸附位址，然而如何利用此材料特性於污染物之去除則仍待探討，因此本研究將所製備的MCM-41分子篩與先前我們對改質蒙特石做一比較探討。

圖6與圖7為MCM-41吸附BV10與BG5染料廢水前後的IR圖譜，圖6顯示在 1082 cm^{-1} 處的強吸收峰和在 800 cm^{-1} 處的吸收峰是由於MCM-41骨架 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 鍵的反對稱伸縮振動和對稱伸縮振動所引起； 457 cm^{-1} 處的吸收峰則對應於 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 鍵的彎曲振動； 963 cm^{-1} 處的吸收峰是端基 $\equiv\text{Si-OH}$ 的對稱伸縮振動，也是MCM-41的特徵IR吸收峰。當MCM-41吸附BV10染料廢水後(如圖6)，於 1345 cm^{-1} 與 1589 cm^{-1} 處均出現BV10的特徵IR吸收峰，顯示MCM-41吸附劑外表面已吸附BV10；另一方面，MCM-41吸附BG5的IR圖譜並未出現明顯的BG5之IR特徵峰(如圖7)，這是因為MCM-41僅吸收少量的BG5，且MCM-41外表面並未吸附BG5之緣故，因而無法獲得明顯的IR特徵峰變化。

圖8為各吸附劑對BV10染料的平衡吸附等溫線。圖中顯示MCM-41改質前後對BV10染料的最大吸附量均高於各蒙特石與活性碳，且MCM-41的最大吸附量(489 mg/g)約為活性碳的3倍，由於MCM-41的表面有 $\equiv\text{Si-OH}$ 基，因此其對BV10染料的吸附類似蒙特石的離子交換，其吸附機制初步認為是 $\equiv\text{Si-OH}$ 脫去 H^+ 而吸附陽離子BV10染料，且BV10染料本身具有羧基(如表1所示)，當BV10被吸附後其羧基再將 H^+ 解離後，可提供另外一陰離子吸附位址，因此可進行第二次吸附，使得MCM-41對BV10有很高的吸附

量，此時MCM-41的微孔表面積因吸附BV10而降至0，BET表面積亦降至177.3 m²/g，孔洞體積亦大幅下降，MCM-41晶面因吸附BV10而受到扭曲，晶面距離降至3.90 nm，顯示BV10在MCM-41表面吸附位址的排列相當有順序。相反的，BG5陽離子染料亦可與MCM-41以離子交換方式被吸附，但無法形成二次吸附，因此吸附量(36 mg/g)遠低於BV10，唯為何MCM-41的XRD圖譜特徵峰於吸附後完全消失，且平均孔洞大幅增加至14.72 nm，仍有待進一步探討。另外蒙特石因利用離子交換方式吸附此陽離子染料，因而鈣-蒙特石對BV10與BG5的吸附量並未有很大的差異，而鈦-蒙特石對BG5的吸附量遠低於鈣-蒙特石，其原因是經置換後的鈦-蒙特石之鈦離子可能在結構內，不易與陽離子染料進行離子交換[Wang, et al., 2004]，因此BG5的吸附量明顯低於鈣蒙特石。

此外，圖8與圖9均顯示蒙特石在低濃度時均有很強的親和力，此時的染料吸附量亦趨近飽和值，但是MCM-41對染料的吸附親和力較弱，其吸附量隨吸附時間增加而逐漸達飽和。

為瞭解MCM-41新材料對染料的吸附動力參數，以便推求吸附反應機制。由文獻整理可知，吸附模式可分為擬一階模式(Pseudo-first Order Model) [Weber Jr., 1963]、擬二階模式(Pseudo-second Order Model) [Freundlich, 1906]和顆粒孔隙擴散模式(Intraparticle Diffusion Model) [Langmuir, 1918]。各動力模式分述如下：

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_1} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_1} \text{----- (1)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2} \text{----- (2)}$$

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \text{----- (3)}$$

其中，q_t是在時間為t分鐘時，每克吸附劑上的吸附量(mg/g)。q₁是在時間無窮大時，每克吸附劑上的吸附量(mg/g)。K₁是擬一階模式的速率常數(l/min)。q₂是在時間無窮大時，每克吸附劑上的吸附量(mg/g)。K₂是擬二階模式的速率常

