



行政院環境保護署

107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬 污染處理之研究

期末報告（定稿本）

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立臺灣大學／森林環境暨資源學系
專案主持人：柯淳涵 教授
專案執行期間：107 年 01 月 10 日起至
107 年 11 月 30 日止

中華民國 107 年 12 月 印製



以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究

柯淳涵

期末報告（定稿本）



專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他						
申請機構系所		國立臺灣大學森林環境暨資源學系						
機構地址		臺北市大安區羅斯福路四段1號台大森林系						
計畫主持人		柯淳涵		職等／職稱		比照簡任第13職等/教授		
協同主持人				職等／職稱				
專案 名稱	中文	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究						
	英文	Study on Heavy Metal Contamination in Low Carbon Soils with Agricultural Waste Adsorption						
	關鍵字	重金屬淋洗、螯合劑、農業廢棄物、生質燃料、永續利用						
執行期程		自 民 國 1 0 7 年 0 1 月 1 0 日 起 至 民 國 1 0 7 年 1 1 月 3 0 日 止						
專案主持人		姓名：柯淳涵		E-mail： chunhank@ntu.edu.tw		專線：02-33664653 手機：0988-030-556		
專任助理		姓名：		Email：		專線： 手機：		
經 費 分 析 總 表		專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
		1.	人事費用		338,697		(1~5項相加之50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費		0		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用		361,303		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用		0		(差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用		0		(1~6項相加之5%為限)	
		6.	行政管理費		70,000		(1~5項相加之10%為限)	
		專案計畫申請總金額		770,000		(多年期計畫請列全程經費)		

 專案主持人(簽名及蓋章)： 柯淳涵

 日期： 107.12.26





計畫摘要

(一)中文部分：

土壤中之重金屬與其類金屬主要可能是來自於土壤母質岩（岩石源）和各種的人為來源。多種人為所造成的為重金屬污染，影響著農村和城市土壤。然而單一高濃度之重金屬所造成的局部污染，可能對土壤、植被和及當地居民的健康有顯著的影響，特別是在排放控制標準規範不足的國家。一般來說，工業活動發達之周圍土壤可能具有不同的重金屬污染物組，其主要是看產業的原料和加工化學產品。在交通上所造成的重金屬污染，主要為鋅及鉛；而在油漆、電鍍產業上，則各式各樣的重金屬元素皆有。此外重金屬也可能通過水流、飛灰或是人為之方式散播出去，對於整個環境有著極為不利的影響。

本次實驗利用不同之螯合劑 EDTA 與 EDDS 做為淋洗液，去清除受重金屬銅及鉻污染的土壤，因此找尋適當之條件下便可花費最低的成本與減少傷害環境之土壤中的基本性質下清除重金屬。經實驗結果，試樣土中之重金屬銅在低濃度 0.005 M 之螯合劑淋洗下，約達 50%之清除效果，且清除效果為 $\text{pH } 2 > \text{pH } 4 > \text{pH } 8$ ；而試樣土中重金屬鉻之清除效果為，隨著濃度上升其清除效果隨之增加，並在 0.1 M 時之螯合劑淋洗下，可去除約 20 % 之重金屬鉻。

所選擇之生物吸附材木屑、造粒木屑及發酵廢渣對於低濃度的 Cu^{2+} 都具有較強的吸附效果，在 3 小時內吸收重金屬銅可達 50%以上，將可以實現以廢治廢的目的，其中以發酵廢渣的吸附效果最好，而吸附時間、吸附材料用量對吸附效果都會產生影響，以吸附材用量越多吸附效果越好，而吸附的速度在短時間內就可以達到吸附平衡。

在生質燃料製造過程，經適當乾燥程序後，使生質燃料含水量降低到 10% 左右，不僅增加可燃分含量，同時亦有助於發熱量之提升。灰分約佔約佔 10% 以下，未來製成生質燃料燃燒後，其量將只剩原來之 10% 以下，減容效果相當不錯。在發熱量方面，發熱量約為 4000 kcal/kg 左右，符合燃料自燃之最低限值 (1000 kcal/kg)，具有生質燃料的發展潛力，將可用於能源用途。因此本計畫已進行燃燒鍋爐及熱交換器的製造，所造之顆粒進行燃燒後，可將木屑進行乾燥，所排放之污染物亦低於國家標準，可達成能源循環再利用用途。



計畫摘要

(二)英文部分：

The heavy metals and their metals in the soil may be mainly derived from soil parent rock (rock source) and various anthropogenic sources. A variety of man-made pollution caused by heavy metals affects rural and urban soils. However, local pollution caused by a single high concentration of heavy metals may have a significant impact on the health of the soil, vegetation and local residents, especially in countries with inadequate emission control standards. In general, the surrounding soil with developed industrial activities may have different groups of heavy metal pollutants, mainly looking at the raw materials of the industry and processing chemical products. The heavy metal pollution caused by traffic is mainly zinc and lead; in the paint and electroplating industry, there are all kinds of heavy metal elements. In addition, heavy metals may also be dispersed by water, fly ash or artificial means, which has a very negative impact on the entire environment.

In this experiment, different chelating agents EDTA and EDDS were used as eluents to remove soil contaminated with heavy metals such as copper and chromium. Therefore, it is possible to find the optimum cost and reduce the basic properties of the soil in the environment. Remove heavy metals underneath. According to the experimental results, the heavy metal copper in the sample soil is washed with a low concentration of 0.005 M chelating agent, about 50% of the removal effect, and the removal effect is $\text{pH } 2 > \text{pH } 4 > \text{pH } 8$; and the heavy metal in the sample soil The effect of chromium removal is that as the concentration increases, the removal effect increases, and at a 0.1 M chelating agent, about 20% of the heavy metal chromium can be removed.

The selected biosorption material wood chips, granulated wood chips and fermentation waste residue have strong adsorption effect on low concentration of Cu^{2+} , and the absorption of heavy metal copper can reach 50% or more within 3 hours, which can achieve the purpose of waste treatment. Among them, the adsorption effect of fermentation waste residue is the best, and the adsorption time and the amount of adsorption material have an effect on the adsorption effect. The more the adsorption material is used, the better the adsorption effect, and the adsorption speed can reach the adsorption equilibrium in a short time.

In the raw fuel manufacturing process, after the appropriate drying process, the moisture content of the raw fuel is reduced to about 10%, which not only increases the flammable content, but also contributes to the increase in calorific value. The ash content



accounts for about 10% or less. After the raw biomass fuel is burned in the future, the amount will be less than 10%, and the volume reduction effect is quite good. In terms of calorific value, the calorific value is about 4000 kcal/kg, which is in line with the minimum limit of fuel spontaneous combustion (1000 kcal/kg), and has the development potential of biofuels, which can be used for energy purposes. Therefore, the project has been carried out for the manufacture of combustion boilers and heat exchangers. After the pellets are burned, the wood chips can be dried, and the pollutants discharged are also lower than the national standards, and energy recycling can be achieved.





目錄

一、前言.....	1
二、研究目的.....	2
三、文獻探討.....	4
3.1 研究背景.....	4
3.2 國內相關案例	6
3.3 國、內外土壤重金屬相關文獻	7
3.3.1 土壤性質影響	7
3.3.2 土壤重金屬汙染	8
3.4 土壤淋洗法.....	14
3.5 不同淋洗劑對重金屬去除效果研究	17
3.6 生物吸附研究	18
3.7 農業廢棄物衍生燃料	21
3.8 農業廢棄物低碳效益	25
3.9 鍋爐燃燒效率	26
四、研究方法與過程	28
4.1 土壤採樣.....	29
4.2 以螯合劑淋洗進行萃取土壤重金屬	29
4.3 以生物吸附材吸附重金屬離子	31
4.4 生物吸附材動力學模型	32
4.5 生物吸收材固態生質造粒燃料製造	33
4.6 造粒燃燒反應	34
4.6.1 鍋爐燃燒效率分析	34
4.6.2 鍋爐試燒	34
4.7 研究進度及預期完成之工作項目	35
五、結果與討論.....	36
5.1 檢測汙染土壤重金屬濃度與土壤基本性質分析	36
5.2 土壤淋洗液對重金屬汙染土壤中重金屬脫附分析	37
5.3 廢棄生物吸附材的動力學	43
5.3.1 吸附時間對吸附效率的影響	44
5.3.2 吸附材用量對吸附效率的影響	48
5.4 農業廢棄物吸附材造粒生產固態燃料	49
5.4.1 小型鍋爐及熱交換器製作	49
5.4.2 木屑造粒	56



5.4.3 生質粒特性分析	58
5.5.4 木屑生質粒鍋爐試燒	60
5.5.5 灰渣重金屬分析	63
六、結論與建議.....	64
七、參考文獻.....	65

表目錄

表 1 截至 106 年度全國農地控制場址分布情形	5
表 2 土壤性質影響植物生長之相關參考文獻	8
表 3 土壤中重金屬主要來源	10
表 4 台灣地區農田土壤重金屬自然含量	10
表 5 重金屬在土壤及植物中的臨界毒性	11
表 7 台灣地區土壤重金屬含量標準與等級區分表	12
表 8 台灣地區土壤重金屬污染物之管制標準值及監測標準值	13
表 9 台灣地區土壤重金屬污染物之管制標準值及監測標準值	13
表 10 農林廢棄物改質後對金屬離子的去除效果	19
表 11 ASTM 對 RDF 的分類.....	22
表 12 供試土壤之基本性質分析結果	36
表 13 供試土壤重金屬濃度分析結果	37
表 14 吸附劑的化學組成分析	43
表 15 三種生物吸附材吸附時間對吸附效率的影響	44
表 16 三種生物吸附材用量對吸附效率的影響	48
表 17 鍋爐實驗數據表	55
表 18 鍋爐熱損分析	56
表 19 木屑與吸附重金屬木屑三成分及熱值分析	59
表 20 木屑與吸附重金屬木屑元素分析	59
表 21 木屑生質粒之重金屬含量分析	60
表 22 木屑生質粒試燒煙道污染物分析	62
表 23 木屑生質粒試燒煙道污染物分析	63



圖目錄

圖 1	全國累計農地控制場址面積百分比圖示	6
圖 2	重金屬污染途徑.....	9
圖 3	研究架構圖.....	28
圖 4	研究流程圖.....	29
圖 5	管柱淋洗示意圖.....	31
圖 6	單一整合劑淋洗液對重金屬污染土壤實驗方法	38
圖 7	火焰式原子吸收光譜儀	38
圖 8	不同濃度 EDTA 對土壤中重金屬 Cu 的去除率	39
圖 9	不同濃度 EDDS 對土壤中重金屬 Cu 的去除率	40
圖 10	不同濃度 EDTA 對土壤中重金屬 Cr 的去除率.....	41
圖 11	不同濃度 EDDS 對土壤中重金屬 Cr 的去除率	41
圖 12	探討時間與淋洗出試樣土中重金屬銅之關係圖	42
圖 13	探討時間與淋洗出試樣土中重金屬鉻之關係圖	43
圖 14	吸附時間對吸附效率的影響	45
圖 15	木屑對 Cu^{2+} 的吸附動力學.....	46
圖 16	造粒木屑對 Cu^{2+} 的吸附動力學	47
圖 17	發酵廢渣對 Cu^{2+} 的吸附動力學	47
圖 18	生物吸附材用量對吸附 Cu^{2+} 效率的影響	49
圖 19	鍋爐試燒.....	50
圖 20	熱交換器設計圖	51
圖 21	小型鍋爐及熱交換器實體	52
圖 22	鍋爐燃燒情形	53
圖 23	木屑造粒.....	57
圖 24	熱交換器及乾燥槽	61
圖 25	乾燥槽木屑乾燥	61





一、前言

全球工業化的活動，像是採礦、重金屬的熔煉、電鍍、廢氣的排放、能源和石油開採、殺蟲劑及肥料的使用、公共廢棄物的產生，導致大量可能有毒的化合物釋出到生物圈，這些有毒物質包含微量金屬，如：鎘、汞、鉛、砷、鋅及鎳，這些金屬也被稱為重金屬（Lasat *et al.*, 2000; Kabata-Pendias, 2001），這些金屬常是造成土壤污染的原因。土壤污染的問題廣泛分布在台灣，根據環境保護署所公布的 105 年環境保護統計年報中顯示，台灣本島大約有超過 3000 處場址可能因當地的污染源而被污染，有大約 1100 公頃的土地需要整治及復育（環境保護署，2016）。因為重金屬對人類的致癌性及對動物造成的突變影響（Baudouin *et al.*, 2002），土壤的重金屬污染（如：砷、鎘、鉻、銅、鉛、鋅）是引起輿論關心人類健康及生態系的主要環境問題之一（Kabata-Pendias, 2001）。

重金屬可通過食物鏈在生物體內累積，影響生物正常生理代謝活動，危害動物及人體健康。隨著工業活動及其廢水和廢渣排放不斷增加，重金屬污染已成為世界各國面積的主要環境問題。其中用吸附材吸附重金屬是廢水處理常用的一種方法。活性碳吸附是目前應用最廣的重金屬廢水處理方法，但活性碳價格高，質量越好的活性碳價格就越高，使用後需再生，這又會產生較高的再生費用，近年利用活的生物體吸附重金屬的方法已引起很大的關注，這一方法主要利用超累積植物、藻類和微生物對重金屬有較大的吸附能力去除重金屬。但用活的生物體來處理污水受生物體本身的生物量和生長特性的限制，而目前有研究指出，用死的生物體也具有很大的吸附重金屬的能力（Lacherc S., 2002）。某些死亡的藻類細胞對金屬的吸附能力甚至要高於活的藻類細胞，因其有多層微纖維結構，其組成一般都含有纖維素和果膠質以及藻酸鉍岩藻多糖和聚半乳糖硫酸酯等，它們可提供氨基、醛基、羥基等功能基團與金屬結合（Srivastava S.K., 1994）。

一些廉價植物材料，尤其農業廢棄物材料也可以直接用作吸附材來處理重金屬污染，如蘋果渣及麥草、大麥殼、稻殼、玉米軸穗、玉米莖桿、碎木片、鋸屑、樹皮、樹葉、椰殼纖維等。從物質組成來看，農業和林業生物質主要有木質性、纖維、半纖維和蛋白質所組成，它們與微生物體有相似的化學組成，它們也可有效地作為二價金屬陽離子的吸附劑。由於農林廢棄物生物質來源廣、成本低，它們在污水重金屬處理中有良好的應用前景，費用不到活性碳處理成本的 10%，而台灣農林廢棄物資源豐富，因此獲得良好的生物吸附材也相



對方便，另一方面也使廢棄物得以再利用。

過去整治工程大多著重在整治效率，較少考量經濟成本及環境效益。本研究除農業廢棄物製成重金屬吸附材，除考量其吸附效果外，更進一步研發吸附後廢棄物之再生能源利用，以達到廢棄物減量及資源化，以降低整治成本並達到循環經濟的目的。而所產生的吸附材，經汽化爐熱能乾燥後，製作固態生質燃料，再循環汽化爐之燃料。固態生質燃料燃燒後所產生之能源或電力將可供給整治廠內所需能源。本研究希望提供整治成本低廉，並結合廢棄物資源化之低碳整治技術。

