

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米碳管吸附自來水中天然有機物之研究(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-005-038-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：國立中興大學環境工程學系(所)

計畫主持人：盧重興

共同主持人：白曠綾

計畫參與人員：鍾孟佳、王維鵬、邱煥宗、蘇峰生、劉俊、李孟珊

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

奈米碳管吸附水中天然有機物之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-005-020

NSC94-2211-E-005-038

執行期間：93年8月1日至95年7月31日

計畫主持人：盧重興 國立中興大學環境工程學系

共同主持人：白曠綾 國立交通大學環境工程研究所

計畫參與人員：鍾孟佳、王維鵬、邱煥宗、蘇峰生、劉俊迪、李孟珊
國立中興大學環境工程學系

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立中興大學環境工程系(所)
國立交通大學環境工程所

中 華 民 國 95 年 10 月 28 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫期末報告

奈米碳管吸附水中天然有機物之研究

計畫編號：NSC93-2211-E-005-020

NSC94-2211-E-005-038

執行期間：93 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

計畫主持人：盧重興 國立中興大學環境工程學系
共同主持人：白曠綾 國立交通大學環境工程研究所
計畫參與人員：鍾孟佳、王維鵬、邱煥宗、蘇峰生、劉俊迪、
李孟珊 國立中興大學環境工程學系

摘要

本研究利用多壁奈米碳管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)吸附水中腐植酸(humic acid, HA)與溶解性有機碳(dissolved organic carbon, DOC)及生物可利用有機碳(assimilable organic carbon, AOC)等，達到降低水中消毒副產物前驅物質及微生物再生長的營養源。此研究分成三部分，第一部分為批次吸附實驗，結果顯示 MWCNTs 吸附 HA、DOC 及 AOC 之吸附量隨著溫度降低、水溶液 pH 值下降、HA 分子量減小、溶液初始濃度及離子強度上升而有增加的趨勢。利用熱力學及動力學參數來探討 MWCNTs 之吸附機制，求出其吸附為放熱、自發性反應，並且以擴散反應速率控制因子。在比較不同吸附劑方面，MWCNTs 對 HA 之最大吸附量為 107.53 mg/g，粉末狀活性碳(powdered activated carbon, PAC)為 42.37 mg/g，而顆粒狀活性碳(granular activated carbon, GAC)只有 14.71 mg/g，顯示吸附量以 MWCNTs 最大，針對 DOC 與 AOC 的吸附實驗也是同樣的情況。第二部分為吸脫附實驗，結果顯示 MWCNTs 吸脫附 HA 與 DOC 十次後再生效率皆有 65.3% 以上，而 PAC 及 GAC 分別只有 35% 與 10%，效率比 MWCNTs 差。在實驗中並比較 MWCNTs 及活性碳其耐久性，結果顯示 MWCNTs 較活性碳能夠再生利用，平均每次脫附重量損失約只有 2.7%。綜合前兩部分結果，顯示 MWCNTs 為具有高吸脫附效果及再生利用的吸附劑。本研究第三部分利用管柱實驗探討 MWCNTs 填充床吸附水中 HA 之吸附效能，由改變管柱空床停留時間試驗中發現，較長的空床停留時間下，MWCNTs 有較好的吸附效果，在空床接觸時間達 2.2 min 以上時，空床停留時間與吸附量的相對關係才有明顯減緩的趨勢。探討填充床不同徑高比下對 MWCNTs 吸附特性的影響，發現去除率與吸附量均隨徑高比增加而有些微上升，但其效果有限，說明在相同填充量、流量及進流濃度操作下，反應器形狀對整體系統操作影響較小，不如控制空床接觸時間來的有影響力。

關鍵字：吸附、脫附、奈米碳管、溶解性有機碳、腐植酸

Abstract

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) were employed as adsorbents to study adsorption characteristics of humic acid (HA), dissolved organic carbon (DOC) and assimilable organic carbon (AOC) from aqueous solution for removing the precursor of disinfection by products and carbon source for microbial regrowth in drinking water distribution system. The batch experiments show that the adsorption capacity of HA, DOC and AOC increased with the decrease of pH, temperature, molecule weight of HA, and with the increase in initial concentration, and ionic strength of the solution. According to thermodynamic analysis, the adsorption of HA and DOC onto MWCNTs is an exothermic and spontaneous process. The kinetic analysis indicated the film diffusion is the rate-controlling mechanism in the reaction. A comparative study on the adsorption of HA, DOC and AOC onto MWCNTs, powdered activated carbon (PAC) and granular activated carbon (GAC) was also conducted. MWCNTs possess superior adsorption capacity and reversibility of adsorption than activated carbons suggesting that MWCNTs have highly potential for the removal of HA and DOC from aqueous solution. The experimental results of column test show the adsorption capacity of HA onto MWCNTs increased with increasing the empty-bed contact time (EBCT) for $EBCT \geq 2.2$ mins. The volume of packed bed has no significant effect on adsorption of HA onto MWCNTs. The capacity of HA onto MWCNTs slightly increased with the increase diameter/height of packed bed.

Keywords: Carbon nanotubes, Adsorption, Desorption, Dissolved organic carbon, Humic acid

目錄

一、前言.....	1
二、研究目的.....	1
三、文獻探討.....	2
四、研究設備與方法.....	3
4-1 吸附材料.....	3
4-2 批次吸附實驗方法.....	3
4-3 吸脫附實驗.....	3
4-4 管柱實驗.....	4
五、結果與討論.....	4
5-1 奈米碳管特性分析.....	4
5-2 批次吸附.....	6
5-3 吸脫附再生實驗.....	14
5-4 管柱實驗.....	15
5-5 結論.....	16
5-6 建議.....	17
六、參考文獻.....	17

一、前言

水體中所存在的各類污染物質，以有機污染物質的組成及性質較為複雜，對於飲用水安全及淨水處理上的影響甚大。有機物對於飲用水品質影響包括有：味道、臭味及色度等問題，而腐植質或其他帶陰電性之有機物與水體中之重金屬行錯合反應，形成有機金屬錯合物，增加水體金屬含量，而妨礙 Fe、Mn 去除(Frimmel, 1998)。在淨水程序中，加入氯來作為消毒劑，與有機物生成消毒副產物(disinfection by-products, DBPs)，如三鹵甲烷對人體具至癌之危害 (Bull, *et al.*, 1995; Huang, *et al.*, 2003; Jacangelo, *et al.*, 1995)。一般認為會產生消毒副產物的前驅物質(precursors)是腐植酸及黃酸(fulvic acid) (Kilduff, *et al.*, 1996)。而淨水廠傳統的處理單元，並無法對 DBPs 之前驅物質做有效控制。水體中有機物於淨水處理程序中除了造成上述影響外，在配水系統中則成為微生物之生長基質，使微生物在配水管網中再生長(regrowth)或後生長(aftergrowth) (Allen, *et al.*, 1980; Bourbigot, *et al.*, 1984; Earnhardt, 1980)。後生長可能引起飲用水質上的諸多問題，如：使水中溶氧耗盡、大量異營菌之繁殖、干擾大腸菌屬監測水質之意義、導致致病菌之繁殖、硫酸鹽還原成惡臭有毒的硫化氫、臭味、不良味覺及紅水等現象；以細菌為基質之原生動物的繁殖及有些鐵菌生成肉眼可見的膠羽，而招致用戶的抱怨；生物膜的產生亦可能導致配水管線腐蝕速度增加(Gregory, *et al.*, 1996; Lee, *et al.*, 1980)，造成管線維護上的問題。

CNTs 為一新興吸附劑，近年來被運用於環境污染防制之上，目前已經有許多種污染物質被證明能夠有效地被 CNTs 吸附，如 CNTs 對重金屬、戴奧辛及多環芳香烴等污染物質(Li, *et al.*, 2001; Li, *et al.*, 2003; Li, *et al.*, 2002; Long and Yang, 2001; Lu, *et al.*, 2006; Lu, *et al.*, 2005; Lu and Liu, 2006; Lu and Chiu, 2006; Peng, *et al.*, 2003; Yang, *et al.*, 2006; Yang and Xing, 2006; Yang, *et al.*, 2006; Yang, *et al.*, 2001)。

二、研究目的

由過去研究顯示 CNTs 對重金屬、戴奧辛及多環芳香烴等污染物質具較高之吸附能力，但對於水中溶解性有機物質之相關研究仍然缺乏，故本研究欲探討 MWCNTs 吸附水中 HA、DOC 及 AOC 等，以了解 MWCNTs 去除水中有機物質之可行性，並達到降低飲用水中 DBPs 前驅物質及水中微生物再生長的碳源以降低對水體之危害。本研究中以批次實驗，了解 MWCNTs 對 HA、DOC 及 AOC 的吸脫附能力，並與商用活性炭做一比較，探討 MWCNTs 之應用價值。本研究分成批次吸附實驗、吸脫附實驗及管柱吸附實驗等三部分研究，探討 MWCNTs 對 HA、DOC 及 AOC 的吸脫附能力，並與商用活性炭做一比較，內容包括：

1. 第一部分為批次吸附實驗，探討不同有機物分子量大小、濃度、溫度、吸附時間、pH、離子強度等吸附因子，並求取等溫模式、熱力學及動力學參數，以增加對 MWCNTs 吸附的機制有更深入的了解。材料部分則對 MWCNTs 進行特性分析，瞭解其比表面積、純度、界達電位、表面官能基團及孔徑分佈等特性。