數(l/min)。K_p(mg/g·min^{0.5})是顆粒孔隙擴散速率參數，C是截距。圖10為MCM-41吸附BV10與BG5染料廢水的動力吸附，並依(1)~(3)動力式計算所得參數列於表3，擬一階模式的相關係數(r₁²)介於0.879~0.984之間，而擬二階模式的相關係數(r₂²)則高達0.999以上。由這兩個動力模式的模擬結果發現，擬二階模式比較能適切的描述BV10和BG5兩種染料廢水在MCM-41的吸附動力。

吸附動力通常由不同機制所控制，包括：溶質藉由質量傳送到達固體顆粒周圍液態膜之界限層(boundary layer)、藉由擴散方式越過界限層到達固體顆粒表面及孔隙內部，和在顆粒表面及孔隙內壁上進行吸附及脫附反應。其中以擴散機制是最主要的速率控制步驟。若將每克吸附劑的吸附量對t^{1/2}作圖，如果吸附程序符合此模式，則可得到一條直線，此直線之斜率即為速率參數(K_p)，由K_p值即可判斷顆粒內部擴散之行為。由表3所示，顆粒孔隙擴散速率的相關係數(r_p²)介於0.248~0.721之間，線性關係並不良好，顯示顆粒內部擴散並非唯一的速率控制步驟。在常見的動力實驗結果，真正的平衡並不容易達到，隨著試驗時間增加，仍有極緩而少量的變化。當質量傳送不為速率限制步驟之情況下，所繪得之直線未能通過原點，線性關係不良好，則顆粒內部擴散並非唯一的速率控制步驟。

四、結論

本研究製備的MCM-41分子篩經XRD及FTIR圖譜顯示為典型的MCM-41六角晶格且具有1003 m²/g的高表面積，呈六方堆密晶相架構，至於以氯化三甲基矽改質的MCM-41仍保持原來的晶面。另一方面，鈣-蒙特石經鐵及鈦陽離子改質後，具有負表面電位，且XRD圖譜顯示改質後礦物晶態受到劇烈改變，鐵-蒙特石表面積與孔洞大小均降低，而改質後的鈦-蒙特石卻反而提高，唯兩者的孔洞體積均減少。在吸附染料方面，研究結果顯示MCM-41與蒙特石兩種吸附劑對染料廢水具有選擇性，對個別染料

吸附量兩者均高於活性碳。MCM-41新材料適合吸附BV10染料廢水且吸附量(489 mg/g)約為活性碳的3倍，吸附過程為MCM-41的表面為 $\equiv\text{Si-OH}$ 基，藉由離子交換可將 $\equiv\text{Si-OH}$ 脫去 H^+ 而吸附陽離子BV10及BG5染料；至於蒙特石則對BG5染料廢水有較好的吸附。另從IR圖譜發現，MCM-41吸附BV10染料廢水後，於 1345 cm^{-1} 與 1589 cm^{-1} 處均出現BV10的特徵IR吸收峰，顯示MCM-41吸附劑外表面已吸附BV10，然而MCM-41吸附BG5的IR圖譜並未出現明顯的BG5之IR特徵峰，顯示MCM-41外表面並未吸附BG5。在動力模式的模擬結果發現，擬二階模式比較能適切的描述BV10和BG5兩種染料廢水在MCM-41的吸附動力，且顆粒內部擴散並非唯一的速率控制步驟。