二、研究目的

目前已公告列管之農地污染改善方式中，對於遭重金屬鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅污染且污染濃度較低之農地，多採用「土壤翻土混合稀釋法」進行處理；而對於遭重金屬鎘、鉛、汞污染，及污染濃度較高地區之農地，則可採「土壤酸洗法」，對於部分污染土壤則採「熱處理法」、「排土法」、「客土法」等其他改善方法（行政院環境保護署，2004）。土壤中的重金屬為無機類的污染物，其不同於有機化合物能夠被微生物所降解，因此通常需以移除的方式方能達到清除土壤中重金屬的效果，而大部分傳統的整治技術不但花費昂貴，並且抑制了土壤的肥沃性，此部分對於生態系統而言是負面的影響。

綠色整治（green remediation）為國際上近年來逐漸形成在污染整治上的管理觀念。「綠色整治」概念最早由美國環保署提出，內容提到考量場址整治所產生的各種環境效益，並納入各項可用選項，使整治產生的淨環境效益達到最大化，可作為綠色整治的定義（何建仁，2012）。

環保行動係由早期因應工業文明之公害處理、污染防治一直演變到現在提倡的永續發展及永續未來。同樣地對於土壤及地下水之污染整治工程，亦開始著重於各項資源之配置與環境整體利益。綠色整治提倡依場址特徵、污染調查結果決定整治技術後，於後續規劃及執行細部工作時，能進一步納入節能、減碳考量，並致力於降低整治過程中之廢氣、廢水及廢棄物之產生，以避免為了整治一處污染場址，反而將污染物擴散及引起其他環境介質的新污染，形成對整體環境利益的損害。

綠色整治實質上就是將環境保護及復育責任之執行面連結到綠色資本主義（natural capitalism）、生態足跡（ecological footprint），並將綠色生產之生命週



期分析及系統導向等方式運用於整治工程規劃及設計。除此以外，綠色整治觀念亦可擴及到污染場址之管理策略。美國環保署提倡對於污染場址採取綠色整治應注意在下列 6 項核心因素採取最佳管理實務 (best management practices, BMPs)，包括：

- 1.能源需求(energy requirements)
- 2.廢氣排放(air emissions)
- 3.對水資源的衝擊(impacts on water)
- 4.對土地及生態系統的衝擊(impacts on land and ecosystems)
- 5.材料的消耗與廢棄物的產量(material consumption and waste generation)
- 6.長期的環境保護與復育(long-term stewardship actions)

本計畫擬利用農業廢棄材料進行土壤重金屬淋洗之重金屬回收加工製作成生質燃料，農業廢棄物（如稻稈、果樹殘枝）以能源和環保角度思考最佳的增值化技術和處理方法，以達到廢棄物穩定化和高效率能源應用的目的。廢棄物能源利用兼具替代化石能源和廢棄物處理的雙重優點。廢棄物若沒有良好的應用或處理，會對環境產生相當大的危害和影響，例如露天燃燒產生空氣污染、生質垃圾掩埋和森林廢木腐壞逐漸產生沼氣，進而造成火災或溫室效應加劇等。廢棄物能源是所有再生能源中，不積極使用會造成環境直接衝擊的能源。而以農業廢棄物作為生物吸附重金屬為一種新興的土壤及地下水處理技術，其優點：1. 原料廉價易得，且可資源化利用，2. 特別適合低濃度，3. 不產生二次污染，4. 吸附容量大，去除效率高，5. 良好的選擇性，6. 吸附的金屬易於洗脫，利於吸附材料的重覆利用和金屬的回收，7. 應用範圍廣、pH 值和溫度條件範圍寬(4~90 °C)。從技術角度分析，生物吸附材應用於實際過程是可行的，在去除和回收金屬離子方面是具有良好的應用前影。如許多學者研究所指出，不僅在工程上可行，而且在經濟上很有吸引力，具有良好的社會、環境和經濟效益，是一種很有潛力的重金屬污染土壤及地下水處理方法。

因此除了對於污染土壤進行整治之外，亦希望所產生之衍生物可以進行再利用，因此將再進行能量平衡分析，目標是以農業廢棄物吸收材作為生質燃料，以生命週期評估其能量投入與估計淨能量值，本研究成果可供給未來模場操作時，污染整治效果及本土化生質替代化石燃料與農業廢棄物處理之效能評估參考。



三、文獻探討

3.1 研究背景

土壤及地下水污染屬於非感官性污染，因污染物傳輸不若地表水及空氣污染物快速，故污染狀況不易被察覺，多屬於長期的、慢性的，以及具累積性的污染。當污染物於土壤和地下水中持續散播，或總量持續累積，危害性將日漸增加，為降低危害除需付出龐大的經費及人力外，恐另需面對許多不可回復之環境及人體健康等損害，故有必要做好事前污染管制措施及環境持續監測，以避免或減少土壤及地下水污染情事發生。

政府自 70 年代即以網格法調查全台農地土壤重金屬之含量，至 86 年底共計調查有 1,024 公頃農地土壤重金屬濃度落於「台灣地區土壤重金屬含量及等級區分表」之第五級，屬於「土壤中有外來重金屬介入，應列為重點監測地區，並進行相關工作」。行政院環保署後於 91 年針對其中 319 公頃高污染潛勢區域展開細密調查計畫，共調查出 278 公頃農地遭受污染，截至 102 年底大部分農地已完成整治改善及復育，並為照顧農民生計已提供合理的作物收購及停耕等補償金。

由於我國事業廢污水排放系統與農業灌溉渠道系統未完全分離，而區域土地利用規劃未臻完善，部分灌溉渠道引進受污染河川或埤池之水，且事業單位又搭借灌溉渠道排放廢水等等，導致污染物質進入農業灌溉渠道系統，污染灌溉水質，進而累積於渠道底泥，污染了農地土壤與農作物。

環保署於 99 年辦理全國高污染潛勢農地調查及各地地方環保局持續執行農地類污染場址查證，規劃於 106 年完整掌握全國重金屬高污染潛勢農地分佈，並於發現污染場址後 2~4 年內完成污染改善作業，儘速還地於民，執行期間為照顧農民生計，另提供合理的作物收購及停耕等補償金。

106 年底已完整掌握全國 2.1 萬公頃重金屬高污染潛勢農地分佈，統計本年度全國新增列管之農地控制場址為 1,102 場次（約 161 公頃），新增解列之農地控制場址為 501 場次（約 68.1 公頃）。全國累計至 106 年底止，調查出污染列管之農地場址共計 7,016 場次（約 1,118 公頃），分佈情形如表 1 及圖 1。截至 106 年底止農地土壤改善等相關經費，合計支應約 15 億元，其中停耕補償費約 2.4 億元，污染改善費用約 10.8 億元，剷除銷燬費用約 1.8 億元。（行政院環境保護署，2017）。



表1 截至106 年度全國農地控制場址分布情形 (行政院環境保護署，2017)

行政區	控制場址面積 (公頃)	整治完成並已解除控 制之場址面積(公頃)	累計控制場址面積 (公頃)
臺北市	0	4.9	4.9
新北市	0.4	3.7	4.1
桃園市	183.4	145.5	328.9
臺中市	5.7	82.9	88.6
臺南市	3.5	16.4	19.9
高雄市	0	8.5	8.5
宜蘭縣	0	1.2	1.2
新竹縣	0	0	0
苗栗縣	1.4	3.8	5.2
彰化縣	284.1	317.5	601.6
南投縣	0.4	0.1	0.5
雲林縣	0.3	5.8	6.1
嘉義縣	0	0.5	0.5
屏東縣	0.1	7.4	7.5
臺東縣	0	0	0
花蓮縣	0	0	0
澎湖縣	0	0	0
基隆市	0	0	0
新竹市	0.3	35.9	36.2
嘉義市	0.7	3.9	4.6
金門縣	0	0	0
總計	480.3	638	1,118.30

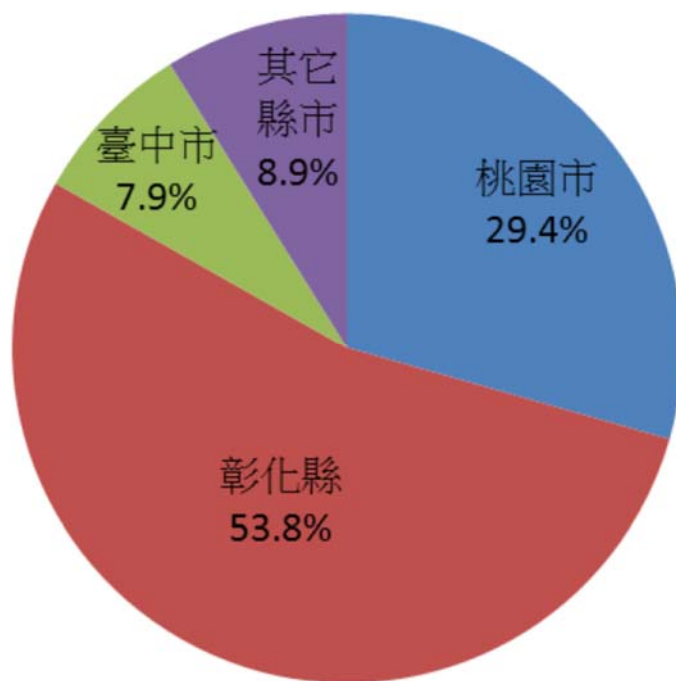


圖1 全國累計農地控制場址面積百分比圖示 (行政院環境保護署，2017)

3.2 國內相關案例

「綠色及永續整治」概念於我國仍屬起步階段，但我國已有應用綠色整治概念之場址整治案例，如花蓮北埔油庫及澎湖尖山電廠。

一、花蓮北埔油庫

北埔油庫為中油公司發生油料洩漏造成污染，經過緊急應變處理後，同時考慮污染物特性、污染濃度及環境永續利用，最後選用根系分布廣泛與文獻中有記載相關具復育能力之植株培地茅與小葉欖仁，進行植生復育，整治效果彰顯。

二、澎湖尖山電廠

地下管線破損造成油料洩漏事件，經環保局調查結果指出土壤中含有總石油碳氫化合物(TPH)超過管制標準。改善工作團隊規劃以微生物分解法配合水力控制法(抽水/處理法)處理廠內污染團。一方面於污染團上游注入營養鹽及溶氧，另一方面於污染團下游進行地下水適量抽取。除可增加地下水流速有利浮油回收及防止污染團擴散，亦能協助營養鹽及溶氧的快速傳輸，促進微生物的新陳代謝作用，最終將石油碳氫化合物分解成無毒無害的終端產物，二氧化碳及水。利用現地為生物處理法進行整治，亦是藉由自然界力量執行整治工作。



三、彰化縣農地污染控制場址

環保署 94 年「彰化縣農地污染控制場址現地植生復育重金屬污染土壤之可行性評估計畫」，亦於彰化和美鎮大嘉段大規模進行植生復育試驗。以 33 種植物進行花卉植物篩選試驗，篩選出適合彰化試驗區大面積種植 12 種植物。結果顯示，於污染區種植花卉植物可以達到土地再利用與移除重金屬之目的，並改善土壤生態系之功能，還可將所種植花卉之物之幼苗或花朵至市場販售。此污染地區之植生復育計畫成果已納入政策執行及修改法規標準之重要參考依據，不僅可增加農民之收入，並可促進污染區農地再利用、農業轉型及節省水資源等多種效益。

3.3 國、內外土壤重金屬相關文獻

3.3.1 土壤性質影響

土壤是富含礦物質有機物的多層次母體，具有乘載生物、提供生物棲息、以及提供動植物養分等作用，其性質隨著母岩的性質、成土作用期間的物理化學作用、以及環境生物因子等差異而有所不同。

植物生長與土壤的性質息息相關，人類亦仰賴土壤栽植農作物，土壤的種類與養分之供給可以決定農作物生長的產量與品質(Peuke, 2009)。土壤的肥力被定義為土壤中的養分供給給植物的能力以及是否能維持適當的平衡(Soil Science Society of America, 1997)。而土壤不僅作為支持植物體的介質，對於供給必要元素如碳、氫、氧、氮、磷、鉀、鈣與鎂等元素也扮演了重要的腳色。另外，土壤質地也會影響保有必要元素的能力，所以其物理化學性質對於土壤的好壞是息息相關的。

對於植物來說，在土壤中氮磷鉀是三種最為重要的元素。氮會影響植物體中許多重要分子之組成，如激素類的分子(Piccolo *et al.*, 1992)。磷元素則會影響植物果實成長。前人做了許多土壤性質影響植物生長相關的研究可見表 2 所示。



表 2 土壤性質影響植物生長之相關參考文獻

土壤性質	參考文獻	內容
酸鹼度 (pH)	Aune and Lal, 1997	熱帶的淋餘土、極育土、和氧化土，其酸度會與農作物收穫成正相關，但其限度為 pH 5。
有機質 (Organic matter)	Romig <i>et al.</i> , 1996	以分數評量方式建立農業土壤的品質分級系統。
電導度 (Electrical Conductivity)	Burger <i>et al.</i> , 1994	以松類復育礦質土，土壤電導度曲線變化，以白松為基準。
陽離子交換能量 (CEC)	Reganold and Palmer, 1995	以陽離子交換能量來代表土壤化學性質，以評估紐西蘭不同的草場系統土壤品質。
離子交換性 (Exchangeable)K, Ca, Mg 離子	Reganold and Palmer, 1995	以離子交換性來代表土壤化學性質，以評估紐西蘭不同的草場系統土壤品質。
氮含量	Reganold and Palmer, 1995	以土壤氮含量來代表土壤化學性質，以評估紐西蘭不同的草場系統土壤品質。
磷含量	Aune and Lal, 1997	磷含量與農作物收穫成正相關(熱帶的淋餘土、極育土、和氧化土)，但其濃度限度為 70 ± 10 mg/kg

3.3.2 土壤重金屬汙染

重金屬汙染為重金屬污染物質進入土壤後，被農作物吸收累積後被人類食用，以致於危害人民健康，其管道最主要是工廠排放高濃度的廢水，再經由灌溉渠道進入農田中，進而污染了農地，造成人們誤食。由於這些危害通常是長期慢性累積的結果，因此容易被人們所忽視。

台灣地區灌溉系統水源來自河川水或水庫水，但最後引至農田灌溉的水可能已遭受數種不同途徑之污染，使渠道水與底泥含有某些數量可觀之污染物質。灌溉用水輸送至農田之過程中，常會遭受工業廢水、養豬廢水、家庭污水、甚至垃圾污染。正因如此，灌溉渠道之底泥通常含有高濃度重金屬，若不解決此問題，重金屬會經由農作物吸收，由食物鏈進入人體而造成健康問題及危害。



1. 土壤重金屬污染來源

土壤重金屬污染途徑，如圖2所示。自然環境中，土壤重金屬含量屬微量級，只有某些土壤因含有特定之礦物，而使土壤具有高濃度重金屬之背景值，因這些特定礦物可能由土壤母岩釋放進入土中(何念祖與孟賜福，1987)。重金屬於環境中的自然散佈則是藉由母岩風化、降塵、降雨及土壤水分的移動等因子所造成(Alloway, 1995)。土壤中各重金屬來源如表3所示。環保署曾對台灣地區農田土壤重金屬含量進行調查，瞭解在自然界中土壤金屬之基本含量(表4)