2. 第二部分為批次吸脫附實驗，尋求較佳 MWCNTs 的脫附再生條件，並探討其再生效率及耐久性。
3. 第三部分為管柱吸附實驗部分，探討 MWCNTs 填充床吸附水中 HA 之吸附特性，進行不同進流濃度、不同空床接觸時間及不同徑高比之管柱實驗等。

三、文獻探討

Long and Yang (2001) 研究顯示 MWCNTs 較活性碳能吸收更多的戴奧辛。因為由石墨層捲成的奈米碳管是中空的，氣體能穿過並滯留於碳原子層間，可能由於戴奧辛分子與奈米碳管內層表面的交互影響力，所以奈米碳管會較活性碳吸收更多的戴奧辛。

Lu *et al.* (2005) 研究中發現將 CNTs 進行酸洗、加熱震盪等步驟改質後，能有效除去 CNTs 殘留之催化劑及不定型碳而提高 CNTs 之純度及表面積，且增加許多利於吸附之含氧官能基。比較 CNTs 與活性碳發現，對於自來水中佔大部分之三氯甲烷(約佔三鹵甲烷含量 80~90%)，CNTs 有較好的吸附效率，其吸附容量約為活性碳的兩至三倍。Lu *et al.* (2006) 研究中發現 CNTs 吸附量隨溫度增加而減少，其並利用熱力學及動力學參數來探討 MWCNTs 之吸附機制，求得吸附三氯甲烷為擬一階、放熱及自發性反應。

Fagan *et al.* (2004) 利用具半導體性質的單壁奈米碳管吸附水中 1,2-Dicholobenzene (DCB)，研究中發現單壁奈米碳管表面對 DCB 有些微的吸引力，若 SWCNTs 的缺孔越多，對 DCB 的吸引力就會增加。Fagan *et al.* (2006) 利用金屬性單壁碳管吸附水中 DCB，研究指出 SWCNTs 的吸附能力與管徑有極大的關係，而 DCB 與碳管的鍵結能量很小，並且 SWCNTs 吸附 DCB 以物理吸附為主要的吸附機制。

Yang *et al.* (2006) 利用經混和酸($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$)處理之 C_{60} 、SWCNTs 及不同管徑的 MWCNTs 吸附水中三種多環芳香烴(PAHs): pyrene、phenanthrene 及 naphthalene 等，其結果發現吸附量隨降低管徑而增加，而三種 PAHs 又以 naphthalene 吸附量最高、phenanthrene 次之、pyrene 吸附量最少，此結果與三種 PAHs 的分子大小有關，分子最小者吸附量最高。此研究並以 Polany 理論模擬 CNTs 吸附 PAHs，推論出 CNTs 吸附 PAHs 位置為 CNTs 外部表面位址，而非管腔及內部孔壁。Yang and Xing (2006) 研究中指出，CNTs 比 C_{60} 具有吸脫附性質，因為 CNTs 為管狀，並錯綜交結一起，吸附 PAH 後，堆積孔不會形成封閉的空間，較易進行脫附。但是 C_{60} 吸附 PAH 後，孔隙會有封閉的現象，而不易將 PAH 脫附出來。Yang *et al.* (2006) 對三種 PAH 進行競爭吸附探討，研究中發現溶液中最初的溶質濃度較低時，其他的溶質會有較強的競爭能力，競爭吸附現象較明顯。當最初的溶質相對濃度達到 1 時，競爭吸附現象就會消失。

Wu (2006) 利用 MWCNTs 吸附水中染料(Procion Red MX-5B)，研究指出 Langmuir 及 Freundlich 等溫模式模擬 CNTs 吸附皆得良好的結果。由動力模式結

果求出 MWCNTs 吸附染料為擬二階模式(pseudo second-order model)，而由熱力學參數指出，MWCNTs 吸附染料為物理吸附現象。

四、研究設備與方法

4-1 吸附材料

實驗所使用的吸附劑為商用 MWCNTs (Model CN3016, Nanotech Port Co., City Shenzhen China)。製造方式是利用化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)方式製造，並經過純化過程的 MWCNTs。比較材料為商用 PAC(Model 18001, Rideld-de Haen Co., City Seelze Germany)及商用 GAC(Filtrisorb 400, Calgon Carbon Co., Tianjia, China)。

4-2 批次吸附實驗方法

利用批次吸附實驗探討 MWCNTs 吸附特性，於棕色批次瓶中加入 0.02 g MWCNTs 和 0.1 L 吸附質溶液，之後將批次瓶密封後置於恆溫櫃中之水平震盪器上(轉速為 200 rpm)均勻混和(如圖 4-1)，並依實驗目的控制其吸附質初始濃度(0.03 ~ 30 mg/L)、溫度(5 ~ 45°C)、pH 值(3 ~ 12)及離子強度(0.001~0.2 M)等。MWCNTs 之吸附量以下式計算之：

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

式中 q ：平衡吸附量(mg/g)、 C_0 ：吸附質初始濃度(mg/L)、 C_e ：吸附達平衡時吸附質濃度(mg/L)、 m ：吸附劑之量(g)、 V ：溶液體積(L)

4-3 吸脫附實驗

針對吸附飽和後經反覆再生之吸附劑進行測試，其中反覆再生程序為將吸附飽和之吸附劑從水樣中以 Nylon 纖維濾紙過濾分離出 MWCNTs、PAC 及 GAC，置入烘箱內 102°C 及 12 hr 烘乾去除多餘的水分後，將烘乾之 MWCNTs、PAC 及 GAC 置於石英床上並放入高溫爐內，通入氮氣(1 L/min)當載流氣體進行高溫熱脫附，如此則可得到反覆再生之吸附劑。鐘氏(民國 94 年)求出 MWCNTs 熱脫附 HA 最佳條件為熱脫附溫度 400°C、熱脫附停留時間 10 分鐘；蘇氏(民國 95 年)求出 MWCNTs 熱脫附 DOC 最佳條件為熱脫附溫度 450°C、熱脫附停留時間 15 分鐘。以上述最佳熱脫附溫度及時間將已吸附飽和的 MWCNTs、PAC 及 GAC 脫附再生，之後再次進行批次吸脫附實驗，計算出再生後 MWCNTs、PAC 及 GAC 的吸附量，以及換算出其脫附再生效率。

4-4 管柱實驗

管柱吸附實驗是以連續進流方式進行，實驗所使用之反應器為訂製之玻璃管，中間及頭尾均有玻璃濾片用以承載 MWCNTs 並確保吸附劑不外漏。將玻璃管安裝好後先以超純水填滿，排出管內空氣減少氣泡對吸附效果的影響，並利用恆溫箱的裝置，控制整個實驗過程反應器之溫度。進行吸附實驗前，先以超純水試跑並調整好流量再換上實驗欲吸附之 HA 連續進流。進流方式是利用蠕動馬達以負壓方式由下往上進流，並於一定時間以棕色採樣瓶採集進、出流水進行分析工作。吸附量的計算是由實驗所求得之貫穿曲線，並由進出流濃度、吸附劑填充克數與流量經由下式求得(王維鵬, 民國 94 年)：

$$q = \frac{1}{m} \int_0^t Q \cdot (C_{in} - C_{eff}) dt$$

式中 C_{in} ：進流吸附質濃度(mg/L)、 C_{eff} ：出流吸附質濃度(mg/L)、 m ：吸附劑之量(g)、 Q ：進流流量(L/min)、 t ：時間(min)

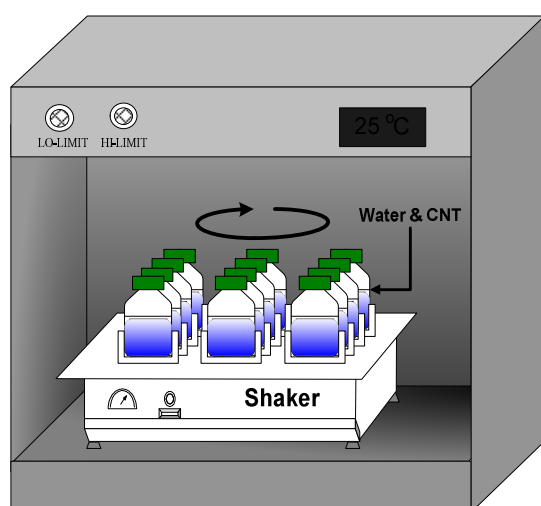


圖 4-1 批次實驗裝置圖

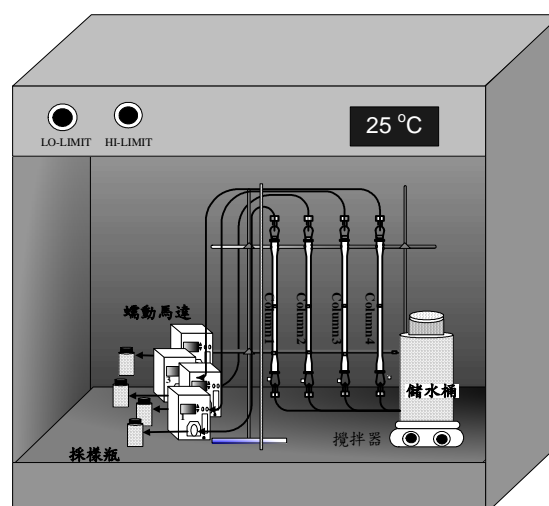


圖 4-2 管柱實驗裝置圖

五、結果與討論

5-1 奈米碳管特性分析

由分析 CNTs 的特性，可了解碳管的物理及化學特性，進而探討材料特性對吸附造成影響。以下進行比表面積(BET)、熱重分析(TGA)、表面官能基(FTIR)、表面官能基定量(Boehm titration)及界達電位(Zeta potential)等分析針對 MWCNTs 表面及結構進行一探討：