五、參考文獻

- Gahr F., F. Hermanutz, and W. Opermann, 1994, "Ozonation: an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment," *Wat. Sci. Technol.*, 30(3), 255-263.
- Webber, E. J. and V. C. Stickney, 1993, "Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-Vinyl sulfone," *Wat. Res.*, 27(1), 63-67.
- 吳豐智, 曾如鈴, 1996, "產業吸附技術服務一吸附劑選擇測試及評估", 85年技衛與教學研討會論文集, 第2.12-2.29頁。
- Wagner, J., H. Chen, B. J. Brownawell, and J. C. Westall, 1994, "Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds," *Environ. Sci. Technol.*, 28(2), 231-237.
- Sheng, G., S. Xu, and S. A. Boyd, 1996, "Mechanism(s) Controlling Sorption of Neutral Organic Contaminants by Surfactant-Derived and Natural Organic Matter," *Environ. Sci. Technol.*, 30(5), 1553-1557.
- Koh, S. M. and J. B. Dixon, 2001, "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene," *Appl. Clay Sci.*, 18(3), 111-122.
- Wang, C. C., L. C. Juang, C. K. Lee, T. C. Hsu, J. F. Lee, and H. P. Chao, 2004, "Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite," *J. Colloid and Interface Sci.*, 280(1), 27-35.
- Wang, C. C., L. C. Juang, T. C. Hsu, C. K. Lee, 2004, "Adsorption of Acid dye onto Surfactant-Modified Montmorillonite," *J. of the Chinese Colloid & Interface Society*, 25(1-4), 59-66.
- Chen, J., Q. Li, R. Xu, F. Xiao, 1995, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2694.
- Weber Jr., W. J., J. C. Morriss, 1963, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ.Eng.*, 89, 31.
- Freundlich Z., H. M. F., 1906, *Phys. Chem.*, 57, 385.
- Langmuir, I., 1918, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361.
- Huang, F. C., J. F. Lee, C. K. Lee, W. N. Tseng, and L. C. Juang, 2002, "Effects of exchange titanium cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite," *J. Colloid and Interface Sci.*, 256(2), 360-366.
- Kresge C. T., M. E. Leonowicz, and W. J. Roth, 1992, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, 359(6397), 710-712.
- Kim, J. M., J. H. Kwax, and S. Jun, et al., 1995, "Ion exchange and thermal stability of MCM", *J. Phys. Chem.*, 99(16), 742-747.
- Zhao, X. S., G. Q. Lu, and G. J. Millar, 1996, "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(7), 2075-2090.
- Beck, J. S., J. C. Vart Uli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenkert, 1992, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843.
- Zhao, X. S. and G. Q. Lu, 1998, "Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study", *J. Phys. Chem. B* 102, 1556-1561.