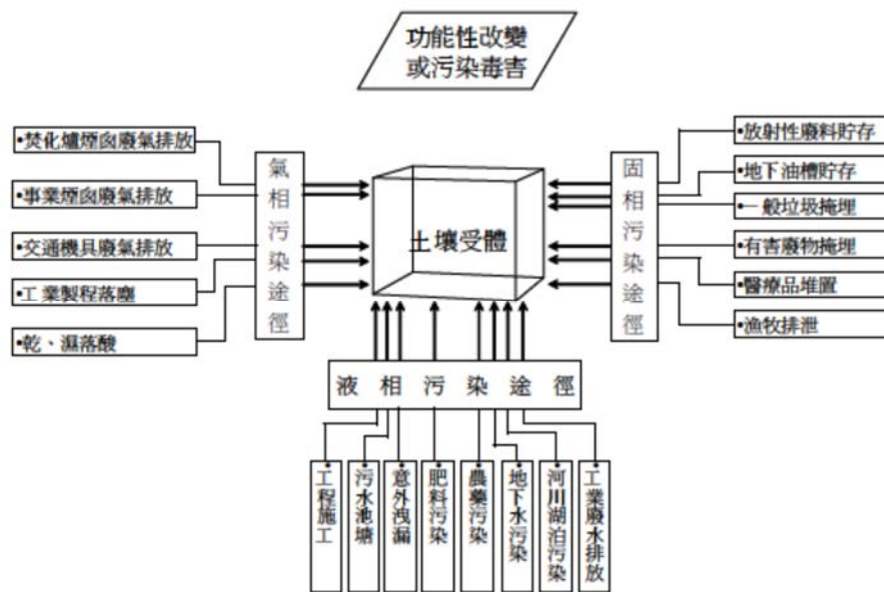


圖2 重金屬污染途徑

資料來源:彰化縣農地土壤污染改善情形成果。(彰化縣環境保護局，2005)



表3 土壤中重金屬主要來源(羅良慧，1997)

重金屬種類	污染來源	用途說明
鎘 (Cd)	工業	電鍍材料、油漆材料、電池、汽油及輪胎
	農業	磷肥中含有鎘
鉛 (Pb)	工礦業	開採及冶煉過程中產生
	交通業	運輸工具燃燒排放含鉛廢氣
銅 (Cu)	工業	電線、電子、印刷電路板與屬電鍍
	農業	殺蟲劑（例如硫酸銅、鹼性碳酸銅等）
鋅 (Zn)	電鍍業	鍍鋅管
	印刷業	油墨、油漆及影印紙等皆使用到鋅
鎳 (Ni)	工業	製造鋼鐵與合金，塗料、色素、化妝品及電池等
鉻 (Cr)	工業	金屬鍍鉻、顏料、染料、油漆、墨水、媒染劑、玻璃及皮革

表4 台灣地區農田土壤重金屬自然含量

元素	0.1 N HCl萃取濃度 (mg/kg) ^a	總量分析 (mg/kg) ^b
As	N.D.-17.00 ^c	3.12-18.90
Cd	N.D.-0.43	1.02-3.41
Cr	N.D.-12.00	22.90-98.90
Cu	N.D.-16.00	7.15-35.10
Hg	N.D.-0.57 ^c	0.01-1.62
Ni	N.D.-12.00	18.00-66.70
Pb	N.D.-18.00	7.05-138.0
Zn	N.D.-25.00	30.10-392.0

a. 陳尊賢等，1992。

b. 陳尊賢等，1994。

c. As與Hg為總量分析。



2. 重金屬對土壤介質之影響

重金屬污染土壤之行為屬於蓄積性污染，與空氣污染或水污染情形不同。而造成土壤污染之有害污染甚多包括有機物、無機物及重金屬等，其中有機物質進入土壤中後，可被土壤中微生物所分解，而無機鹽類可被植物吸收或溶解流失，然而重金屬則不同，其將長期殘留在土壤中，不但阻礙農作物之生長，導致收穫量減少，而且部份會被農作物吸收後，生產出影響人畜健康之農作物。在受重金屬污染土壤中，常見污染種類主要有鎘、鉻、汞、鉛、鎳及砷等，重金屬在土壤中將干擾土壤之正常功能，產生以下之影響(台中縣環境保護局，2006a)：

(1)沒有與土壤結合固定或被植物所吸收的重金屬，可能滲入地下含水層，污染地下水。

(2)土壤中微生物受重金屬毒害而降低分解有機物之能力。

(3)直接對植物產生毒害，部份由植物吸收後，累積了高濃度的重金屬殘留在植物體中，經由食物鏈而最終蓄積人類體內，使人畜健康受到影響。

3. 重金屬毒性

重金屬污染之農地，對農作物會有兩方面的影響，其一為農作物生長受到抑制，其二為生產具有高濃度重金屬含量之產品。重金屬對作物之毒害程度，與元素種類、有效性、農作物種類密切相關，不同的作物對各種重金屬的吸附量不同，而相同含量之重金屬，在不同土壤結構下，植物的吸收情形也不同(呂昱志，1996)。

表 5 重金屬在土壤及植物中的臨界毒性(mg kg^{-1}) (Alloway, 1995)

元素	土壤中正常濃度範圍	土壤中臨界毒害濃度	植物體之正常濃度範圍	植物體之臨界濃度	
				毒害	10%減產
鎘	0.01-2.0	3-8	0.1-2.4	5-30	4-200
鉛	2-300	100-400	0.2-20	30-300	-
鉛	5-1500	75-100	0.03-14	5-30	2-18
汞	0.01-0.5	0.3-5	0.005-0.17	1-3	1-8
銅	2-250	60-125	5-20	20-100	5-64
砷	0.1-40	20-50	0.02-7	5-20	1-20
鎳	2-750	100	0.02-5	10-100	8-22
鋅	1-900	70-400	1-400	100-400	100-900

表 7 台灣地區土壤重金屬含量標準與等級區分表 (mg kg⁻¹)

重金屬	第一級	第二級	第三級 (背景值)	第四級 (觀察植)	第五級	
					監測值	農地優先整治值
As		表土<4	4-9	10-60	>60	>60
		裡土<4	4-15	16-60	>60	>60
Cd		<0.05	0.05-0.39	0.40-10*	>10	>10*
Cr		<0.10	0.10-10	11-16	>16	>40
Cu	<1	1-11	12-20	21-100	>100	>180
Hg		<0.10	0.10-0.39	0.40-20*	>20	>20*
Ni		<2	2-10	11-100	>100	>200
Pb		<1	1-15	16-120	>120	>200
Zn	<1.5	1.5-10	11-25	26-80	>80	>300

註：1. As 及 Hg 為全量，Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 及 Zn 為 0.1N 鹽酸抽出量。

2. 本表等級之劃分，原則上以三位有效數字表示，並採用四捨五入方式。

3. 五個等級代表之意義如下：

第一級：土壤中缺乏銅、鋅等農作物生長所需元素者。

第二級：土壤中重金屬含量低於環境背景值者。

第三級：土壤中金屬含量為環境背景值者。

第四級：需進一步確認是否污染者。

第五級：土壤中有外來重金屬介入，應列為重點監測地區並進行相關工作。

資料來源：中華民國八十九年五月四日(89)環署廢字第 00二四0六二號。



表8 台灣地區土壤重金屬污染物之管制標準值及監測標準值 (mg/kg)

監測項目	監測標準值	管制標準值
砷(As)	30	60
鎘(Cd)	10 (食用作物農地之監測標準值為 2.5)	20 (食用作物農地之管制標準值為 5)
鉻(Cr)	175	250
銅(Cu)	220 (食用作物農地之監測標準值為 120)	400 (食用作物農地之管制標準值為 200)
汞(Hg)	10 (食用作物農地之監測標準值為 2)	20 (食用作物農地之管制標準值為 5)
鎳(Ni)	130	200
鉛(Pb)	1000 (食用作物農地之監測標準值為 300)	2000 (食用作物農地之管制標準值為 500)
鋅(Zn)	1000 (食用作物農地之監測標準值為 260)	2000 (食用作物農地之管制標準值為 600)

表9 台灣地區土壤重金屬污染物之管制標準值及監測標準值 (mg/L)

重金屬污染物監測項目	監測標準值		管制標準	
	第一類	第二類	第一類	第二類
砷 (As)	0.025	0.25	0.050	0.50
鎘 (Cd)	0.0025	0.025	0.0050	0.050
鉻 (Cr)	0.025	0.25	0.050	0.50
銅 (Cu)	0.50	5.0	1.0	10
鉛 (Pb)	0.025	0.25	0.050	0.50
鋅 (Zn)	2.5	25	5.0	50
鐵 (Fe)	0.15	1.5	-	-
錳 (Mn)	0.025	0.25	-	-
汞 (Hg)	-	-	0.0020	0.020
鎳 (Ni)	-	-	0.10	1.0



3.4 土壤淋洗法

土壤固持金屬的機制可分為兩大類：一是以離子態吸附在土壤組分的表面；二是形成金屬化合物的沉澱。土壤淋洗其原理是運用試劑與土壤固相中的重金屬作用，形成溶解性的重金屬離子或金屬化合物，然後用清水把污染物沖至根層外，再利用含有一定配位體的化合物沖淋土壤，使之與重金屬離子形成更穩定的化合物；或用帶有陰離子的溶液，如碳酸鹽、磷酸鹽沖洗土壤，使重金屬形成化合物沉澱。該方法的技術關鍵是尋找一種既能提取各種形態的重金屬，又不破壞土壤結構的淋洗液。目前，用於淋洗土壤的淋洗液較多，包括有機或無機酸、鹼、鹽和螯合劑。Blaylock等檢驗了檸檬酸、蘋果酸、乙酸、EDTA、DTPA對印度芥菜吸收Cd和Pb的效應。吳龍華(2000)研究發現EDTA可明顯降低土壤對銅的吸收率，吸收率與解吸率與加入的EDTA量的對數呈顯著負相關。土壤淋洗以管柱淋洗或堆積淋洗更為實際和經濟，適用於面積小污染重的土壤治理，但也易引起二次污染，導致某些營養元素的淋失和沉澱，破壞了土壤微團聚體結構，同時容易導致地下水污染。

將土壤挖除後，利用以水溶液為主的系統，將附著在土壤顆粒上之污染物與土壤分開，沖洗的過程中會將較細的泥土、泥沙粒子與較粗的沙子及砂礫土壤粒子分開，且將污染物集中於較小體積的土壤以便能更進一步處理及處置，所以重力分離對於去除高比重的重金屬(如鉛)顆粒而言是有效的(陳呈芳，2005)。

土壤淋洗法已廣泛地應用於歐美，美國最早於1993年紐澤西州之King of Prussia 場址實際應用本技術進行污染場址整治，依據美國環保署之資料顯示，目前美國有6個超級基金場址曾經運用此一技術，且多採移動式設施在歐洲則有移動式及固定式2種土壤淋洗設施；在美國，土壤淋洗技術係移除或洗滌土壤中大部份污染物，以減少必須進一步處理污染土壤的量，通常土壤淋洗技術必須配合其他處理技術，方能達到土壤污染整治目標。荷蘭Heidemij公司最早於1983年利用本技術進行土壤污染整治工作，在歐美國家，經土壤淋洗技術處理後之土壤回填至污染場址中，衍生之污泥及廢棄物則送至中間處理場或最終處置場處理。

影響土壤淋洗技術進行土壤污染整治所需之期程，主要與下列因素有關：

1. 砂土、黏土及殘渣在污染土壤中之數量。
2. 土壤污染物之種類及數量。
3. 土壤污淨設備之處理容量。

目前已有許多研究致力於發展低成本、操作簡單、少沉澱物且對環境親和力



高的生物技術來移除溶液中有害金屬 (Iqbal M. et al., 2002)。基於生物技術對重金屬具有高去除效率、低操作成本及操作簡單等特性，因此對在移除溶液中重金屬方面的研究產生很大動力。其中特別以生物吸附方面最為積極。目前，已有許多便宜又有效的生物吸附材像是生物及農業廢棄物被開發來吸附重金屬 (Ho, 2003)。研究指出許多農業廢棄物皆可用來當作生物吸附材如：棕櫚葉 (Iqbal M. et al., 2002)、椰子殼 (Iqbal M. et al., 2002)、木瓜木頭上纖維 (Saeed A. et al., 2005)、米糠 (Wang and Qin, 2005)、胡蘿蔔殘渣、甜菜果肉 (Aksu and Isoglu, 2005)、椰子殼粉末等皆具吸附能力。其中有一些天然物質內含有我們有興趣的官能基如：羧基 (Carboxyl group)、氫氧基、氨基等具有大量氫氧基，金屬離子可鍵結在這些官能基上達到脫附重金屬離子之目的 (Abdelrahim and Ramaswamy, 1995; Charpentier et al., 1997; Xiaomin et al., 2007)。在應用的過程中，上述生物材料均顯示有足夠的重金屬吸附能力，但由於這些生物材料之物種、生物量、及處理過程的不同，對於重金屬的吸附也牽涉到各種不同機制 (Kratochvil and Volesky, 1998)。

國外以溶液吸附處理技術做相關性研究首先由Sebba (1959) 應用，主要是去除金屬離子的分離技術。而國內在吸附處理技術上發表，以張尊國等人 (1992) 以螯合劑淋洗重金屬污染土壤之研究。利用檸檬酸及EDTA淋洗高銀化工受污染之土壤，試驗結果發現以EDTA淋洗對鉛的去除效果較好，而檸檬酸則對鎘的去除率較高。該研究可了解不同之吸附材對重金屬具有選擇性，但是只具初步的探討，還無法應用在實務工程技術上。

生物界面活性劑一詞來自於表面活性劑 (Surface active agent) 的組合，生物界面活性劑本身具有雙重的角色。Harwell等人 (1999) 指出其雙重角色能使生成之泡沫對受油污染之土壤中重金屬表面進行吸附作用，此物質的分子結構特性，同時含有疏水性 (Hydrophobic) 及親水性 (Hydrophilic) 之官能基。通常前者為一長碳鏈分子，因此對水的溶解性很差，而後者則通常為極性分子，對水有相當好的親和性，使得生物界面活性劑在水中成為一種相當特殊的介質。在水中時，其親水基溶於水，而疏水基 (親油基) 則豎立於界面上將界面包圍，因而減低表面張力，增加乳化性、滲透力等，此種能使界面之物理性質發生顯著變化的物質，稱之為生物界面活性劑。

對於受污染之土壤、廢水等重金屬，Mulligan等人 (1999) 研究證明生物界面活性劑所產生的細菌和酵母菌可用於上述之整治中。Rothmel等人 (1998) 提出另一個更吸引人的原因，生物界面活性劑是天然產品，不會因為使用不當而產生其它有毒的物質而危害環境。



生物界面活性劑的作用為能使液體之表面張力降低而出現濕潤、分散、滲透、清潔、乳化等作用皆是。Rosen (1978) 研究指出化合物分子若擁有一OSO₃⁻、一COO⁻、一SO₃⁻及各級胺基等（強親水團）將容易親近水分子的根基。如擁有容易親近油分子（親油團式疏水團）的烷基等將很容易親近油分子的根基。其親水基與親油基之間達適當平衡時，該化合物就是界面活性劑。

利用生物界面活性劑在界面會形成疏水端，而疏水端對水是相當排斥的，進而破壞了表面水與水之間的內聚力，也就是表面張力。同時，生物界面活性劑在超過臨界微胞濃度(CMC)時，水溶液中的生物界面活性劑可以形成微胞，把疏水性的一端藏在內部，避免與水分子接觸。李景安 (2006) 指出，這些微胞的生成可以是一個相當完美的化學反應容器，可以使反應物在離子中反應而不與水反應，這可能是在油污處理之外，生物界面活性劑的另一項意料之外的用途。生物界面活性劑處理土壤重金屬主要機制有增溶作用及移動化效應等二種。