1. 比表面積分析(BET)：

圖 5-1 為 MWCNTs 孔洞分佈圖(pore size distribution, PSD)，MWCNTs 有兩個主要分佈波峰，應為管腔中主要的孔洞(inner cavities)大小介於 2~4 nm 間及碳管間糾結之堆積孔介於 7~20 nm。由表 5-1 所示，MWCNTs 其孔洞體積(pore volume, PV)以 >10 nm 最多，佔 58.5%，5-10 nm 其次，而 2-5 nm 最少。此外，MWCNTs 之比表面積為 507 m²/g，比 PAC 及 GAC 都還要小。

2. 熱重量分析(TGA)：

由 TGA 分析顯示(圖 5-2)，MWCNTs 於 500~620°C 有明顯的氣化現象，所以熱脫附再生實驗所設定的溫度應以不超過此溫度為原則，以防破壞 MWCNTs 的結構或改變其原有的性質。MWCNTs 之熱重損失最後剩 7.21%，藉此可計算出 MWCNTs 的純度為 92.79%。

3. 表面官能基測定(FTIR)：

表面官能基測定主要以 FTIR 圖譜來觀察，如圖 5-3 所示，MWCNTs 有四個吸收峰，波數為 3750 cm⁻¹ 的 hydrogen-bonded (-OH)、1550 cm⁻¹ 的 quinones (-CH=CH-)、1200 cm⁻¹ 為 carboxylic acids (-COOH)的 C=O stretch 和 -OH bonding 及 1000 cm⁻¹ 為 phenolic groups 的 C-OH stretch 的吸收峰 (Fanning and Vannice, 1993)。

4. 界達電位測定(Zeta potential)：

表面官能基所帶來的效應，會使得 MWCNTs 界達電位之等電位點(IEP)改變(Li, *et al.*, 2003)。圖 5-4 所示，MWCNTs 之 pH_{iep} 為 5.0。界達電位顯示在 pH_{iep} 以下時，MWCNTs 表面帶有正電官能基團；於 pH_{iep} 以上時，則表面帶有負電官能基團。

5. 表面官能基定量(Boehm titration)：

由於 FTIR 分析僅能對於官能基做初步的定性分析，所以又對於改質前後的 MWCNTs 進行表面官能基定量分析的探討。利用 Boehm 滴定法(Boehm, 1994)對 MWCNTs 量測之總酸基(total acidity)含量為 0.3 mmol/g，總鹼基(total basicity)含量為 0.2 mmol/g。這表示出 MWCNTs 的表面酸基較多，與 MWCNTs 表面界達電位以負電型態存在的結果相契合。因為 MWCNTs 其表面帶有酸基，對去除酸性有機物質將會有些負面影響。

表 5-1 吸附材料之比表面積及孔洞特性

Adsorbents	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Avg. pore diameter (nm)	% of total pore volume in stated pore size range (nm)		
				2 - 5	5 - 10	> 10
MWCNTs	507	1.06	7.84	19.7	20.0	58.5
PAC	852	2.46	0.52	55.3	18.2	26.4
GAC	970	0.51	1.57	83.8	10.3	5.9

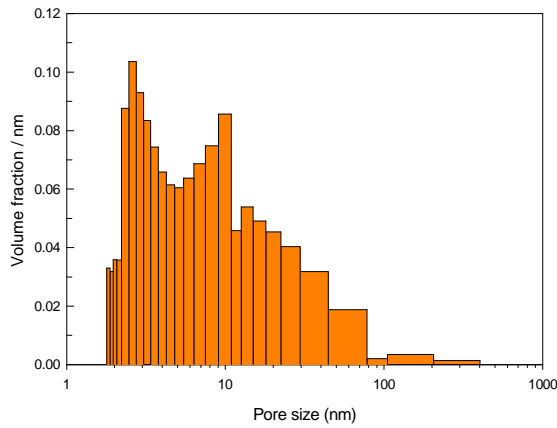


圖 5-1 MWCNTs 孔洞分佈圖

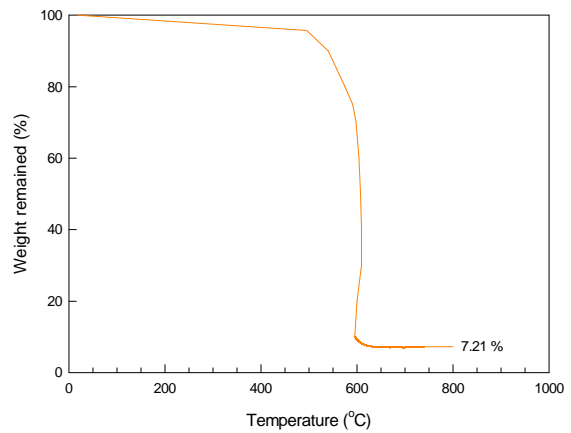


圖 5-2 MWCNTs 熱重分析圖

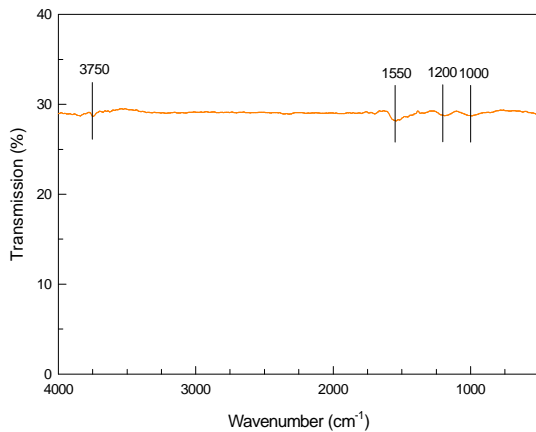


圖 5-3 MWCNTs 之 FTIR 圖譜

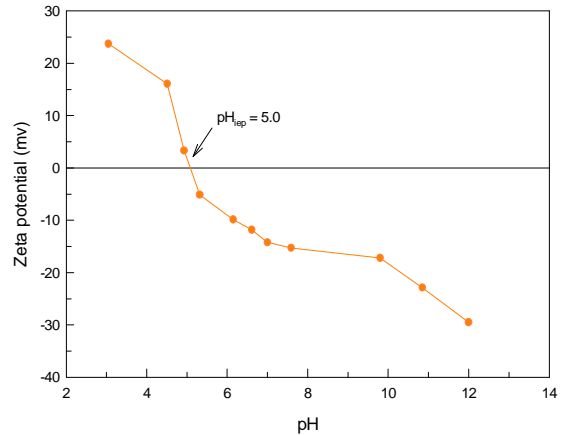


圖 5-4 不同 pH 值下 MWCNTs 之界達電位

5-2 批次吸附

1. 時間及初始濃度影響

圖 5-5 為初始濃度 10 及 30 mg/L 的吸附平衡動力曲線，當 HA 初始濃度為 10 mg/L 時，吸附平衡所需的時間約為 11 小時，而當 HA 初始濃度為 30 mg/L 時，吸附平衡所需的時間約為 10 小時。其結果說明由於當吸附濃度增加時，吸附質被吸附於吸附劑上之機會增加，而導致達平衡時間加快。由另一方面來說，吸附作用是吸附質擴散至吸附劑表面的過程。當濃度越高時，所產生之驅動力越大，擴散速率也變大，相對的吸附所需達平衡的時間相對減少。

為了解吸附量隨時間變化的關係，以求得吸附平衡所需的時間，作為後續吸附平衡時間的選擇及動力參數的求取。如圖 5-6 所示，MWCNTs 吸附 DOC 時間約 70 分鐘趨於飽和，至 120 分鐘後達到完全飽和，最終吸附量為 2.020 mg/g。如圖 5-7 所示，MWCNTs 吸附 AOC 時間約 90 分鐘趨於飽和，至 120

分鐘後達到完全飽和，最終吸附量為 0.138 mg/g。半生期(t_{50})為吸附達最終吸附量一半時所需之時間，由計算可得 MWCNTs 吸附 HA 之 t_{50} 為 0.13 min、DOC 之 t_{50} 為 3.5 min 及 AOC 之 t_{50} 為 8.4 min。結果顯示 MWCNTs 吸附 HA 速度較吸附 DOC 快速，吸附 DOC 又比 AOC 快，原因應為 HA 之濃度較 DOC 高、驅動力大，達到平衡的時間較少所致。