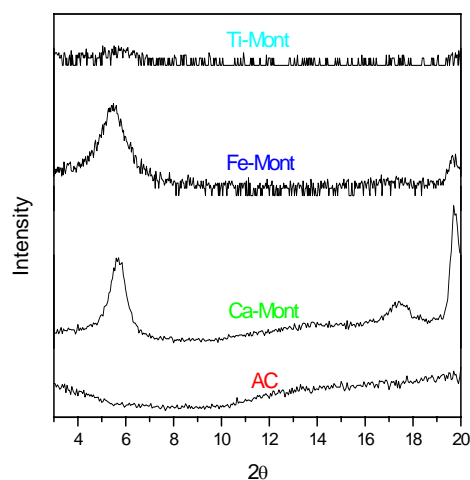


圖1 蒙特石與活性碳之XRD圖譜

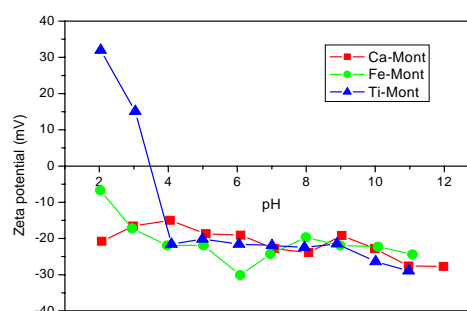


圖2 各蒙特石之界達電位和pH值的關係

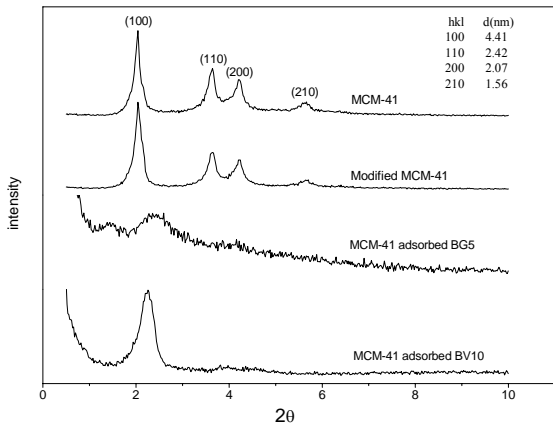


圖3 MCM-41與吸附染料後之XRD圖譜

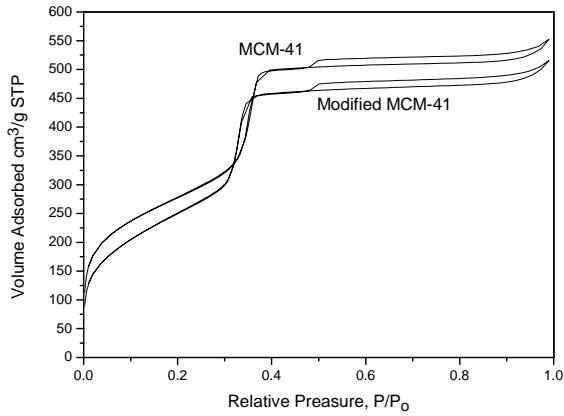


圖4 不同MCM-41之氮氣吸脫附曲線

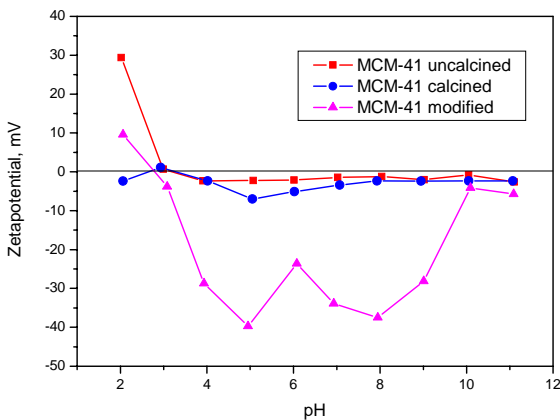


圖5 不同MCM-41之界達電位和pH值的關係

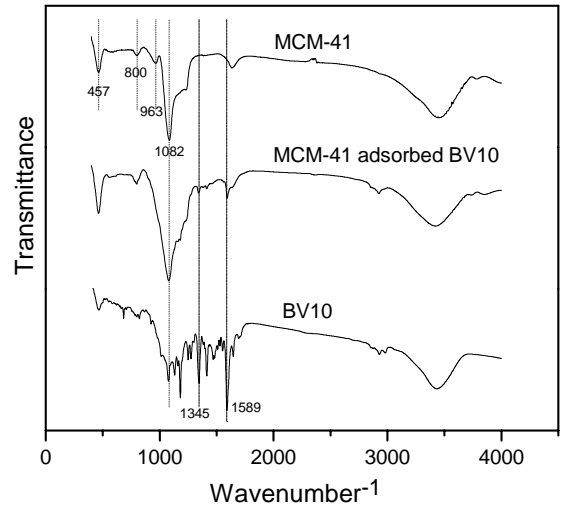


圖6 吸附BV10之MCM-41的FTIR圖譜

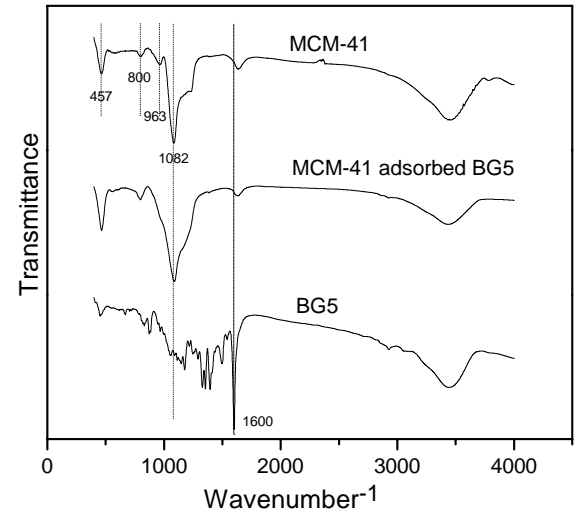


圖7 吸附BG5之MCM-41的FTIR圖譜

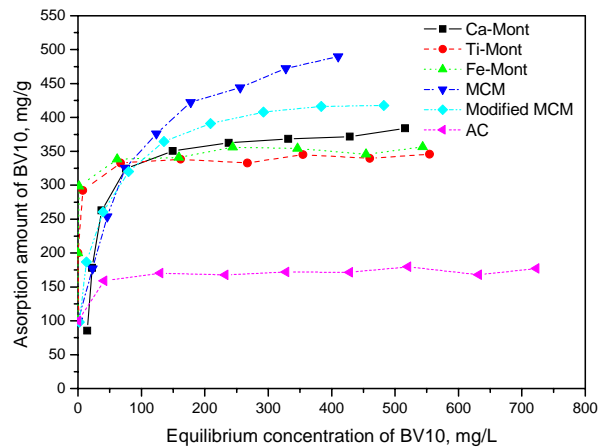


圖8 各吸附劑吸附BV10的平衡吸附等溫線

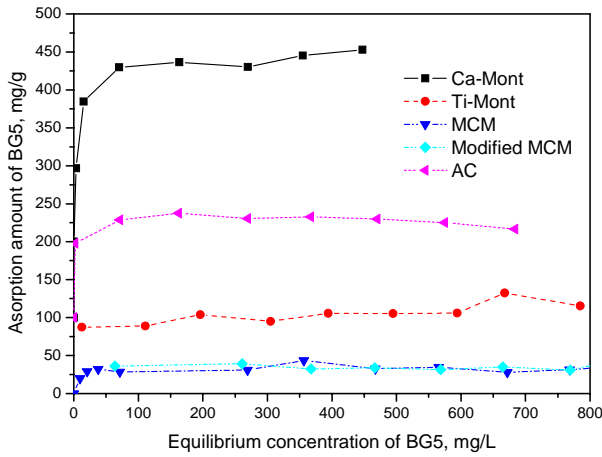


圖 9 各吸附劑吸附 BG5 的平衡吸附等溫線

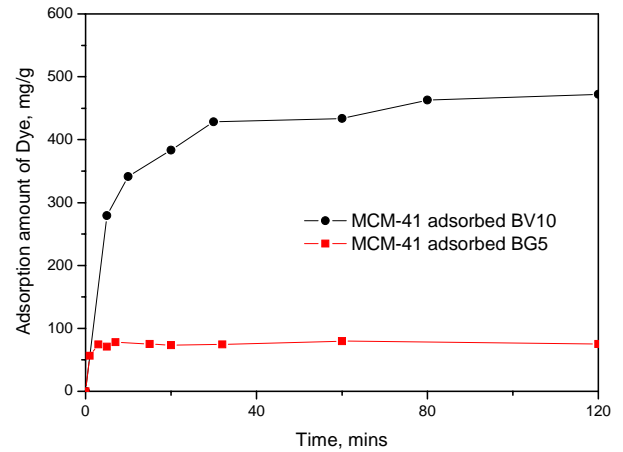


圖 10 MCM-41 吸附染料的動力吸附等溫線

表 1：染料之基本性質

染料	結構式	化學式	分子量 (g/mol)	染料含量 (%)	吸收波長 (nm)
BG5 (Basic Green 5)		Cl^- $\cdot \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$	433	~65%	655
BV10 (Basic Violet 10)		Cl^-	479	90%	554