土壤淋洗屬於物化修復技術，通常是指借助能促進土壤環境中污染物溶解/遷移的液體或其他流體來淋洗污染土壤，使吸附或固定在土壤顆粒上的污染物脫附、溶解而去除的技術(Semer & Reddy, 1996)。土壤淋洗的作用機制在於利用淋洗液或化學助劑與土壤中的污染物結合，並通過淋洗液的解吸、螯合、溶解或固定等化學作用，達到修復污染土壤的目的。主要通過以下2種方式去除污染物：1. 以淋洗液溶解液相、吸附相或氣相污染物；2. 利用沖洗水力帶走土壤孔隙中或吸附於土壤中的污染物。淋洗劑可以是水、化學溶劑或氣體等能把污染物從土壤中淋洗出來的流體(Sleep & McClure, 2001)。近年來，圍繞著土壤淋洗已經做了大量的理論研究工作，並且業已開展了一些工程應用。研究表明(Dermont *et al.*, 2008)，土壤淋洗修復技術具有如下優點：1. 可去除大部分污染物，如半揮發性有機物、多環芳烴(PAHs)、重金屬、氰化物及放射性污染物等；2. 操作靈活，可原地(in-situ)進行也可移地(ex-situ)處理，移地修復又可進行現場修復 (on site remediation)或離場修復(off site remediation)；3. 應用靈活，可單獨應用，也可作為其他修復方法的前期處理技術；4. 修復效果穩定、徹底，週期短，效率高。但是，與此同時，土壤淋洗也存在一定的局限性，主要表現在：對質地比較粘重、滲透性比較差的土壤修復效果相對較差；目前去除效率較高的淋洗劑價格都比較昂貴，難以用於大面積的實際修復，洗脫廢液的回收處理問題，淋洗劑在土壤中的殘留可能造成的土壤和地下水的二次污染問題 (Dermont *et al.*, 2008)。



3.5 不同淋洗劑對重金屬去除效果研究

淋洗劑一般為具有離子交換、螯合和錯合等作用的液體。Navarro等人2010年研究顯示，水對很多重金屬也有一定去除效果。莫良玉等人2013年研究研究硝酸銨、磷酸二氫銨和草酸銨3種銨鹽對鋅和鉛的去除效果，結果顯示無論3種淋洗劑的濃度如何，隨著淋洗次數的增加，淋洗液中鋅濃度下降，草酸銨隨著濃度升高，下降幅度逐漸變小；淋洗液中的鉛濃度隨淋洗劑濃度及淋洗次數的增加而增加，其中草酸銨處理的增加較大。Yang等人2012年研究了乙二胺-N-N'-二琥珀酸(EDDS)對鎘、銅、鋅和鉛污染土壤的修復效果，表明當EDDS的酸鹼度為 pH 5.5 時，能夠去除52%的鎘66%的銅64%的鋅和48%的鉛。趙娜等人2011年研究了乙二胺四乙酸 (EDTA)和EDDS等2種螯合劑對鎘和鉛的去除效果，顯示EDTA和EDDS對鎘均具有良好的去除效果，去除率分別可達82%和46%並且在5-30 mmol · L⁻¹範圍內，同一濃度下，對於鉛的去除效果EDDS要高於EDTA。李丹丹等人2013年研究採用土柱間歇式淋洗的方法，研究檸檬酸對土壤中總鉻和主要污染物鉻 (VI) 的去除效果，結果顯示當淋洗量達到5.4個孔隙體積時，土壤總鉻去除率為29%，鉻 (VI)的去除率達51%。Torres等人2012年研究Texapon N-40，Tween 80和Polafix CAPB等3種界面活性劑對銅、鎳、鋅、鎘和砷的去除效果，結果顯示3種界面活性劑對重金屬污染土壤均有良好的修復效果。Maity等人2013年研究，皂素對銅、鉛和鋅污染土壤的修復效果，結果顯示在酸性條件下，皂素可以去除95%的銅，98%的鉛和56%的鋅。

目前，在諸多重金屬中，對鎘、銅、鋅和鉛等4種重金屬研究最多，尤其是鎘和鉛。研究顯示同一種淋洗劑對不同土壤中重金屬去除效果不同、這可能是由於不同土壤的性質、污染狀態和重金屬在土壤中存在的形態不同。淋洗修復技術適用於各種重金屬污染類型的土壤，各種淋洗劑對土壤中重金屬均具有較好的去除效果，由於不同淋洗劑具有不同的化學性質，存在一些缺點和局限性，無機溶液會引起土壤pH值的改變及土壤肥力的下降，並且不易再生利用；人工螯合劑和人工合成表面活性劑價格昂貴，生物降解性差，容易造成二次污染；天然有機酸和生物表面活性劑易被生物降解，但是生物表面活性劑產量低，因此，天然有機酸最具有發展前景。然而至今還沒有一種淋洗劑能同時對所有重金屬有較好的去除效果 (孫濤等人，2015)。

另外根據劉敏信等人2006年研究，現地受污染之土壤有機質與陽離子交換容量若較未受污染土壤高，現地受污染土壤可吸附較多重金屬離子，因而現地受污染土壤所遭受到之重金屬污染濃度偏高，在淋洗方面亦較不易。而添加5種重金屬後之土壤中重金屬於螯合劑開始產生競爭現象，故將會降低鉻之去除效果。



3.6 生物吸附研究

國外對於以生物吸附重金屬有相當多的研究，如Chang等人(1997)應用改良纖維(玉米桿粉末)吸附材，從稀溶液中吸附Cd、Cu、Pb、Ni和Zn離子，結果認為以廢棄物玉米桿粉末做為重金屬吸附材，是一種有效的吸附材料，能用於含重金屬離子的廢水的淨化。而馮青琴(2003)用農業廢棄物玉米桿的纖維素與3-氯-2-羥基丙磺酸鈉反應，製備了改質玉米桿纖維素，用以吸附Pb、Cu等離子測其吸附能力，結果反應改質玉米桿纖維對陽離子有強烈的吸附能力，且易於再生。韋英平等(2004)研究板藍根藥渣對配制的低濃度含鉛廢水的吸附特性，結果表明，板藍藥渣能快速、大量地吸附鉛。

生物吸附機制的研究一直是國內外學者探索的一個重要領域，但因為生物吸附材的廣泛性、多樣性以及金屬水溶液化學的複雜性決定，因此機制較為複雜，相關的研究仍是目前熱門的研究之一。金屬離子可能利用配位、螯合、離子交換，物理吸附及微沉澱等作用中的一種或幾種複合至細胞表面，在此階段中金屬和生物基質的作用較快，農型的吸附過程數分鐘即完成，第二階段為生物累積過程，在此階段中金屬將被運送至細胞內，相關機制如脂類過渡氧化、複合物滲透、載體協助及離子泵等。生物累積過程和細胞代謝直接相關、微生物體內積累的重金屬可超過本身重量的幾倍。死細胞對重金屬的吸附相當於活細胞吸附的第一階段，即生物吸著作用。在微觀吸附過程中，近20年來，不少學者提出了各種的機制，認為生物吸附重金屬離子主要包括靜電吸引、離子交換、微沉澱、氧化還原反應等過程。



表10 農林廢棄物改質後對金屬離子的去除效果

農林廢棄物	改質劑	金屬	改質前吸附量(mg/g)	改質後吸附量(mg/g)	文獻
稻桿	檸檬酸	Pb ²⁺	41.1	94.9	郭磊，2014。
		Cd ²⁺	43.2	76.7	
麥桿	氫氧化鈉	Pb ²⁺	31.2	64.4	譚光群等人，2011。
		Cr ³⁺	5.1	7.4	
玉米桿	磷酸	Zn ²⁺	-	79.2	Buasri A., et al., 2012.
橘子皮	甲醛	Pb ²⁺	2.7	2.8	Violeta L.L., et al., 2009.
香蕉皮	-	Cd ²⁺	5.7	-	
		Pb ²⁺	2.2	-	
枇杷皮	氫氧化鈉	Ni ²⁺	-	27.5	Salem N.M., et al., 2014.
花生殼	乙二胺	Hg ²⁺	37	100	Liu Y., et al., 2010
椰子殼	丙烯酸	Cr ⁶⁺	165	196	Suksabye P., et al., 2012
板栗殼	酸甲醛	Zn ²⁺	-	2.4	Vazquez G., et al., 2009.
稻殼	氫氧化鈉	Cd ²⁺	74.0	125.9	Hengpeng Y.E., et al., 2010.
鋸屑	聚苯胺	Cd ²⁺	-	333.3	Mansour M.S., et al., 2011
甘蔗渣	EDTAD	Cu ²⁺	38.8	92.6	Junior O.K., et al., 2009.
		Cd ²⁺	87.7	149.0	
蘋果渣	琥珀酸酐	Ni ²⁺	83.3	256.4	Chand P., et al., 2014.
茶葉渣	氧化錳	Pb ²⁺	33.5	188.3	萬順利等人，2014。
蘆葦枝	乙醇	Hg ²⁺	1.8	2.3	Raza M.H., et al., 2015

生物材料吸附重金屬離子，離子交換是一個重要的機制。Crist等人在藻酸鈣對銅的吸附試驗中發現，釋放出鈣離子與被吸附的銅離子當量相等，即吸附過程符合離子交換。但在一段情況下，被吸附的離子與被釋放的離子當量並不相等，離子交換機制只是生物吸附機制之一。

氧化還原反應也是經常存在的生物吸附機制之一，這種機制的存在常與某些菌株所分泌的酶有關。Furukawa等人(1972)發現某些抗汞的假單胞桿菌可產生金屬汞的離釋酶，此酶在NADPH存在的條件下可將Hg²⁺還原為金屬汞。劉月英等



人(2001)利用金霉素鏈霉菌廢菌絲體吸附 Au^{3+} 時，發現隨著菌體與 Au^{3+} 溶液接觸時間的延長，在細胞壁和接觸液中存在著電子不透明的金顆粒， Au^{3+} 被還原成了Au。

生物吸附的機理較為複雜，因生物吸附劑、重金屬離子的不同而異，其主要機理為表面絡合(螯合)、離子交換、靜電吸附、氧化還原和無機微沉澱等。在不同吸附條件下，這些機理可能單獨作用，也可能同時作用。

離子交換是吸附劑中的陽離子(Ca^{2+} 、 H^+)被另一些結合能力更強的金屬離子代替的過程。BOŽIĆ等人 (2013)用山毛櫸鋸末吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} ，通過測定吸附前後溶液中 Ca^{2+} 濃度變化，揭示了生物吸附過程中的離子交換機理。Krishnani等人 (2008)指出稻殼改性後，表面上有足夠的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 及許多 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ ，重金屬離子通過離子交換被吸附到稻殼的表面，但釋放的這些離子與吸附的重金屬離子之間的定量交換關係不清楚。Liang等人 (2013)也證明了離子交換在生物吸附中發揮重大作用。

農林廢棄物中含有大量的羥基、羧基、多酚羥基等活性基團，能與重金屬發生絡合等作用，從而吸附重金屬。李青竹等人 (2013)改質酯化改性麥糟吸附 Pb(II) 前後的紅外光譜，發現酯化後生成的酯基 C-O 鍵中的氧原子與重金屬配合達到吸附重金屬離子的目的。Siti等人 (2014)分別對比榴槤樹木屑、椰棕和油棕果皮吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 前後的紅外光譜圖，並通過SEM、EDX 分析吸附劑表面的形態變化，認為其表面的羥基和氨基對金屬離子的絡合作用是吸附的主要機理。Suksabye等人 (2012)對改性椰子殼吸附 Cr(VI) 的機理做了研究，證明該過程存在結合效應。

生物吸附還存在氧化還原、物理吸附、靜電吸附及無機微沉澱等機理。炭化後的農林廢棄物吸附重金屬時，主要發生物理吸附。Hengpeng等人(2010)研究鹼化後的稻殼由於表面結構變化，其對 Cd^{2+} 的物理吸附作用明顯增強。某些細菌可以與 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等生成難溶的無機微沉澱，並沉積在生物體中。Rubcumintara 等人(2015) 用硫酸改性甘蔗渣吸附 Au(III) ，通過FTIR、EDS 證明了吸附過程中， Au(III) 被還原為單質Au。生物吸附是複雜的物理化學過程，通常是幾種機理共同作用的結果。李克斌等人 (2012)結合FTIR、XPS 和SEM-EDX 發現蕎麥皮對 Cr(VI) 的吸附包括靜電吸附、氧化還原、絡合及離子交換等過程。Lian 等人 (2014)的研究顯示了向日葵桿對 U(VI) 和 Cu(II) 的吸附機理主要是離子交換和鍵結的共同作用。

當前重金屬的生物吸附機理集中在定性研究，缺乏相應的定量研究，對活性基團的鍵結作用認識不夠。應加強對重要因素如pH 值、多離子共存的競爭吸附



的深入探討，結合FTIR、XRD、XPS、SEM等現象有利於顯示生物吸附的機理，並了解農林廢棄物的吸附性能與吸附劑表面結構、表面積和活性基團之間的關係。對生物吸附機制詳細透徹的研究，將在研製高效環保的吸附劑、優化吸附參數和改善吸附技術等方面有著巨大的意義。

生物吸附重金屬作為一種新興的土壤及地下水處理技術，其優點：1. 原料廉價易得，且可資源化利用，2. 特別適合低濃度，3. 不產生二次污染，4. 吸附容量大，去除效率高，5. 良好的選擇性，6. 吸附的金屬易於洗脫，利於吸附材料的重覆利用和金屬的回收，7. 應用範圍廣、pH值和溫度條件範圍寬(4~90°C)。從技術角度分析，生物吸附材應用於實際過程是可行的，在去除和回收金屬離子方面是具有有良好的應用前影。如許多學者研究所指出，不僅在工程上可行，而且在經濟上很有吸引力，具有良好的社會、環境和經濟效益，是一種很有潛力的重金屬污染土壤及地下水處理方法。

3.7 農業廢棄物衍生燃料

臺灣之能源蘊藏量低且開採價值不高，對進口能源依賴程度高，故開發新能源與節能減碳遂亦為政府當前重要施政目標。依臺灣現況，發展再生能源做為補助能源，以降低對化石燃料之依賴為一可行之道。再生能源若依照發電方式區分，可分為太陽能、風力能、水力能、生質能及地熱等。其中風力、水力和太陽能發電廠因為需要較大使用空間和龐大的發電機組與設備，發電成本仍然超出傳統燃煤，且上游設備端的影響亦甚巨，因此市場門檻較高。相較之下，以生質廢棄物為補充燃料以產生能源，較能符合都會型和地方型環保產業需求，因此目前全世界各先進國家都已積極投入再生能源的研究。鑑於臺灣能源供給之進口依存度高達97%以上，若能從生質能使用提高自產能源之比例，亦將有助於提升能源供應安全度（魏國棟等，2008）。

行政院於2008年6月5日核定「永續能源政策綱領」，同年9月4日通過「永續能源政策綱領—節能減碳行動方案」據以推動，並於2009年4月15-16日舉辦第三次全國能源會議，隨後經濟部於2009年4月底提出「綠色能源產業旭升方案」，其中於生質能源部分主要目標為國內生質燃料自主供銷系統，並將重心置於新料源技術。

生質能與廢棄物能除了可以利用垃圾、沼氣、木材廢棄物及稻殼等廢棄物來發電外，亦可開發新再生能源及替代燃料。其使用除了可延長石油、煤及天然氣等之使用年限外，也希望降低對化石燃料的依賴並能降低污染問題。廢棄物衍生燃料(Refuse derived fuel, RDF) 技術係將有機廢棄物經適當處理程序後轉製成為