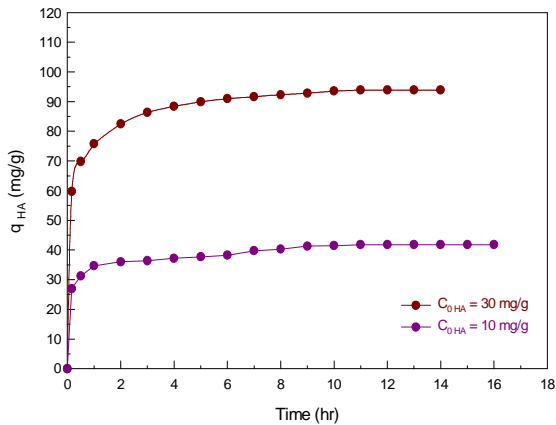


圖 5-5 MWCNTs 對 HA 之吸附動力曲線

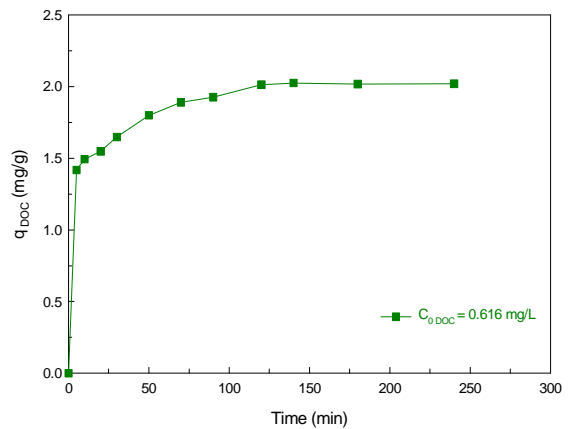


圖 5-6 MWCNTs 對 DOC 之吸附動力曲線

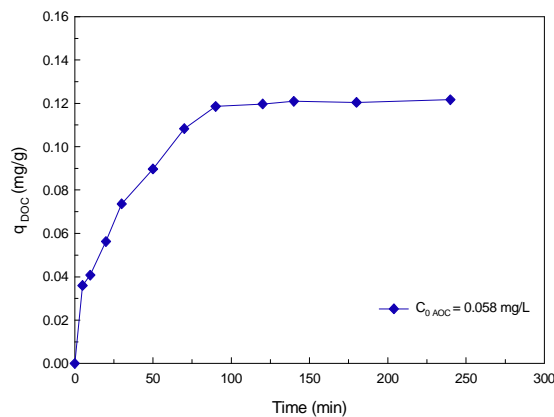


圖 5-7 MWCNTs 對 AOC 之吸附動力曲線

2.不同分子量影響

在各類有機物之分子量分佈情形，以 HA 為例，溶解性有機碳主要分佈於分子量數千的範圍，生成的消毒副產物主要分佈的範圍是在分子量 1,000~5,000 之間(張裕和, 民國 85 年)，所以本研究針對不同 HA 分子量(<1k, 1~5k, 5~10k)的吸附效能做更進一步的研究，探討分子量的影響。圖 5-8 為 MWCNTs 吸附不同 HA 分子量的等溫吸附曲線圖，其中 HA 分子量小於 1k 之吸附量為最高，其次為 1~5k，最差的是 5~10k，由結果可以發現 MWCNTs 的吸附量隨著 HA 分子量的減少而有增加的趨勢。

3. 等溫吸附平衡實驗

等溫吸附結果顯示如圖 5-8~10 所示，於 25°C 下 MWCNTs 吸附 HA(1~5k) 吸附量為 12.897 ~ 34.378 mg/g、DOC 量為 3.174 ~ 10.380 mg/g 與 AOC 量為 0.100 ~ 0.193 mg/g。將實驗結果分別以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模式模擬 MWCNTs 對 HA、DOC 及 AOC 之吸附容量，如表 5-2 所示。以 Freundlich 吸附方程式模擬結果顯示， $1/n$ 值均小於 1，表示 MWCNTs 有利 HA、DOC 及 AOC 吸附。此兩種等溫吸附模式均可以描述 MWCNTs 吸附有機物行為，其中又以 Langmuir 具較高 R^2 值。Langmuir 屬於單層吸附，吸附劑表面具有分布均勻的吸附位置，且每一位置可吸附一個分子，而 Freundlich 屬於多層的吸附，吸附劑表面具有各種不同之吸附位置。由於 MWCNTs 的結構為多層的碳材料，碳表面及堆積孔部分可能具有各種不同的吸附位置，單層及多層的吸附都可能發生。

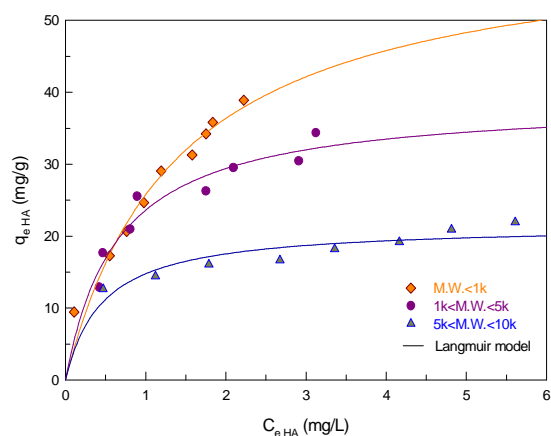


圖 5-8 MWCNTs 吸附不同分子量 HA 等溫吸附實驗

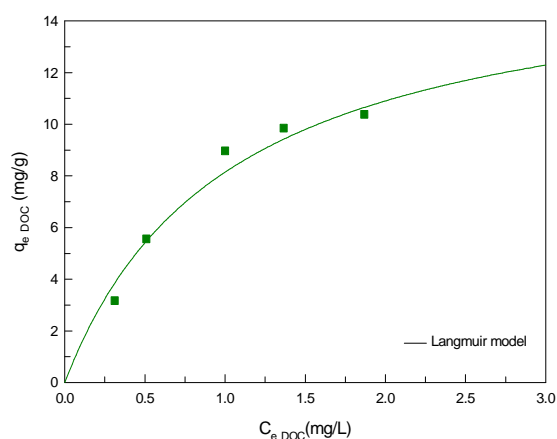


圖 5-9 MWCNTs 吸附 DOC 等溫吸附實驗

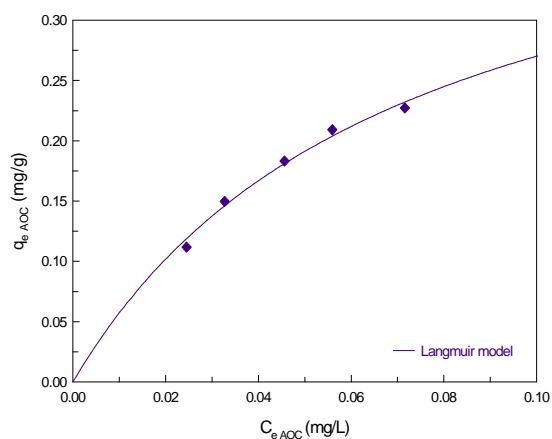


圖 5-10 MWCNTs 吸附 AOC 等溫吸附實驗

表 5-2 MWCNTs 等溫吸附參數值

Adsorbates	Langmuir model			Freundlich model		
	a	b	R^2	K	$1/n$	R^2
HA	107.530	0.639	0.996	47.813	0.299	0.994
DOC	26.138	0.465	0.976	7.840	0.665	0.937
AOC	0.548	10.793	0.985	1.361	0.659	0.971

Unit: a (mg/g), b (L/mg), K ((L/mg)^{1/n})

4. 溶液離子強度對吸附之影響

實驗結果如圖 5-11~13 所示，HA、DOC 及 AOC 吸附量皆於離子強度 0.001 ~ 0.010 M 時會驟增，HA 吸附量由 26.791 上升至 39.924 mg/g、DOC 吸附量由 0.930 上升至 2.139 mg/g、AOC 吸附量由 0.0388 mg/g 上升至 0.130 mg/g。其原因可能是因為有機物分子與液相間之吸引力降低，使得有機物更易被 MWCNTs 所吸附。當 HA 溶液與 DOC 溶液中的離子強度分別至 0.1 M 及 0.140 M 以後，HA、DOC 與 AOC 吸附量 ($q_{e\text{ HA}} = 45.221$ mg/g, $q_{e\text{ DOC}} = 2.925$ mg/g, $q_{e\text{ AOC}} = 0.154$ mg/g) 達穩定，所以當離子強度達到此濃度時，MWCNTs 對 HA、DOC 及 AOC 吸附之影響不大。

5. 溶液 pH 值對吸附之影響

由圖 5-14~16 中發現，在不同 pH 下 MWCNTs 吸附量隨初始 pH (pH_{in}) 增高而有下降的趨勢，並且吸附量於等電位點 $\text{pH}_{\text{iep}} = 4.9$ 以上時吸附量驟降。HA 吸附實驗與 DOC 吸附結果之趨勢類似，因 HA 於操作上定義乃為溶於鹼不溶於酸之物質，於低 pH 下顯出疏水的特性，增加在疏水性 MWCNTs 表面主動吸附的力量，因此較易被吸附。探討吸附前後溶液 pH 值變化的情形，如圖 5-17 所示，當 pH_{in} 為 4 ~ 8 時，最終 pH 值 (pH_{eq}) 會上升，原因可能是因為 CNTs 表面之 OH 與水體中 DOC 發生離子交換的行為，所以 pH_{eq} 會上升。而當 $\text{pH}_{\text{in}} = 8$ ~ 10 時， pH_{eq} 會下降，原因可能是因為在此 pH 時，CNTs 表面帶負電荷並吸附許多 H^+ ，之後水中陽離子與 CNTs 表面之 H^+ 發生離子交換行為，釋出許多 H^+ 降低了 pH。