表 2 各吸附劑之表面積、孔隙體積及平均孔洞大小

Adsorbent	BET surface area (m ² /g)	Micropore surface area (m ² /g)	Total Pore volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	d ₁₀₀ (nm)
Activated Carbon (AC)	834.0	449	0.436	0.207	4.83	-
Ca-Montmorillonite (Ca-Mont)	80.4	27.4	0.147	0.012	6.47	1.51
Fe-Montmorillonite (Fe-Mont)	69.8	30.9	0.104	0.014	5.56	1.57
Ti-Montmorillonite (Ti-Mont)	111.1	51.95	0.103	0.023	8.33	1.55
MCM-41	1003.5	39.9	0.755	0.01	2.75	4.33
Modified MCM-41	936.5	0	0.702	0	2.61	4.33
MCM-41 adsorbed BG5	363.1	11.36	0.317	0	14.72	-
MCM-41 adsorbed BV10	177.3	0	0.20	0	6.23	3.90

表 3 MCM-41 吸附 BV10 和 BG5 染料之吸附動力參數

Dyes	k ₁ (min ⁻¹)	q ₁ (mg/g)	r ₁ ²	k ₂ (g/mg/min)	q ₂ (mg/g)	r ₂ ²	k _p (mg/g/min ^{1/2})	C (mg/g)	r _p ²
BV10	3.619	476.19	0.984	0.001	476.19	0.9997	12.450	315.99	0.721
BG5	0.357	77.52	0.879	0.215	76.34	0.9992	1.048	68.45	0.248