燃料，為已受重視且已開始量產的替代能源之一。若以環境保育之觀點來看，化石原料之使用對溫室效應之衝擊影響遠高於使用生質燃料及製程廢棄物之原料。煤及石油之大量開採與使用造成二氧化碳氣體大量地被排放到空氣中，導致全球氣候的異常，特別是冰山與冰川的融化速率加快，嚴重的影響到了地球的生態及人類生活的安全。由於生質物係生質物種吸收大氣中二氧化碳所產生之作物，其碳的循環約只需1至10年，相較於化石燃料的百萬年碳循環，對環境的衝擊可以大幅降低。因此使用低污染且不會淨增加(碳循環)大氣中二氧化碳濃度的生質燃料可降低溫室氣體的排放。

前述固態廢棄物衍生燃料（RDF）係將一般都市或農工廢棄物，經過數個階段的物理程序處理後而得之。此包括破碎、磁選和風選等階段，先將廢棄物中的不可燃物質如金屬、玻璃、陶瓷及砂土等予以篩除，再將所得的可燃物如紙、塑膠和纖維等再經乾燥、摻配、造粒及包裝等製造程序後，將之轉變為無臭、無味且安定的錠狀或棒狀固型燃料（RDF-5）。

RDF在利用上很方便，可直接應用於機械床式之鍋爐、流體化床鍋爐、發電鍋爐或水泥旋窯等作為替代燃料或與燃煤混燒。美國材料試驗學會(American Society for Testing and Materials, ASTM)針對RDF 處理後特性之差異將RDF分成RDF-1~7等七類，如表11所示。

表11 ASTM 對RDF 的分類 (葛家賢、吳佩芬，2001)

類 別	定 義
RDF-1 (MSW)	都市廢棄物直接作為燃料，但不含巨大廢棄物
RDF-2 (c-RDF)	廢棄物破碎成粗顆粒，亦可經磁選回收金屬後，95 wt.% 通過6-inch 篩網
RDF-3 (f-RDF)	廢棄物經過進一步破碎，並去除金屬、玻璃及其他無機物後，95 wt.% 通過2-inch 篩網
RDF-4 (p-RDF)	可燃物處理成粉狀，95 wt.% 通過0.035-inch篩網
RDF-5 (d-RDF)	可燃物壓密成柱狀、球狀、磚塊狀或其他形狀
RDF-6	可燃物處理成液狀(無分類標準)
RDF-7	可燃物處理成氣狀(無分類標準)

MSW: Municipal solid waste (都市廢棄物)

RDF-1係指一般都市廢棄物。從燃料的觀點而言，因其組成差異極大，無法穩定燃燒，若要回收熱能，僅能藉由各式焚化系統直接燃燒，再利用廢熱鍋爐由



焚化廢氣中回收熱能，能源效率不彰。故一般都市廢棄物採焚化處理，主要目的並不是為了能源回收利用，而是為了都市廢棄物的妥善處理。

RDF-2 及RDF-3 係指一般廢棄物經進一步的破碎和分選等過程，將廢棄物中不可燃的部分予以分離回收，而將廢棄物中可燃的部分破碎成較均勻的大小。經如此程序所製成的廢棄物衍生燃料，可置於流體化床焚化爐(鍋爐)內燃燒，其燃燒時較RDF-1 穩定，能源回收的效率亦可較燃燒RDF-1 的焚化爐佳。

RDF-4 係廢棄物經由粉碎和研磨等過程製成粉體狀的燃料。因其粉狀之特性，可與燃煤混燒，直接應用於發電或蒸氣鍋爐，能源利用效率高，但由於其製造過程較為複雜，所需之能源也較高，故目前實際應用的情形並不普遍。

RDF-5 係將廢棄物經破碎、分選、乾燥、混合添加劑及成型等過程所製成的固型廢棄物衍生燃料。其主要特性為(1)大小均一，(2)熱值則依廢棄物來源不同而異，約為煤的三分之二(3,000~6,000 kcal/kg之間)，(3)其具有燃燒穩定、低污染和不產生臭味、體積縮小約三分之一，且(4)易於運輸及儲藏，在常溫之下並可儲存達6~12個月或更長時間而不會腐化。因此RDF-5十分便於利用，可直接應用於機械床式之鍋爐、流體化床鍋爐(粒料進料)及發電鍋爐等，作為主要燃料或與燃煤混燒。

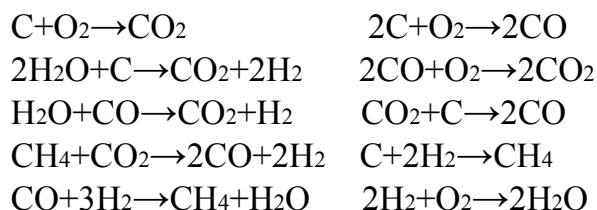
RDF-6 及RDF-7 係指由廢棄物衍生製成的液態及氣態燃料，可由特定廢棄物或固態衍生燃料經熱裂解等製造程序產生。若經適當的純化，熱值可有效提昇，增加利用的便利性。

隨著環保意識抬頭以及政策支持，資源回收作業逐漸受到重視，有關廢木材之回收再利用，不僅有助於舒緩溫室效應，更能促進資源之永續利用。根據行政院環保署、營建署及農委會等相關部會的資料分析顯示，國內目前至少有540萬噸可蒐集木質纖維廢棄料產生，成為生質能源的基礎來源，其主要包括農業的稻草、稻穀、花生穀、及蔗渣占44.4%，工業方面的營建木質廢料、加工的邊皮材下腳料及包裝材料合棧板佔40.08%，家庭方面的舊家具、行道樹及庭院修枝材等佔3.5%，目前多數為直接掩埋或焚化處理，進行回收再利用者之數量有限，若能有效全面再利用這些木質纖維廢料，將可以減少這些廢料直接掩埋或焚化而產生的溫室氣體，且若能將其轉換成生質能，應用於能源的供應，將可取代部分石化能源的應用(陳合進，2005)。利用廢木材碳氫化合物含量高的特性，將其轉製成RDF提供鍋爐使用業者如汽電共生廠進行發電除可增加新能源來源外，更減少難處理之固體廢棄物。而廢棄物處理處置原則，依其先後次序應是(1)源頭減量、(2)資源回收再利用、(3)燃燒焚化及(4)穩定化後掩埋處置。所以將ASR與廢木材轉製生質RDF可達到廢棄物減量與資源回收的雙重目的。



將一般都市或農工廢棄物產製錠狀或棒狀固體衍生燃料RDF的製造過程僅為物理程序，並不燃燒廢棄物，故不易產生有害空氣污染物，也較無廢水的問題，是除了掩埋與焚化之外的另一種垃圾處理方式，對於生態環保相當有助益。有關產出之RDF再利用部份，以日本為例，主要以區域性作為考量，分別於數個地點設置RDF廠處理垃圾後製成RDF產品，再集中送至工業鍋爐、水泥廠或RDF發電廠作為燃料使用。

植物生質能（包括鋸木、木柴、野草、松針樹葉、農作物稻稈、牛羊畜糞、食用菌渣）中的碳元素成份約為40%，其次為氫、氮、氧、鎂、矽、磷、鉀、鈣等元素。植物秸稈的有機成分以纖維素及半纖維素為主，碳元素成份為50%。這些生質能原料，在缺氧條件下加熱，使之發生複雜的熱化學反應的能量轉化過程，此過程實質是植質中的碳、氫、氧等元素的原子，在反應條件下按照化學鍵的成鍵原理，變成一氧化碳、甲烷、氫氣等，可燃性氣體分子。這樣植物生質能中的大部分能量就轉移到這些氣體中。基本反應包括：



上述生質能的氣化過程的實現是通過氣化反應裝置（即制氣爐）完成的。

制氣爐具有生質能原料造氣、燃氣淨化及自動分離的功能。當燃料投入爐膛內燃燒產生大量 CO 和 H₂ 時，燃氣自動導入分離系統執行脫焦油、脫煙塵及脫水蒸氣的淨化程式，從而產生優質燃氣，燃氣通過管道輸送到燃氣灶、點燃（亦可電子打火）使用。

汽化爐，亦稱生質能汽化爐、制氣爐、燃氣發生裝置等，在汽化爐當中，分直燃（半汽化）式和導氣（制氣）式汽化爐。其中導氣式汽化爐中又分上吸式、下吸式、流化床汽化爐。直燃式汽化爐是適用二次進風產生二氣化燃燒，而導氣式汽化爐是運用熱化學反應原理產生可燃氣體燃燒。

用生質能替代煤、天然氣和重油等化石燃燒來製備合成為甲醇、汽油或柴油等液體燃料而用於交通工具，這樣即可以滿足人類對液體燃料日益增長的需求，同時又可有效減輕由於大量使用化石燃料給環境帶來的污染。生質能燃料是新型環保能源，比使用天然氣節省一半燃料費用，卻能達到差不多的清潔環保效果。



純木屑做的生物質燃料一般熱值都在 4,000 kcal/kg 以上，竹屑做的熱值最高，在 4,600 kcal/kg 左右；稻桿類為原料做的生質能燃料一般熱值約在 3800 kcal/kg 左右。

3.8 農業廢棄物低碳效益

能源作物具有雙重角色，一為可和森林一樣於生長期間吸收溫室氣體，直接減少溫室氣體 (GHGs sink)，另一方面可於收成後替代石化能源的使用，間接減少溫室氣體 (GHGs mitigation)。能源作物在生長期間由於自身的光合作用需要二氧化碳以助其生長，因此能源作物能夠藉由其固碳的功能，將碳以某種形式儲存於所收成的產品，因此當燃燒能源作物用以發電使用時，所釋放出的二氧化碳將被正在成長中的能源作物所吸收，如此形成一個封閉的溫室氣體之循環。根據 Kline 等 (1998) 研究指出，以芒屬植物或相關的短期輪作之木質作物取代石化能源發電時，將減輕二氧化碳釋放於大氣中的量，因為當燃燒生質能時所排放出的二氧化碳可於能源作物種植期間藉由光合作用回收，大約可消除 95% 以上的二氧化碳放射，形成一個可再回收利用的體系。Ralph 和 Sims (2001) 的研究可知，當一百萬公頃農地用於種植短期作能源造林即能源作物(約 4 到 6 年為一期)收成後全部用於生產生質能取代煤礦時，則每年可減少 8 至 10 百萬公噸的溫室氣體放射，其中每公頃林地每年所能減少 8 至 10 公噸的溫室氣體皆是來自於短期作造林(能源作物)的收成。而能源作物不像石化能源為不可再生的耗竭性資源，會因使用而減少。草本的多年生植物和短期輪作木質作物，如經由適當的經營管理與肥料使用，給予適當的維護，其生命可長達 15 到 20 年，甚至可能更久，可永續地提供能源為可再生能源，而其收成的物質皆可用於發電。又由於大多數的能源作物皆為多年生植物，因此其收穫的情況是用砍伐的而非連根拔起，如此完全無損根的結構而其網狀的根系既深且廣佈，因此也具有可固定土壤中的碳之功能。總括來說，能源作物成長期間所吸收的二氧化碳僅略少於當其用於燃燒發電時所釋放出來的，因此種植能源作物對於減輕空氣中的二氧化碳有其實質上的效益(徐世勳，陳吉仲，2005)。



3.9 鍋爐燃燒效率

鍋爐是藉由燃燒的過程，穩定連續的燃燒將燃料中的化學能轉變為熱能，此熱能再將水蒸發變成高溫高壓的蒸汽，產生的蒸汽、熱水或熱煤油，提供作為各種製程上使用，如石化製程、紡織業製程加熱，或各種乾燥的熱量來源，另外，也可用在推動汽輪機 (Turbine) 等原動機來帶動壓縮機、泵甚至發電機等大型轉動設備，本研究利用小型鍋爐燃燒後所產生的熱，進行吸附重金屬後農業廢棄物的乾燥，以供作後續造粒使用。燃料由燃燒器燃燒將化學能轉變為熱能，熱能在爐膛內將熱傳給爐管，提升管內溫度產生蒸氣。由於各種設備單元分類方式往往複雜且繁多，就鍋爐系統而言，以燃料做為分類可分為燃油、燃氣及燃煤鍋爐，顧名思義燃油鍋爐的燃料為液態，以重油、鍋爐油、廢油、回收油等做為燃料，燃氣鍋爐的燃料為氣態，天然氣、丙烷等各種氣體燃料，燃煤鍋爐的燃料為固態，煤的種類可為煙煤、無煙煤、褐煤、泥煤等，燃燒方式可為塊煤燃燒或是粉煤燃燒，燃煤鍋爐發展至今從早期的將大塊煤直接燃燒進展到粉煤粉燃燒。

沈韋成 (2010)提到，燃燒就是燃料發生強烈之氧化作用，並產生大量的熱。燃燒的條件必須有燃料、助燃空氣及達到燃點，燃料的燃燒無論何種燃料必先揮發為氣體，而後始能繼續安定的燃燒。燃料與空氣作適當之混合後，只需要外界給予熱源，使氧化反應放出之熱大於逸散之熱，燃料與空氣之混合物即能保持連續安定之燃燒，此時所需之最低溫度稱為著火點，實際之著火點因周圍之環境、爐膛壓力，燃料與空氣之混合比等的不同而異。空氣與燃料的混合之比例稱為空燃比，空燃比的比例會影響燃燒情形的好壞，當空燃比比理論值大，稱為貧燃料燃燒，此時燃燒較完全，但過多的空氣會增加排氣熱損失造成鍋爐效率偏低；空燃比比理論小，稱為富燃料燃燒，此時不完全燃燒氣體 CO 會產生，燃料也無法完全燃燒，會造成污染物偏高，燃料使用率低的缺點。

燃料與空氣的混合比有其一定的範圍，此範圍內之混合物謂之可燃性混合物 (Inflammable Mixture)，實際的燃燒過程比理論更複雜，首先將空氣預熱至接近著火溫度以幫助燃燒，燃料與空氣雖依照適當的比例送入燃燒室，但由於煤炭的顆粒大小以及爐體內助燃空氣分配不均勻，都可能在燃燒室中混和不均勻，使得富燃料燃燒以及貧燃料燃燒同時發生，造成燃燒的不穩定。

熱再循環是將燃燒所產生的熱能 (或排放的高溫廢熱)，透過熱交換器或其他方式將部分的熱能回收再利用，可預熱反應物，對水加熱應用及作其他用途，最早是由 Weinberg (1974) 所提出不同形式之熱再循環燃燒技術。熱再循環原理在工業上早已行之有年，其熱再循環的形式隨著不同用途也有所變化。例如：工業界所用的燃燒爐或鍛造爐之類，利用熱交換器回收廢熱的方式，預熱進入的空氣，



增加鍋爐的燃燒效率，且得到良好的效果。

鍋爐效率計算方法可用熱力學第一定律計算，也就是出入熱法及熱損失法，目前大部分國家的計算方式，像台灣的 CNS2141、日本的 JIS B8222、美國的 ASME PTC 4.1 均採用出入熱法或熱損失法計算鍋爐效率，出入熱法也就是直接量測蒸汽吸收熱及輸入熱量；熱損失法主要是量測各項熱損寫出熱平衡方程式。