由滴定結果圖 5-18 顯示，DOC 之於 $\text{pH}_{\text{in}} = 3$ 開始隨 pH_{in} 增加，DOC 之負電量也隨之增加，所以當 pH 上升，水中 OH^- 與 DOC 對 MWCNTs 表面位址競爭行為增強，造成 MWCNTs 對 DOC 吸附量減少。於圖 5-18 中又可發現， $\text{pH}_{\text{in}} = 4$ ~7 及 9~10 之間，DOC 之負電荷增加之斜率較大，與吸附量比較(圖 5-15) 可發現 DOC 吸附量於此 pH_{in} 區間下降斜率也很大。並且由界達電位得知 MWCNTs 隨 pH_{in} 增加而其表面負電荷增加，MWCNTs 表面上的含氧官能基解離而趨離子化，故帶酸性官能基之有機物易隨 pH_{in} 增加而使得 MWCNTs 與有機物間的排斥力(repulsive force)增加，對吸附有機物不利(Peng, *et al.*, 2003)。由上述結果可瞭解， pH_{in} 對 MWCNTs 及 DOC 之特性以及對吸附有很大的影響。

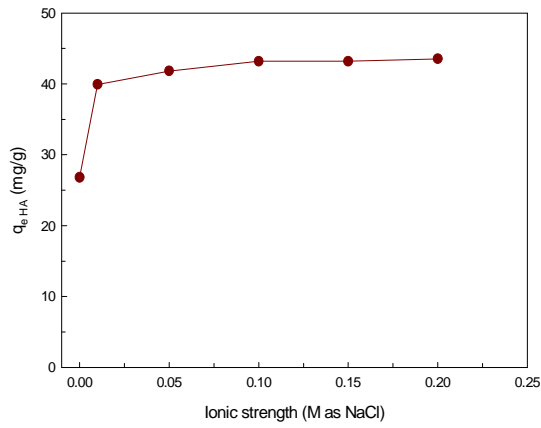


圖 5-11 不同離子強度對 MWCNTs 吸附 HA 之影響

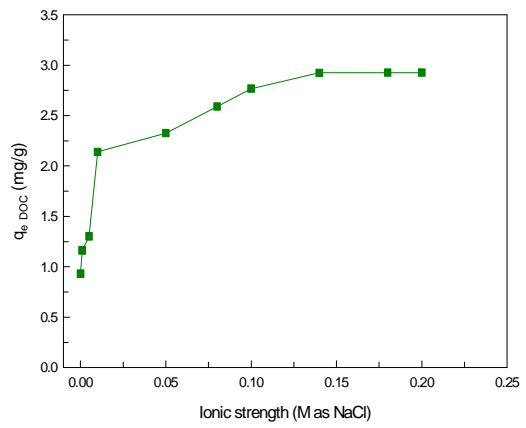


圖 5-12 不同離子強度對 MWCNTs 吸附 DOC 之影響

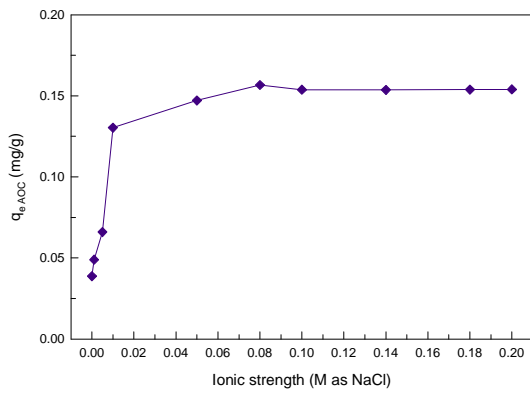


圖 5-13 不同離子強度對 MWCNTs 吸附 AOC 之影響

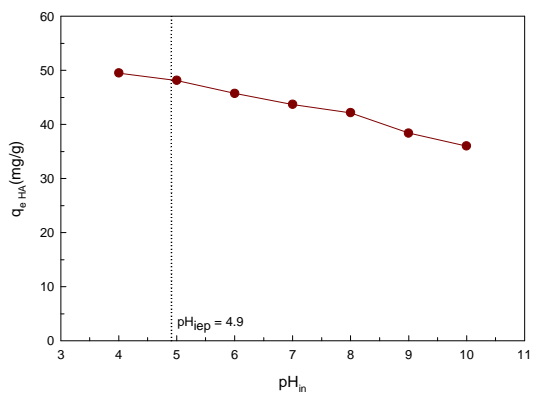


圖 5-14 不同 pH 值對 MWCNTs 吸附 HA 之影響

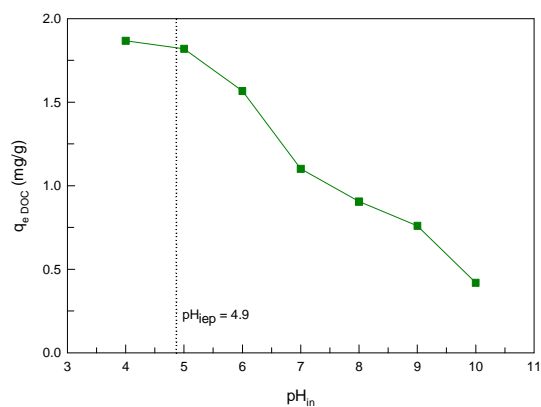


圖 5-15 不同 pH 值對 MWCNTs 吸附 DOC 之影響

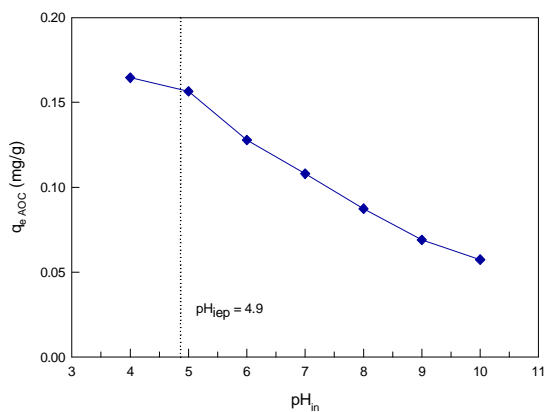


圖 5-16 不同 pH 值對 MWCNTs 吸附 AOC 之影響

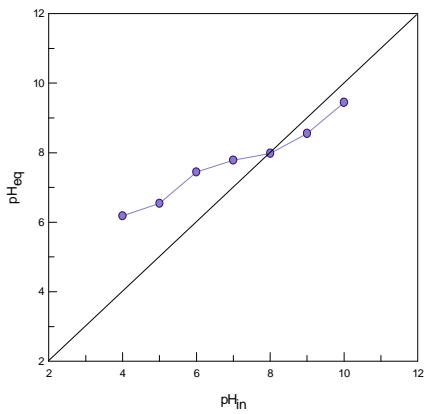


圖 5-17 MWCNTs 吸附前後 pH 值之變化

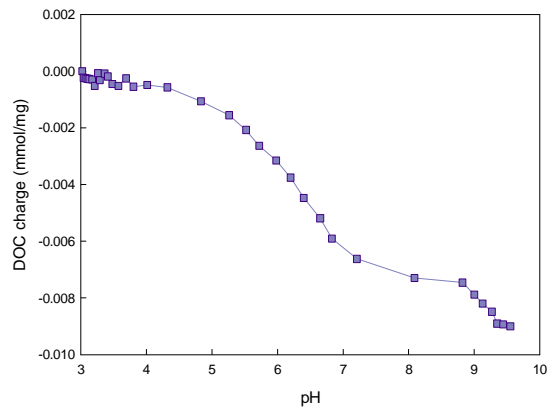


圖 5-18 不同 pH 下 DOC 之電荷量之變化

6. 溫度對吸附之影響

圖 5-19~21 可瞭解溫度變化從 5 至 45°C 時吸附量隨著溫度升高而下降，由 HA 平衡濃度 6 mg/L 來看，MWCNTs 從 86.19 mg/g 下降至 66.48 mg/g；由 DOC 平衡濃度 1.0 mg/L 來看，MWCNTs 吸附 DOC 吸附容量從 10.510 mg/g 下降至 6.550 mg/g；由 AOC 平衡濃度 0.040 mg/L 來看，吸附 AOC 從 0.195 mg/g 下降至 0.148 mg/g，由此結果看出溫度的提升會導致 MWCNTs 吸附有機物的效率降低，可能原因由於溫度的改變而造成吸附劑表面吸附特性的影響而使吸附勢能降低，同時溫度的提昇也可能導致 MWCNTs 吸附速率及脫附速率的改變，而造成吸附容量的降低。