Abdullah A.M.與 Ismail A.L.於 2001 年研究爐壁上絕緣層厚度與鍋爐熱損之關係，利用數值方法分析不同鍋爐運轉時間之最佳絕緣層厚度，運轉一年之鍋爐最佳絕緣層厚度為 3 公分；運轉五年之鍋爐最佳絕緣層厚度為 7 公分；運轉十年之鍋爐最佳絕緣層厚度為 10 公分，絕緣層厚度影響鍋爐熱輻射損失，也影響燃料使用率及溫室氣體排放量，平時絕熱設備的保美是很重要的，不僅可省燃料成本，還可提升鍋爐效率降低溫室氣體排放。

Saidur R.等人於 2010 年研究對工業鍋爐的能源及可用性分析，其中提到熱交換器與燃燒室是能量損失最主要的地方，減少排氣熱損失式有效增加鍋爐效率的方法，而利用熱力學第一定律計算鍋爐效率會比熱力學第二定律計算鍋爐效率高，熱力學第一定律效率為 80.8%時，熱力學第二定律效率僅有 25%。另外文中也提到使用變頻風扇可以增加能源使用率，降低風扇平均運轉速度 10%，可達 22%的節能潛能；降低風扇平均運轉速度 60%，可達 89%節能潛能。



四、研究方法與過程

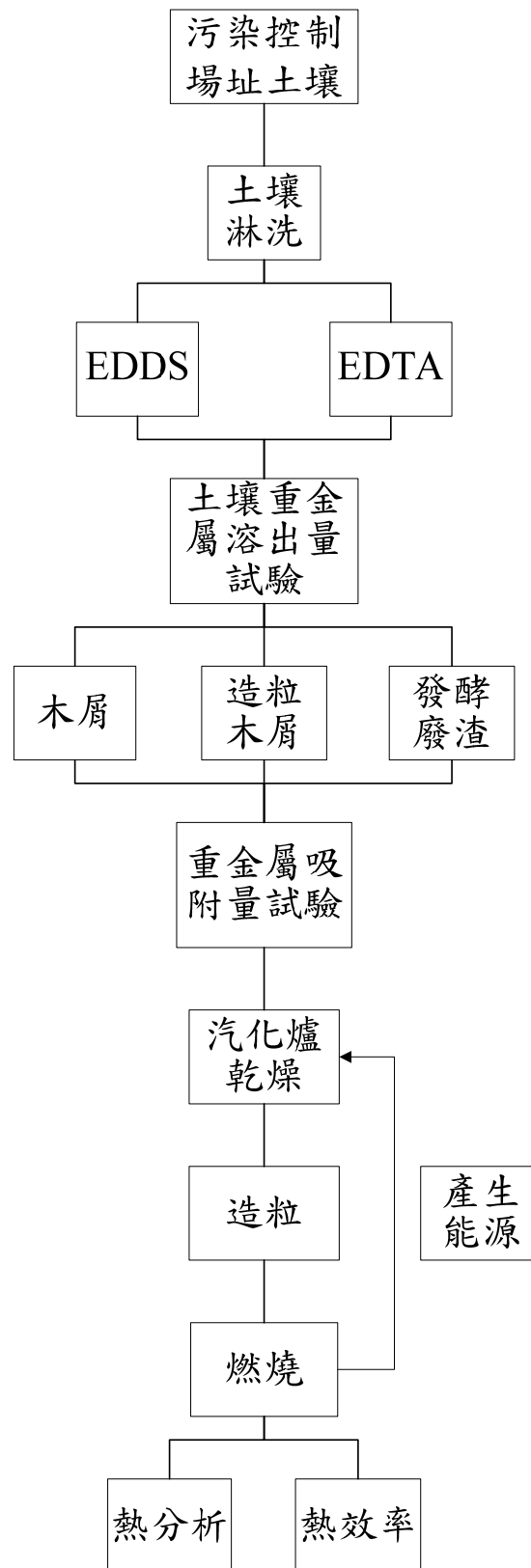


圖3 研究架構圖

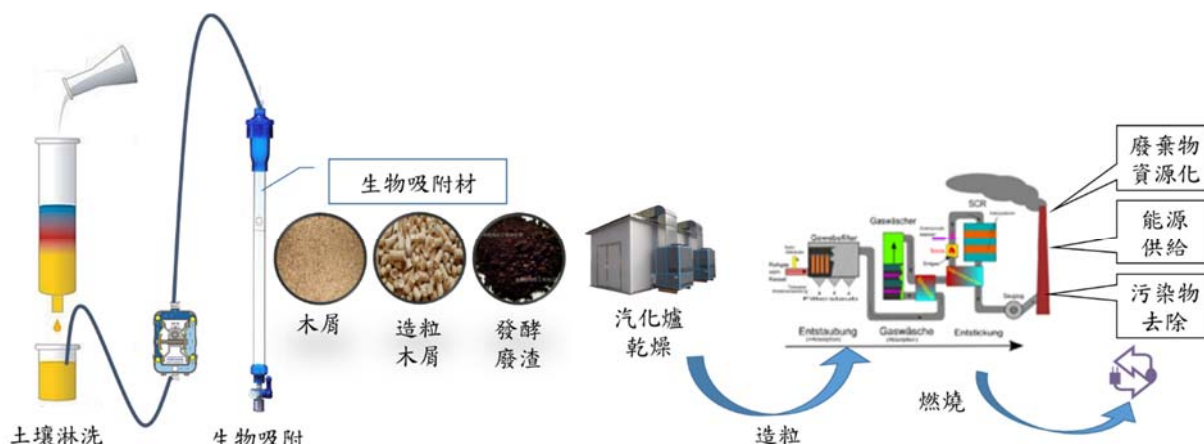


圖4 研究流程圖

4.1 土壤採樣

實驗所使用的土壤來源為現地採集重金屬污染土壤，依 103 年度土壤及地下水污染整治年報中揭露，103 年度新增列管之農地控制場址計有 1,827 處，分別為桃園縣 1,499 處、彰化縣 300 處、臺中市 10 處。重金屬污染物質以場址區分主要為銅、鎘及鉻。這些土壤均先經過 2mm 之篩將大顆粒物質去除石礫、植物殘體及雜質，並於自然環境下風乾後存放於普利桶中備用。

4.2 以螯合劑淋洗進行萃取土壤重金屬

一、螯合劑選擇

(1) EDTA：

過去的研究顯示，EDTA 能在很大的 pH 範圍內與大部分金屬（特別是過渡金屬）形成穩定的複合物，不僅能解吸被土壤吸附的金屬，也能溶解不溶性的金屬化合物，現已證明 EDTA 是最有效的螯合提取劑，但是 pH、電解質、土壤/提取液的比、土壤中金屬結合形態、土壤性質影響 EDTA 清除土壤重金屬的效果。儘管 EDTA 是一種很強的金屬螯合劑，能有效地清除污染土壤中重金屬，但 EDTA 價格昂貴，對 EDTA 的回收還存在許多未解決的技術問題。

過去 EDTA 相關研究，Ellis (1986) 使用 0.1 M EDTA 連續萃取對重金屬鉛及鎘的去除效率可達 100%，而銅最佳去除效率可達 73%，鉻則為 52%，鎳為 23%，Irene 等人(1997)自行添加鋅、鉛與銅污染的土壤，並以 0.01 M、0.05 M、0.1 M EDTA 萃取，結果顯示 EDTA 對碳酸鹽態、鐵錳氧化態與有機鍵結之金屬皆可萃取出，其萃取率可達到 90% 以上，但對碳酸鹽態的鉛萃取率只有



50%，許益源 (1998)在台南縣二仁溪附近的土壤以 0.01 MEDTA 來萃取鉛、銅及鋅的污染土壤，結果顯示土水比為 1:10 萃取 7 天其鉛、銅及鋅的去除率分別為 100%、100%及 86%。顯示 EDTA 具有良好的萃取效果，本研究擬以 EDTA 萃取做為對照組，比較不同螯合劑之萃取效果。

(2) EDDS：

EDDS 是 EDTA 的同分異構體，由於其在環境中易被降解，殘留時間短，近幾年，有關 EDDS 相關的土壤修復研究中也相當熱門，與 EDTA 相比，EDDS 具有更好的修復銅污染土壤的潛力(Leu et al., 2005)。Hauser 等人(2005)的研究也表明，金屬與螯合劑的比例對 EDDS 對金屬的提取效率有很大影響。而在螯合劑誘導植物修復中螯合劑濃度以及金屬與螯合劑的比例對活化效率也有很大影響，但在何種用量或比例條件下活化效果最好各文獻報導並不一致，主要受制於具體應用條件。Grčman 等人 (2003)在比較 EDTA 和 EDDS 對大白菜(*Brassica rapa* L.) 吸收 Pb、Zn、Cd 的影響時發現，處理效果最好的是 10 mmol·kg⁻¹ 的 EDTA 和 10 mmol·kg⁻¹ 的 EDDS，Pb 在葉中的濃度與對照相比分別增加了 94 和 102 倍。屬同分異構體的 EDTA 和 EDDS，當配位體過量時，EDTA 的絡合能力要大於 EDDS，而當過量的配位體減少時，EDDS 對 Cu 的結合能力要大於 EDTA。

二、重金屬污染土壤中重金屬脫附

單一螯合劑淋洗液對重金屬污染土壤實驗，稱取污染土壤 10g，置於 500 mL 的樣品瓶中，加入 100 mL 的淋液液，淋洗液的濃度分別為 EDTA 或 EDDS 0.03 M~0.15 M 之間，加入淋洗液後於 25°C 環境下指盪 6 小時，靜置 10 分鐘，取 50 mL 的上清液，置於離心管中，以 5000rpm 離心 6 分鐘，過 0.45 um 的膜，之後以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP) 測其液體中重金屬的含量。

稱取污染土壤樣品約 3g，置於 500mL 的樣品瓶中，加入不同濃度(如 100mg/L~40000mg/L 間)的螯合劑溶液 100mL，將樣品瓶置於指盪器內以 150 rmp 之轉速指盪 24 小時，再來將每一個樣品中之所有物質（含水及土壤）全部以 Whatman No.42 濾紙過濾。濾後之澄清液再以火焰式原子吸收光譜儀分析之，如此分析所得之值為脫附後溶液中重金屬之濃度，過 0.45 um 的膜，之後以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP) 測其液體中重金屬的含量。

另秤取 180g 經初步處理之重金屬污染土壤，裝填於玻璃管柱內，進度方



式由上而下重力淋洗，土壤高約 60 cm，底部以玻璃棉襯底，避免土樣流失，滲出液以 PE 瓶收集，實驗所用淋洗液為 EDTA、EDDS，其中 EDTA 及 EDDS 其淋洗液濃度分別為 18.6、37.2 及 74.4 g/L，調整 pH 值至 7，EDDS 其淋洗液濃度分別為 11.7、23.4 及 46.8 g/L，調整 pH 值至 7。

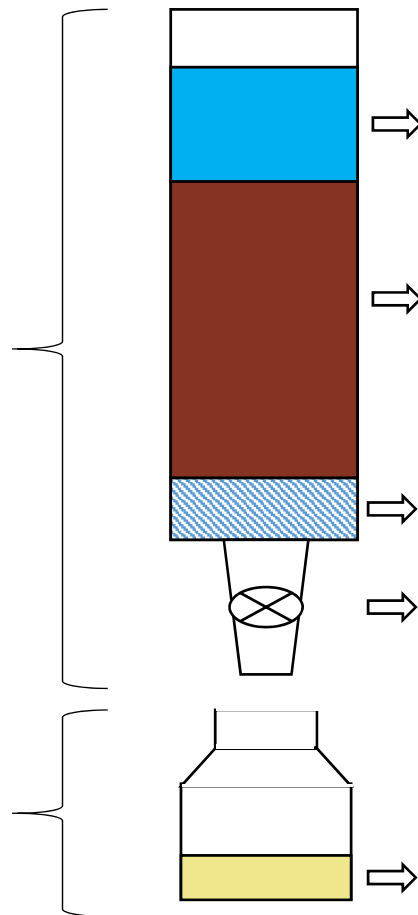


圖 5 管柱淋洗示意圖

4.3 以生物吸附材吸附重金屬離子

農林廢棄物的源來廣泛，品種繁多，本研究使用生物吸附的農林廢棄物主要以木屑、造粒木屑及發酵廢渣為主，農林廢棄物主要由纖維素、半纖維素及木質性等組成，構成元素有 C、H、O、N、S 等，農林廢棄物吸附材吸附重金屬離子時，主要是活性官能基團起作用，其中 N、O 等元素可以與重金屬形成配位鍵。



依 105 年行政院主計總處所公布的「綠色國民所得帳編製報告(環境與經濟帳)」所顯示，104 年木竹製品業所產生的廢棄物達 85,389 公噸，而未妥善處理量為 12,728 公噸，顯示在國內可獲得大量相關廢棄物，若能用以生物吸附材吸附重金屬離子，而因木屑本身所含的熱值亦可燃燒，供給生產能源所需，將可使廢棄物資源化。而經造粒後的木屑，因其經過壓縮，故可在管柱內填充較多的生物吸附材，並增加其表面積，將可吸附更多的重金屬離子，而吸收後的造粒木屑，亦可再經過燃燒，供給生產能源所需。為了生產生質酒精，將產生大量的木質纖維廢棄物，其中亦包含發酵後的菌絲體，若拿來做為重金屬吸附材，並製備成顆粒狀，使之具有一定機械強度的吸附材，並研究其吸附動力學，為開發發酵廢渣在處理重金屬離子中的應用可提供相關的數據基礎，並可以廢棄物再利用成為資源化。

4.4 生物吸附材動力學模型

對於吸附時間對吸附效率的影響，一般平衡時間採用平衡吸附時間的 2 倍，不同重金屬離子的吸附平衡時間也不同，考慮到固液體系統各因素對吸附的影響，接著的實驗中吸附時間為 6 小時，以保證反應達到平衡。

生物吸附材對重金屬的吸附可用如下動力學模型描述：

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

式中，k: 吸附平衡常數 (g/mg · min)； q_e : 金屬離子的平衡吸附量 (mg/g)； q_t 金屬離子在時間 t 時的吸附量 (mg/g)。

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt$$

對上述 2 式進行積分，整理可得：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + c$$

式中， $c = \frac{1}{kq_e^2}$

用 t/q_t 對 t 作圖可得直線方程式，其截距為 $1/kq_e^2$ ，斜率為 $1/q_e$ ，可以確定常數 q_e 和 c，從而可以確定吸附常數 k。如圖所示，試驗數據與模型方程式的一致性很好。

對於吸附劑用量對吸附效率的影響，使用在常溫常壓下，分別取濃度為 20 mg/L 的溶液 100 mL 於 250 mL 的錐形瓶中，銅重金屬離子的溶液各 9 份，分別加入生物吸附材 0.5g, 1.0g, 1.5g, 2.0g, 2.5g, 3.0g, 3.5g, 4.0g, 4.5g 混合，再用 0.1 mol 的 HCl 或 NaOH 將溶液的 pH 調至 5.5~6.0 之間，放置於震盪器中，轉



速 120rpm 震盪 6 小時，再用定量濾紙過濾後用火焰式原子吸收光譜儀測定溶液中殘餘重金屬污度，有些樣品需要稀釋後再測定

基於農林廢棄物的生物吸附法也存在一些不足，例如吸附量易受環境因素的影響，且反應後的生物吸附劑容易造成二次污染。化學改性過程中，某些改性劑（如環氧氯丙烷）易引起環境污染和安全風險，這同樣是生物吸附法應當避免的問題。在今後的研究中，應尋找再生性好的吸附劑和高效經濟環保的改性劑及開發較易的改性技術，並深入研究吸附機理，以提高農林廢棄物的吸附能力。實際應用中，必須找出最適吸附條件，開發出適合的吸附設備，以便生物吸附能大規模應用到實際廢棄物處理中。此外，生物吸附法應結合其他方法一起使用，例如在重金屬濃度較高時先使用化學沉澱法，當濃度降低時再用生物吸附法去除，充分發揮生物吸附法在廢棄物處理中的優勢。

4.5 生物吸收材固態生質造粒燃料製造

利用吸收重金屬後的木質廢棄材，將可依據使用單位之需求進行熱值調整，降低使用單位轉換燃料時程與成本。其製造方法為將骨材及固化劑 (PC 塑膠材料) 等成分，依所設定高熱值範圍，以一定比例進行摻配，經混和/揉練、加熱熔融、塑型及冷卻等造粒成型過程，將生物吸收材轉製成為高熱值固態燃料，可直接作為各式鍋爐或燃燒系統之主要燃料。

RDF-5 主要設備原件為原料儲存單元、進料單元、加熱混合單元、造粒單元四部分。製造之操作程序可分為進料、物料預熱、加熱攪拌、造粒包裝，其操作如下：

- (1) 進料：原料為生物吸收材、生質纖維廢棄物，木屑預先備料及秤料，經由升斗機進入加熱攪拌貯存槽，非有害油泥與經加熱混練之塑形劑利用輸送機進入之。
- (2) 加料攪拌：加熱攪拌貯存槽溫度控制在 250 °C~300°C，約 30 分鐘後，均勻攪拌。
- (3) 造粒包裝利用造粒包裝機將均勻攪拌之生物吸收材及生質骨材製成棒狀顆粒，粒徑為 7 mm，並以太空包盛裝。
- (4) RDF-5 成品分析：

針對不同比例與原料摻配之 RDF-5 成品進行基本分析，分析項目如下：



- (a) 元素分析：包含碳、氫、氧、氮、硫等，以燃燒管法(NIEA R404.21C) 進行分析
- (b) 熱值分析：燃燒彈熱卡計法(NIEA R214.01C)
- (c) 含水率
- (d) 灰份
- (5) 殘留灰份分析：
 - (a) 無機鹽類分析：離子層析法(NIEA W415.52B)
 - (b) 重金屬分析：酸消化法(NIEA R306.13C) 輔以應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP）分析。

4.6 造粒燃燒反應

4.6.1 鍋爐燃燒效率分析

鍋爐效率利用熱損失法進行計算，量測基本條件有：固體燃料做元素分析、大氣溫度、濕度。輸入熱量：燃料低位發熱值、燃料顯熱、空氣顯熱噴入爐內蒸汽或溫水熱焓、其他輸入熱量等。總熱損包含：煙道廢氣之顯熱損失、噴入爐內之蒸汽之熱損失、不完全燃燒氣體之損失(CO)、燃料未完全燃燒之熱損失、輻射熱損及其他熱損等。

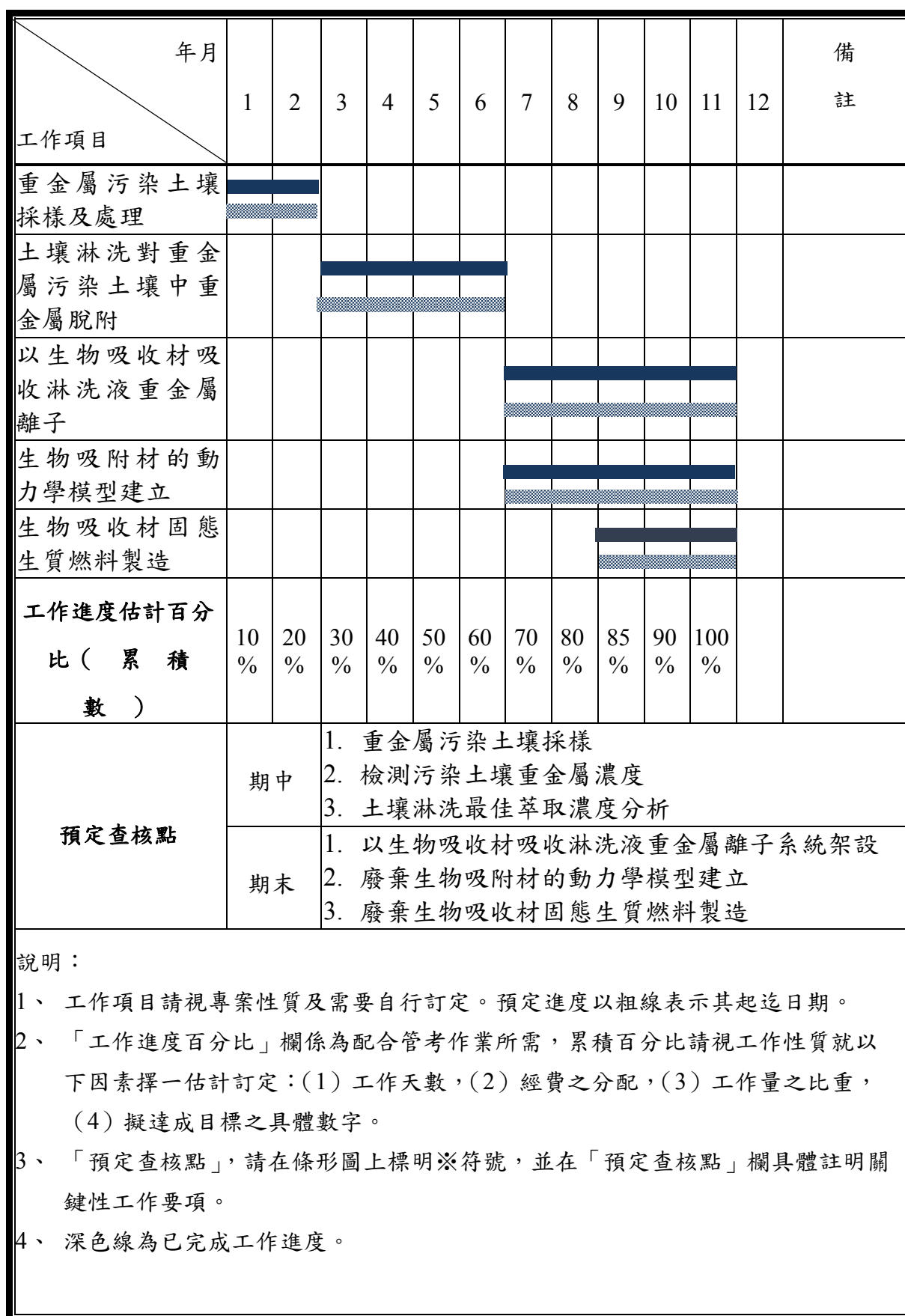
鍋爐的熱損失主要可以從以下幾個層面來探討：煙道氣排氣熱損、爐內噴入蒸汽熱損、不完全燃燒熱損、燃灰熱損、爐體輻射及對流熱損等。最主要熱損是煙道氣排氣熱損，約占總能量的百分之十到三十，因此煙道氣排氣溫度的監控及改善是提升鍋爐效率的最關鍵因素，降低過剩空氣量，鍋爐傳熱面常保持清潔，使熱傳率良好，讓鍋爐水容易吸收煙道氣熱，減低煙道氣排氣之熱損，可有效提升鍋爐效率。

4.6.2 鍋爐試燒

將所生產之木質燃料之造粒成品進行鍋爐試燒，並分析煙道氣內 SO_x、NO_x、CO₂ 及粒狀污染物，燃燒試驗進行後，約半小時待燃燒穩定後，進行煙道氣濃度，所產生的熱透過熱交換器，燃燒結束後測試含水率下降的情形，因為手動供料，故保持在 600 °C 的燃燒溫度，直至造粒燃料燒完。



4.7 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）





五、結果與討論

5.1 檢測污染土壤重金屬濃度與土壤基本性質分析

供試土壤進行土壤 pH、有機碳含量、陽離子交換容量 (cation exchange capacity, 簡稱 CEC)、電導度 (electrical conductivity, 簡稱 EC) 及質地分析, 各項目之分析結果如下表 12 所示, 由於土壤物理化學性質會影響重金屬在土壤中之行為, 因此基本性質分析將有助於探討重金屬脫附性。由表結果可以得知, 在土壤酸鹼度方面, 供試土壤屬於微酸性土壤 (pH 6.10)。在有機碳方面含量為 24.8 g/kg, 在質地分析方面, 屬於粉質黏壤土, 粒徑分佈主要為粉粒 (50.7%), 其次為黏粒 (30.7%)。在電導度 (EC) 方面, 小於 0.85 mS/cm, 故不會影響植物生長。在陽離子交換容量 (CEC) 方面, 其易受有機碳含量及土壤質地影響, 為 18.1 meq/100g。

表 12 供試土壤之基本性質分析結果

樣區	pH	有機碳含量 (g/kg)	陽離子交換容量 (meq/100g)	電導度 (mS/cm)	粒徑分析 (%)			質地
					砂粒	粉粒	黏粒	
桃園重金屬土壤	6.10	24.8	18.1	0.267	18.6	50.7	30.7	粉質黏壤土

供試土壤之重金屬以王水為消化液進行消化, 並以火焰式原子吸收光譜儀進行分析, 分析結果如表 13 所示。由表中結果顯示, 桃園污染土壤之重金屬以銅之含量高過農地土壤污染管制標準, 濃度值分別為銅 854.0±49.5 mg/kg, 而鉻及鎘則低於標準之下, 濃度值分別為 76.8 mg/kg 與 0.4 mg/kg。本次研究以此土樣作為試樣土壤, 以探討不同之淋洗液對於試樣土壤的最佳清除重金屬的條件, 並主要以銅與這兩種重金屬作為主要之探討。



表 13 供試土壤重金屬濃度分析結果

樣區	銅(Cu)	鉻(Cr)	鎘(Cd)
	土壤污染管制標準(農地標準) (mg/kg)		
	400 (200)	250	20 (5)
	土壤污染監測標準(農地標準) (mg/kg)		
	220 (120)	175	10 (2.5)
桃園重金屬土壤	854.0±49.5	76.8±10.0	0.4±0.1

另針對重金屬鉻的部分，以六價鉻鹼性消化檢測方法—比色法 (NIEA T303.11C)，結果為 23.9 ± 1.24 mg/kg，三價鉻為全量減去六價鉻的含量，由結果發現三價鉻的含量較高，前人文獻提到 (Alloway, 1990)，在鉻污染土壤中，鉻主要以殘留態形式存在，在廢水處理中，鉻多以六價存在；在土壤環境下，六價鉻易被還原為三價鉻，因此大部分土壤中的鉻有效性低。鉻通常以較為難溶之氧化物與氫氧化物存在於土壤中。

5.2 土壤淋洗液對重金屬污染土壤中重金屬脫附分析

單一整合劑淋洗液對重金屬污染土壤實驗，稱取污染土壤 2g，置於 50 mL 的塑膠離心管中，加入 30 mL 的淋液液，設定其固液比為 1/15 g/mL，淋洗液的濃度分別為 EDTA 或 EDDS 0.005 M~ 0.1 M 之間，其 pH 值分別為 pH 4, pH 6, pH 8，加入淋洗液後於 25°C 環境下指盪 24 小時，其轉速為 150rpm，靜置 10 分鐘，取得之上清液，置於離心管中，以 4000 rpm 離心 20 分鐘，過 0.45 um 的膜，如圖 6，之後以原子吸收光譜儀 (AAS) 測其液體中重金屬銅及鉻之含量，圖 7。

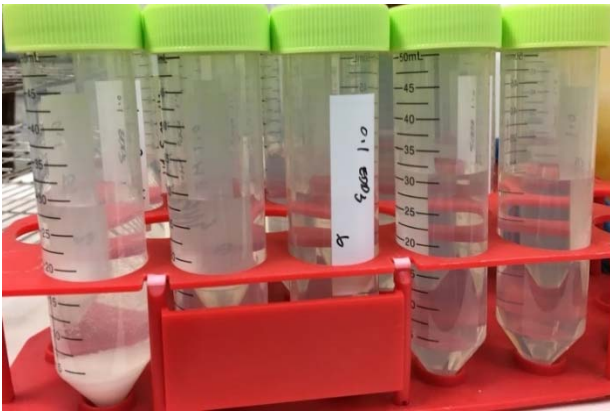


圖 6 單一整合劑淋洗液對重金屬污染土壤實驗方法

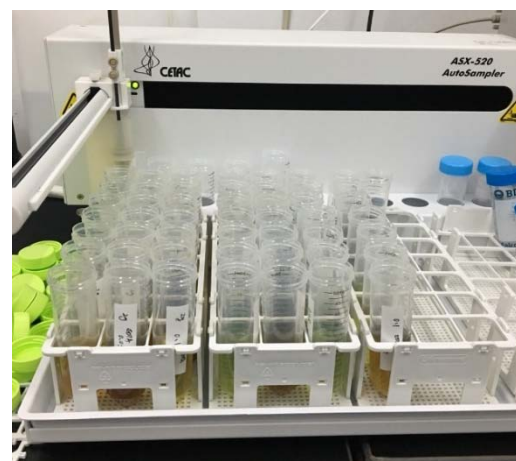


圖 7 火焰式原子吸收光譜儀

在圖 8 中可看出來，EDTA 對於土中重金屬銅式具有清除之效果，在濃度 0.005 M 時可獲得最大之清除率，分別為 60.7%、56.8% 及 59.3% (依據 pH 4 至 6)。此外，隨著 pH 值的上升，清除之效果也會慢慢的降低，其主要原因，為土中之重金屬銅可能轉化成氫氧化銅之型態，進而產生沉澱的現象，最終使得清除率略為下降。

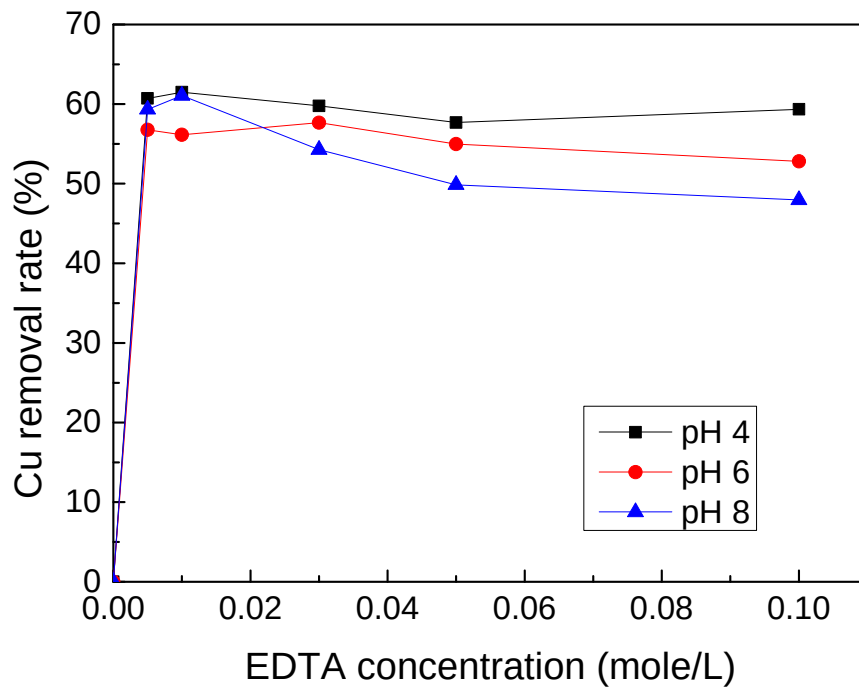


圖 8 不同濃度 EDTA 對土壤中重金屬 Cu 的去除率

下圖 9 中，為淋洗液 EDDS 對於試樣土中重金屬銅之淋洗結果，在濃度 0.05 M 時可獲得最大之清除效果，分別為 56.7%、52.8% 及 52.0% (依據 pH 4 至 6)。此外，在 0.1M 時，銅之清除率會隨著 pH 值上升而下降。