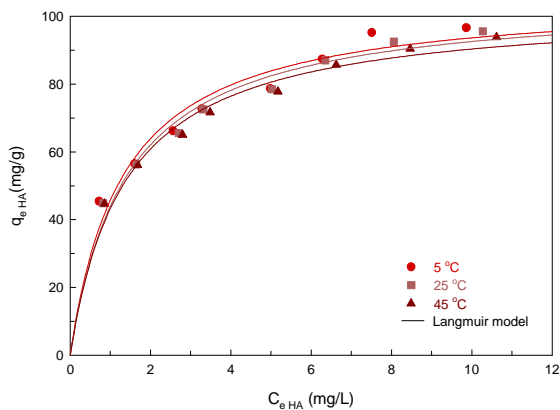


圖 5-19 MWCNTs 於不同溫度下吸附 HA 平衡曲線

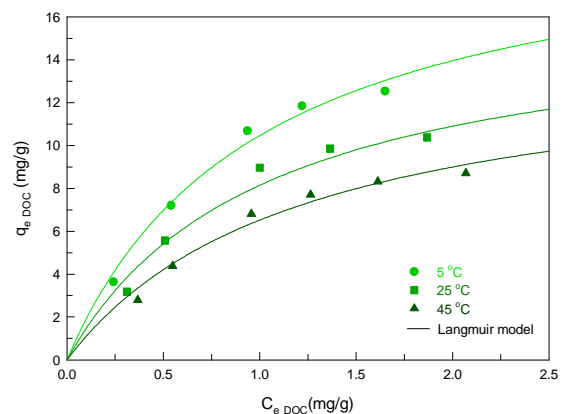


圖 5-20 MWCNTs 於不同溫度下吸附 DOC 平衡曲線

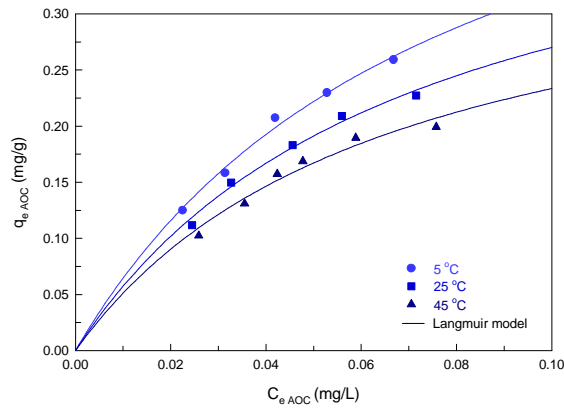


圖 5-21 MWCNTs 於不同溫度下吸附 AOC 平衡曲線

7. 動力學及熱力學分析

吸附過程動力學研究是實際應用的基礎條件之一，將 MWCNTs 對水中 HA、DOC 及 AOC 進行不同溫度下之動力吸附研究，來計算求出動力學參數。以擬一階動力方程式(pseudo-first order kinetic model)計算 MWCNTs 其吸附動力機制(Ho and McKay, 1998)，結果如表 5-3 所示，吸附速率(k_1)隨溫度上升而增加，且吸附 HA 較 DOC 快速。由活化能(E_a)分析結果顯示(見表 5-3)，HA、DOC 與 AOC 活化能大小分別為 7.802、12.087 及 7.487 kJ/mol，皆小於 20 kJ/mol，表示吸附過程中，吸附的速率主要是靠擴散的機制所影響(Sismanoglu and Pura, 2001)。

由熱力學參數(ΔH° (enthalpy change)、 ΔG° (free energy change)及 ΔS° (entropy change))，可知熱能的提供對吸附反應的影響，即吸附含量提高亦或是減少。若 $\Delta G^\circ < 0$ ，吸附反應為自發性(spontaneous)； $\Delta H^\circ > 0$ ，判別反應為吸熱反應， $\Delta H^\circ < 0$ 判別反應為放熱反應。經由計算，結果如表 5-4 所示，MWCNTs 吸附 HA、DOC 及 AOC 之 ΔH° 分別為 -0.419、-0.505 及 -0.300 kcal/mol，三者皆為負值，表示吸附 HA、DOC 及 AOC 過程為放熱反應；又 ΔG° 為負值，表示反應為自發性； $\Delta S^\circ > 0$ ，表示在固液介面之間，MWCNTs 與有機物有好的親和力，利於吸附反應(Dursun and Kalayci, 2005)。

表 5-3 MWCNTs 於各溫度下之擬一階吸附動力參數

Adsorbates	Temperature (°C)	k_1	E_a	R^2
HA	5	0.006	7.802	0.985
	25	0.007		0.976
	45	0.010		0.990
DOC	5	0.029	12.087	0.980
	25	0.047		0.984
	45	0.055		0.923
AOC	5	0.028	7.487	0.977
	25	0.033		0.986
	45	0.040		0.933

表 5-4 MWCNTs 吸附 HA、DOC 及 AOC 之熱力學模擬參數值

Adsorbates	Temperature	K_0	ΔG°	ΔH°	ΔS°
	°C				
HA	5	12.371	-1.389	-0.419	3.489
	25	12.375	-1.490	-0.419	3.594
	45	11.252	-1.530	-0.419	3.494
DOC	5	3.010	-2.547	-0.505	9.162
	25	2.675	-2.437	-0.505	8.179
	45	2.396	-2.310	-0.505	7.263
AOC	5	2.029	-1.636	-0.300	4.805
	25	1.916	-1.611	-0.300	4.401
	45	1.771	-1.511	-0.300	3.807

8. 奈米碳管與活性碳吸附效能比較

以 Langmuir 模式求取其最大的吸附容量 a 值來探討，如表 5-5 所示，吸附 HA 之效果為 MWCNTs > PAC > GAC；吸附 DOC 則是 MWCNTs > GAC。整體而言，MWCNTs 之吸附量比活性碳來的高。由上述結果可知，MWCNTs 比表面積小於活性碳的比表面積(見表 5-1)，但是 MWCNTs 吸附有機物的吸附容量大於活性碳，這可能是因為有以下幾點原因造成：1. MWCNTs 其孔洞分佈範圍較活性碳大，針對水中各種大小有機分子之吸附能力較大(如圖 5-22 所示)；2. 吸附劑表面的官能基所造成的影響：活性碳表面官能基種類眾多，對吸附有機物有負面之影響，而 MWCNTs 表面無官能基，比 GAC 較能夠吸附水中有機物質(如圖 5-23 所示)。3. 吸附劑表面帶電，影響吸附有機物的能力，由 5-1 節所述，MWCNTs 表面總酸基為 0.3 mmol/g，而 GAC 為 0.7 mmol/g；MWCNTs 總鹼基為 0.2 mmol/g，而 GAC 為 0.1 mmol/g。MWCNTs 表面所帶陽離子較 GAC 高，而陰離子較 GAC 少，因此 MWCNTs 與多帶負電荷之有機物之間的吸引力較 GAC 大，且排斥力較 GAC 小。

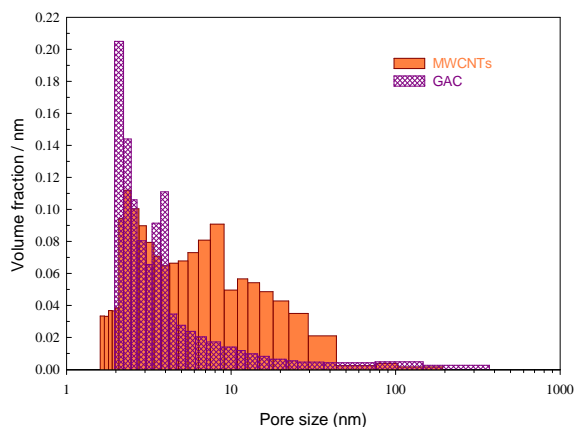


圖 5-22 MWCNTs 及 GAC 之孔洞分佈圖

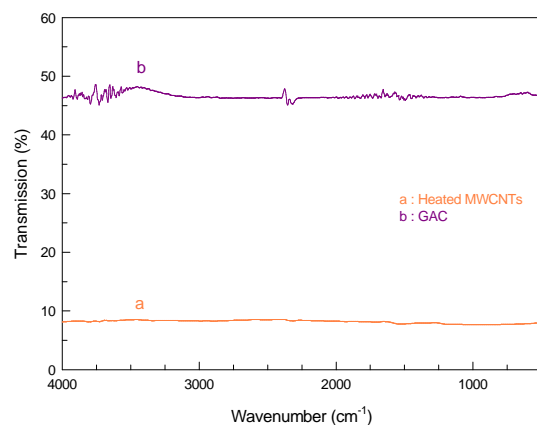


圖 5-23 MWCNTs 及 GAC 之 FTIR 圖譜

表 5-5 MWCNTs 與活性碳等溫吸附參數值

Adsorbates	Adsorbents	Langmuir model			Freundlich model		
		<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	<i>K</i>	<i>l/n</i>	R^2
HA	MWCNTs	107.53	0.639	0.996	47.81	0.299	0.994
	PAC	42.37	0.221	0.990	13.45	0.321	0.871
	GAC	18.02	0.052	0.964	1.90	0.521	0.982
DOC	MWCNTs	26.138	0.465	0.976	7.840	0.665	0.937
	GAC	14.710	0.372	0.949	3.865	0.631	0.915
AOC	MWCNTs	0.548	10.793	0.985	1.361	0.659	0.971
	GAC	0.341	9.638	0.941	0.679	0.609	0.903

Unit: *a* (mg/g), *b* (L/mg), *K* ((L/mg)^{1/n})

5-3 吸脫附再生實驗

MWCNTs 吸脫附再生實驗由圖 5-24 中顯示，進行 10 次脫附再生後的 MWCNTs 其對 HA 的脫附再生率為 46.94 %。由圖 5-25 顯示，進行 10 次脫附再生後的 MWCNTs 其對 DOC 的脫附再生率為 65.10%。比較 MWCNTs 和 GAC 經多次脫附再生後，吸附 HA、DOC 及 AOC 之再生率，由實驗結果中可發現(如圖 5-24 與 5-25) MWCNTs 於第一、二次再生後其脫附再生率皆高於 82 %，於第四次再生以後，其吸附量逐漸趨於平衡，約 65 ~ 66 %。PAC 及 GAC 第一、二次再生後其脫附再生率分別約 73%與 60%，再生後之吸附量則非常小，到第十次時吸附 HA 僅 10 mg/g，而吸附 DOC 只有 0.25 mg/g。

比較熱脫附損失量，來評估吸附劑之耐久性，MWCNTs 平均每次重量損失為 2.7 %，總重量損失量佔總重量之 26.5 %；而 GAC 平均每次重量損失為 6.4 %，總重量損失量佔總重量之 64.0 %，且 GAC 在前三次再生時，重量損失皆大於 10 %，由此可知 GAC 於脫附初期較不耐高溫處理，且較 MWCNTs 不耐久。綜合上述結果，MWCNTs 應用於吸脫附水中 DOC 之效果優於 GAC，並且具有再生吸附劑之潛力。

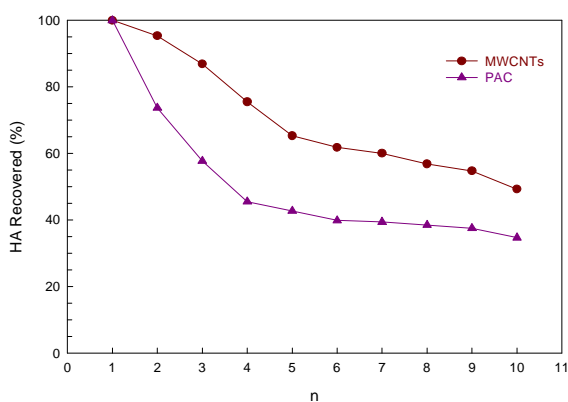


圖 5-24 MWCNTs 與 PAC 脫附 HA 之再生效率比較

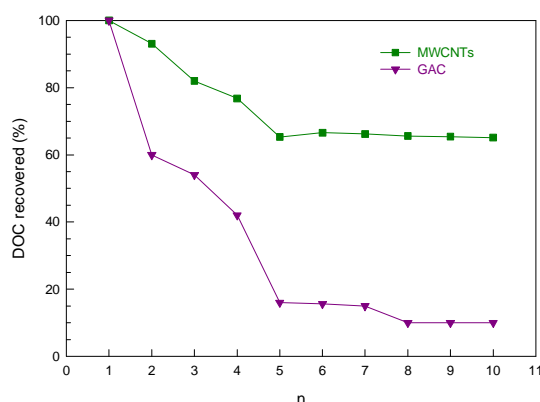


圖 5-25 MWCNTs 與 GAC 脫附 DOC 之再生效率比較

5-4 管柱實驗

1.不同濃度之管柱實驗

由上述實驗可發現雖然 GAC 之比表面積遠大於 MWCNTs，但吸附量卻較小，因此推測其平均孔徑及孔洞體積是影響吸附量因素一，因此在不同濃度實驗中加入比表面積及孔洞分佈均相似之 GAC 做比較。不同濃度分別為進流 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L。圖 5-26 及圖 5-27 分別為將實驗值代入 Langmuire 及 Freundlich 模式而得。在兩種模式模擬下，均能有效模擬實驗情形以 Freundlich 模擬略好，可能為實驗濃度範圍小，未達到飽和吸附量所致。從圖中也可看出吸附量為 MWCNTs > GAC 之趨勢。有學者(Tan, 2003)估算出 HA 之分子大小 1k 約等於直徑 1.14 nm，由此可推斷平均孔徑只有 1.02 nm 的 GAC 吸附效果會最差。

2.不同空床接觸時間實驗

實驗針對 MWCNTs 探討不同空床接觸時間對去除率及吸附量的影響，結果如圖 5-28 所示。由圖看出 MWCNTs 吸附量與 EBCT 有良好的線性關係，吸附量隨 EBCT 增加而上升。

3.不同徑高比實驗

實驗以 MWCNTs 做為吸附材，以固定條件之 HA 進流，利用三種不同內徑之管柱填充定量 MWCNTs 進行實驗，徑高比分別為 2.33、1.00、0.29。可發現增加徑高比對破出曲線無明顯影響，只約略增加破出百分比。結果如圖 5-29 所示，經過前 300 個床體積時，三種不同徑高比對破出曲線均無明顯的差異，直到經過 600 個床體積後才有些微的差異，而在 1200 個在床體積時，徑高比 0.29、1.00 及 2.32 時破出百分比分別為 82、85、90%左右，差距也並不大，這與國內學者(王根樹等, 民國 85 年)利用填充定量活性碳於不同管徑之反應器，進而探討迷你管柱尺寸之影響，得到相似的結果。

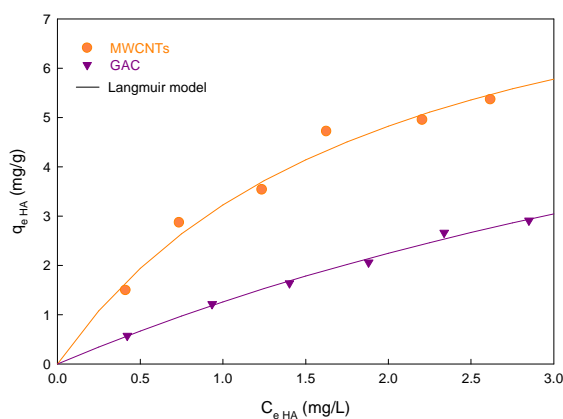


圖 5-26 Langmuir model 模擬

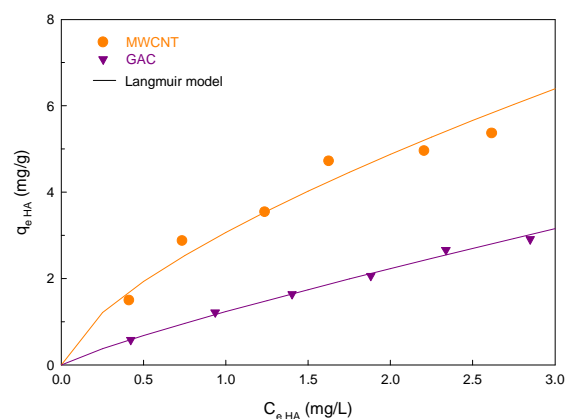


圖 5-27 Freundlich model 模擬

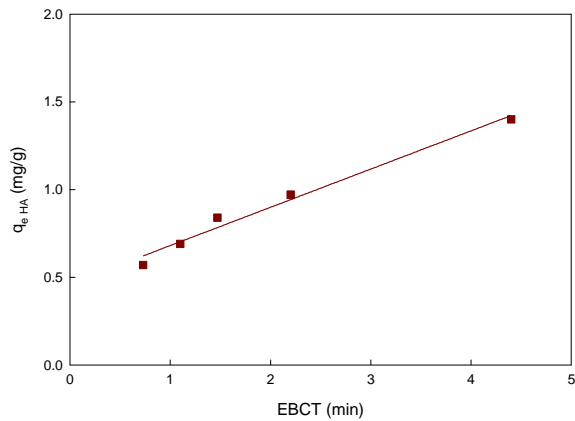


圖 5-28 MWCNTs 於不同 EBCT 對吸附量之關係圖

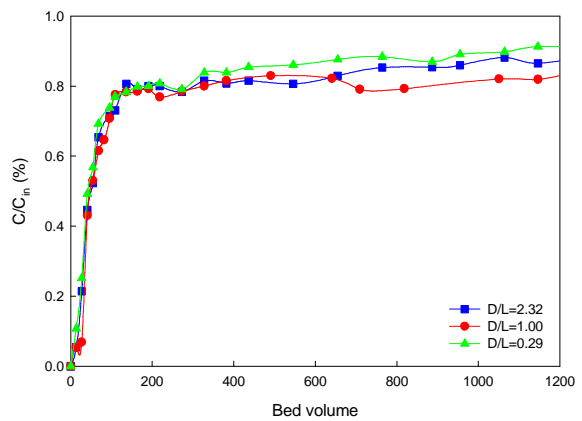


圖 5-29 不同徑高比之破出曲線圖

5-5 結論

本研究結論共分成批次吸附實驗、批次吸脫附實驗及管柱實驗等三部分分別討論 MWCNTs 對水中 HA、DOC 及 AOC 的吸脫附特性。

1. 批次吸附實驗

由 MWCNTs 吸附 HA、DOC 與 AOC 的實驗中發現，隨著溶液 pH、溫度、HA 分子量減小、溶液初始濃度降低，MWCNTs 的吸附容量有增加的趨勢。溶液中離子強度由 0.001 增加至 0.01 M as NaCl 時，對 HA、DOC 及 AOC 之吸附量明顯地驟增，於 0.01 M as NaCl 之後增加量趨緩，影響程度降低。以 Langmuir 與 Freundlich 模式模擬 MWCNTs 吸附 HA、DOC 及 AOC 的等溫吸附實驗，結果顯示 Langmuir 及 Freundlich 皆有良好的模擬結果，其中又以 Langmuir 較佳。MWCNTs 吸附 HA、DOC 與 AOC 的活化能皆小於 20 kJ/mol，代表吸附的速率主要是靠擴散的機制所影響。由熱力學研究的分析結果可知，MWCNTs 吸附 HA、DOC 及 AOC 是屬於自發、放熱行為反應。比較 MWCNTs、PAC 及 GAC 之吸附量，利用 Langmuir 模式求出三者之最大吸附容量 a 值，得到 MWCNTs > PAC > GAC，顯示 MWCNTs 之吸附量比活性碳來的高。

2. 吸脫附實驗

由實驗求取熱脫附條件得知，增加脫附溫度可增加再生吸附量，而脫附時間對再生吸附量則無太大影響。比較 MWCNTs 與 GAC 之吸脫附能力，MWCNTs 於第一、二次脫附 DOC 後其再生率皆高於 82%，於第四次脫附以後，其吸附量逐漸趨於平衡，約 65~66%。GAC 第一、二次脫附 DOC 後其再生率約 54~60%，於第四次脫附以後再生率逐漸趨於平衡，且吸附量則非常小，約 0.25 mg/g。經十次吸脫附後，MWCNTs 其對 HA 的脫附再生率為 46.94%，對 DOC 的脫附再生率為 65.10%。

比較熱脫附損失量，來評估吸附劑之耐久性，MWCNTs 平均每次重量損失為 2.7 %，總重量損失量佔總重量之 26.5 %；而 GAC 平均每次重量損失為 6.4 %，總重量損失量佔總重量之 64.0 %，而 GAC 在前三次再生時，重量損失皆大於 10 %，由此可知 GAC 於脫附初期較不耐高溫處理，且較 MWCNTs 不耐久。

3.管柱實驗

在不同空床接觸時間實驗方面，隨著空床接觸時間增加 MWCNTs 吸附量均有明顯的提升，但當空床接觸時間分別高於 1.1 及 2.2 min 後，增加幅度便有趨緩的現象。在不同徑高比實驗方面：隨著降低徑高比，破出曲線及吸附量並無明顯的提升，由此可知，在不變動吸附材重量與進流濃度、流量等操作條件下，單純改變反應床體的形狀對整體吸附效率而言，較難達到令人滿意的效果。

5-6 建議

雖然 MWCNTs 與 GAC 與 PAC 比較下，對吸附 DOM 有較高的效率及較好的脫附效果，但目前奈米碳管售價仍相當昂貴，因而限制了奈米碳管於實場上的應用，所以發展一套有效的奈米碳管製備方法增加產量、減少奈米碳管的成本是實場應用前所必需的。

奈米材料近年來被廣泛地應用於環境保護，但是需要被謹慎的利用，避免奈米材料造成二次污染，溢散至水體或空氣，甚至土壤中，影響環境衛生。目前政府欠缺一套明文的規範和準則，來有效防止奈米材料污染環境以及安全規則的相關法規，而這是非常需要的。

六、參考文獻

- Allen, M.J., Taylor, R.H., Geldreich, E.E. (1980) "The occurrence of microorganisms in water main encrustations" *J. Am. Wat. Works Assoc.*, Vol.72, 614-625.
- Boehm, H.P. (1994) "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons" *Carbon*, Vol.32, 759.
- Bourbigot, M.M., Dodin, A., Lheritier, R. (1984) "Bacteria in distribution system" *Wat. Res.*, Vol.18, 585-591.
- Bull, R.J., Brinbaum, L.S., Cantor, K.P., Rose, J.B., Butterworth, B.E., Pegram, R., Tuomisto, J. (1995) "Water chlorination: Essential process and cancer hazard" *Fundam. Appl. Toxicol.* Vol.28, 155-166.

- Dursun, A.Y., Kalayci, C.S. (2005) "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin" *J. Hazard. Mater.*, Vol.123, 151-157.
- Earnhardt, K.B. (1980) "Chlorine-resistant coliform--the muncie, indiana, experience", *Water Quality Technology Conference*, Miami Beach, Fla, USA.
- Fagan, S.B., Girão, E.C., Filho, J.M., Filho, A.G.S. (2006) "First principles study of 1,2-dichlorobenzene adsorption on metallic carbon nanotubes" *Int. J. Quantum Chem.*, Vol.106, 2558-2563.
- Fagan, S.B., SouzaFilho, A.G., Lima, J.O.G., Filho, J.M., Ferreira, O.P., Mazali, I.O., Alves, O.L., Dresselhaus, M.S. (2004) "1,2-dichlorobenzene interacting with carbon nanotubes" *Nano Letters*, Vol.4, 1285-1288.
- Fanning, P.E., Vannice, M.A. (1993) "A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation" *Carbon*, Vol.31, 721-730.
- Frimmel, F.H. (1998) "Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems" *J. Contam. Hydrol.*, Vol.35, 201-216.
- Gregory, V.K., Perry, S.A.L., Ferguson, J.F. (1996) "Influence of nom on copper corrosion" *J. Am. Wat. Works Assoc.*, Vol.88, 36-47.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998) "Sorption dye from aqueous by peat" *Chem. Eng. J.*, Vol.70, 115-124.
- Huang, W.-J., Tsai, Y.-Y., Chu, C. (2003) "Evaluation of disinfection by-products formation during ozonation of bromide-containing groundwater" *J. Environ. Sci. Health., Part A*, Vol.38, 2919-2931.
- Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen, D.M., Randtke, S.J. (1995) "Selected processes for removing nom : An overview" *J. Am. Wat. Works Assoc.*, Vol.87, 64-77.
- Kilduff, J.E., Karanfil, T., Weber, W.J. (1996) "Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon adsorption systems: Effects of solution chemistry" *Environ. Sci. Technol.*, Vol.30, 1344-1351.
- Lee, S.H., Connor, O.J.T., Banerji, S.K. (1980) "Biologically mediated corrosion and its effects on water quality in distribution system" *J. Am. Wat. Works Assoc.*, Vol.72, 636-645.

- Li, Y.H., S., W., A., C., D., Z., X., Z., Xu, C., Luan, Z., Ruan, D., Liang, J., Wu, D., Wei, B. (2001) "Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, Vol.350, 412-416.
- Li, Y.H., Wang, S., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., Wu, D. (2003) "Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes" *Mater. Res. Bull.*, Vol.38, 469-476.
- Li, Y.H., Wang, S., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., Wu, D., Wei, B. (2002) "Lead adsorption on carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, Vol.357, 263-266.
- Long, R.Q., Yang, R.T. (2001) "Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.123, 2058-2059.
- Lu, C., Chiu, H., Liu, C. (2006) "Removal of zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: Kinetics and equilibrium studies" *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.45, 2850-2855.
- Lu, C., Chung, Y.-L., Chang, K.-F. (2006) "Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes" *J. Hazard. Mater.*, Vol.B138, 304-310.
- Lu, C., Chung, Y.L., Chang, K.F. (2005) "Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes" *Wat. Res.*, Vol.39, 1183-1189.
- Lu, C., Liu, C. (2006, In press) "Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes" *J. Chem. Technol. Biotechnol.*
- Lu, C., Chiu, H. (2006) "Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes" *Chem. Eng. Sci.*, Vol.61, 1138-1145.
- Lu, C., Chiou, F., Bai, H. (2007) "Comparison of adsorbent costs for the removal of Zn(II) from aqueous solution by carbon nanotubes and activated carbon" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 7/3, 1-6.
- Peng, X., Li, Y., Luan, Z., Di, Z., Wang, H., Tian, B., Jia, Z. (2003) "Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, Vol.376, 154-158.
- Sismanoglu, T., Pura, S. (2001) "Adsorption of aqueous nitrophenols on clinoptilolite" *Phys.-Chim. Eng. Aspect*, Vol.180, 1-6.

- Tan, K.H., Humic matter in soil and the environment, Marcel Dekker, 2003.
- Wu, C.-H. (2006) "Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics" *J. Hazard. Mater.*, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.1009.1083 (In press).
- Yang, K., Wang, X., Zhu, L., Xing, B. (2006) "Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes" *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, 5804-5810.
- Yang, K., Xing, B. (2006) "Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water" *Environ. Pollut.*, Vol.In Press, Corrected Proof.
- Yang, K., Zhu, L., Xing, B. (2006) "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials" *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, 1855-1861.
- Yang, Q.-H., Hou, P.-X., Bai, S., Wang, M.-Z., Cheng, H.-M. (2001) "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, Vol.345, 18-24.
- 王根樹, 郭俊賢, 黃安岑, 傅千育, 以活性碳迷你管柱評估活性碳吸附自來水中背景有機物之研究, 第十三屆自來水研究發表會報告集, 中華民國自來水協會, 民國 85 年.
- 王維鵬 (民國 94 年) "以管柱實驗探討奈米碳管吸附水中腐植酸之研究", 碩士論文, 環境工程系, 國立中興大學.
- 張裕和 (民國 85 年) "水源中各類有機物不同分子量分佈對生成消毒副產物的影響及其控制策略之探討", 碩士論文, 環境科學所, 私立東海大學.
- 鍾孟佳 (民國 94 年) "奈米碳管吸附水中腐植酸之研究", 碩士論文, 環境工程系, 國立中興大學.
- 蘇峰生 (民國 95 年) "多壁奈米碳管吸附飲用水中有機物之研究", 碩士論文, 環境工程系, 國立中興大學.