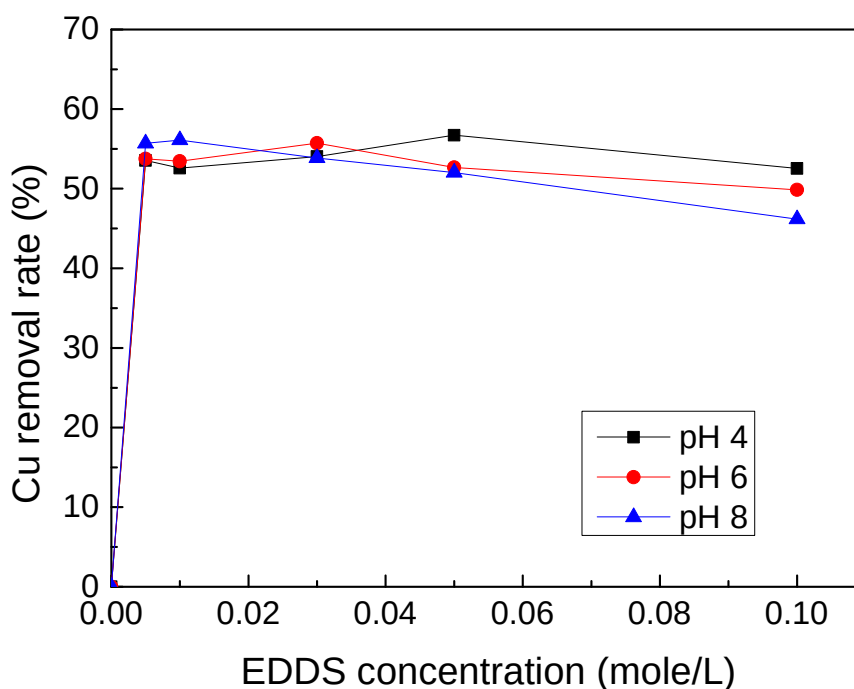


圖 9 不同濃度 EDDS 對土壤中重金屬 Cu 的去除率

圖 10 中，為淋洗液 EDTA 對於試樣土中重金屬鉻之淋洗結果，由圖可看出，隨著 EDTA 淋洗液濃度增加其清除效果也隨著增加，在濃度 0.1 M 時有最大之清除率，分別為 27.6%、23.7% 及 17.8% (依據 pH 4 至 6)。

在一般情況下，pH 降低時，溶液中重金屬的溶解度增加，pH 上升時以氫氧化物沉澱析出；而低 pH 值時，土壤吸附重金屬的效果較差，重金屬離子易為植物攝取，也易於遷移，而當高 pH 時土壤吸附重金屬的能力增加，重金屬則不易遷移 (陳立軒等人，2006)。

酸萃取常用之酸萃取液有鹽酸、硫酸等，其已被證實可低效地用於復育土壤金屬之污染，此整治方式之原理為利用添加酸液，使金屬污染物 (例如 $\text{Cu}(\text{OH})_2$) 於低 pH 時，以離子 (Cu^{2+} 或錯合物等) 型態溶出。pH 值扮演很重要之角色，在低 pH 之條件下， H^+ 可與土壤表面位址反應 (矽酸鹽礦物層或表面官能基，例如 Al-OH 、 COOH 等)，以提高金屬陽離子脫附力，因此綜觀酸萃取之機制主要包含：金屬陽離子利用離子交換脫附；溶解金屬化合物；當存在金屬污染物時，可溶解成含金屬之礦物 (例如 Fe-Mn 之氧化物)。酸萃取應用於高 pH 緩衝能力之土壤 (例如含碳酸鈣之土壤) 介質，處理效率不佳，其原因為當土壤中存在碳酸鈣會使土壤偏鹼性，酸萃取液加入土壤中，碳酸根之存在將造成 pH 不易降低，而無法將金屬溶出 (鄭昀燕，2011)。

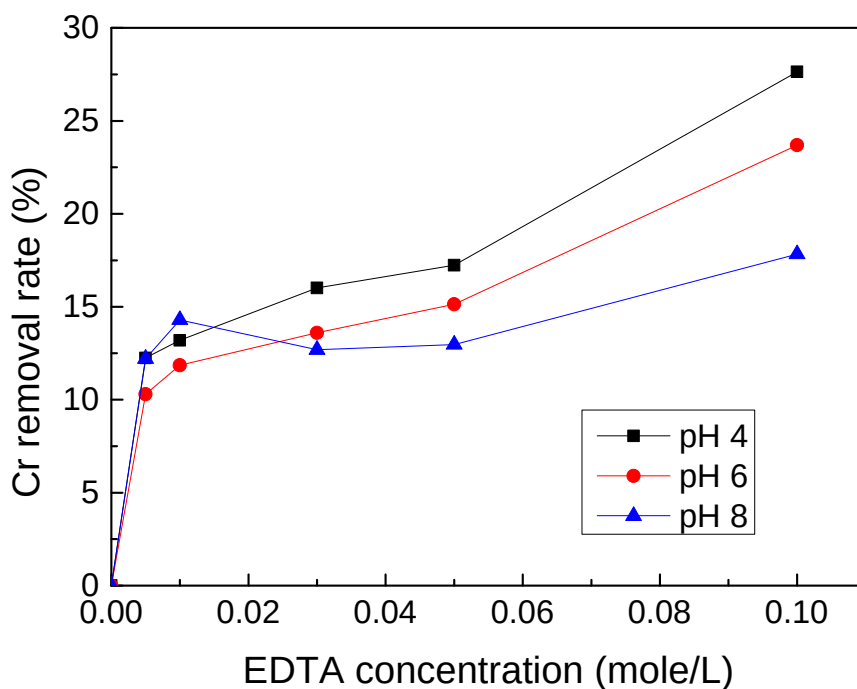


圖 10 不同濃度 EDTA 對土壤中重金屬 Cr 的去除率

圖 11 中，為淋洗液 EDDS 對於試樣土中重金屬鉻之淋洗結果，由圖可看出，隨著 EDDS 淋洗液濃度增加其清除效果也隨著增加，在濃度 0.1 M 時有最大之清除率，分別為 17.1%、15.7% 及 18.9% (依據 pH 4 至 6)。

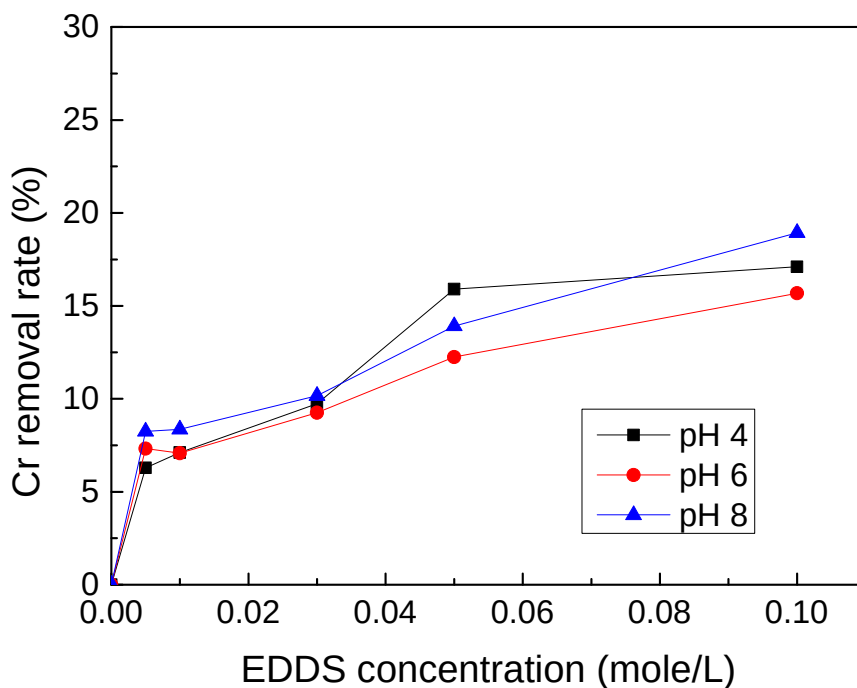


圖 11 不同濃度 EDDS 對土壤中重金屬 Cr 的去除率



為了探討時間與淋洗效果間的關係，稱取污染土壤樣品約 2g，置於 50mL 的塑膠離心管中，加入 pH=6 且 0.1M 之不同的螯合劑溶液 30mL，將樣品瓶置於指盪器內以 150 rpm 之轉速指盪 24 小時，並每 2 小時取一次，經 4000 rpm 離心 20 min 後，再來將每一個樣品中之所有物質（含水及土壤）全部以 Whatman No.42 濾紙過濾。濾後之澄清液再以火焰式原子吸收光譜儀分析之。如此分析所得之值為脫附後溶液中重金屬之濃度，過 0.45 μm 的膜，之後以感應耦合電漿原子發射光譜儀（ICP）測其液體中重金屬的含量。

圖 12，為探討時間與淋洗出試樣土中重金屬銅之關係圖，此次之淋洗液為 pH 6 與濃度在 0.1 M 時做為實驗條件，在此圖可看出淋洗液 EDTA 與 EDDS 皆可在 2 h 後便可分別清除 48.0 及 45.8% 試樣中重金屬銅，並隨著時間增加有緩慢上升之趨勢。

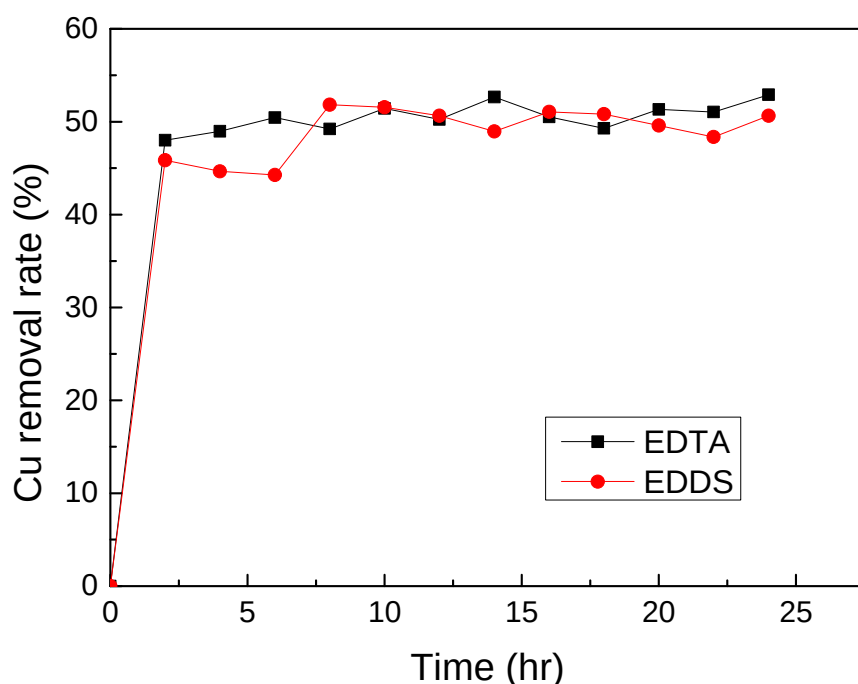


圖 12 探討時間與淋洗出試樣土中重金屬銅之關係圖

圖 13，為探討時間與淋洗出試樣土中重金屬銅之關係圖，此次之淋洗液為 pH 6 與濃度在 0.1 M 時做為實驗條件，在此圖可看出淋洗液 EDTA 與 EDDS 會隨著時間增加對於試樣土中重金屬鉻之清除率，並在 22 h 時達到最高之清除效果，分別為 15.1 與 13.0%。

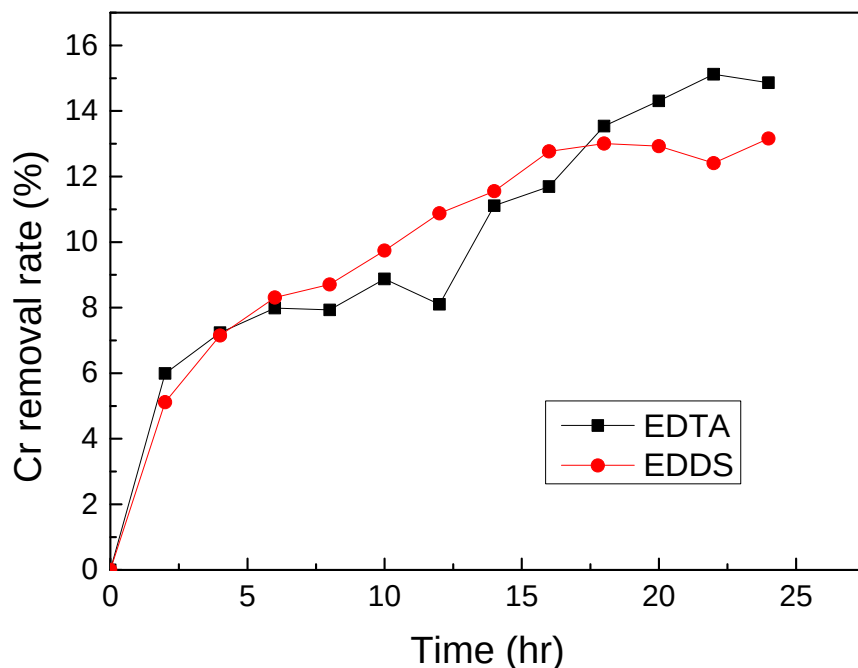


圖 13 探討時間與淋洗出試樣土中重金屬鉻之關係圖

5.3 廢棄生物吸附材的動力學

影響吸附效率的因素很多，吸附材本身的化學組成性質也是影響吸附效率的一個重要因素，測得木屑、造粒木屑及發酵廢渣的化學性質成分分析如下表 14 所示，從結果可以看出木屑及造粒木屑的 pH 比較接近中性，發酵廢渣的 pH 值則較低。木屑及造粒木屑生物吸附材的纖維素含量較高，而發酵廢渣則因經過生質酒精發酵後，故纖維素含量較低，纖維素在吸附過程中將起主要作用。

表 14 吸附劑的化學組成分析

	pH	醇苯抽出物 (%)	灰分 (%)	木質素 (%)	全纖維素 (%)	α -纖維素 (%)
木屑	6.59	6.15±0.31	3.33±1.17	26.86±0.96	65.1±1.17	46.49±1.15
造粒木屑	6.43	1.01±0.46	3.23±0.44	24.94±0.49	70.53±1.29	49.79±0.35
發酵廢渣	5.82	19.34±3.44	22.43±2.96	34.57±2.53	14.90±0.84	5.43±0.73



5.3.1 吸附時間對吸附效率的影響

為避免金屬間的互相干擾，以市售銅及鉻的標準液進行動力學建立，以了解吸附時間對吸附效率的影響，及吸附材用量對吸附效率的影響，研究以 20 mg/L 作為重金屬離子的初始濃度，分別 100 mL 於 250 的錐形瓶中，各加入 2g 的生物吸附材，用 0.1 M 的 HCl 或 NaOH 將溶液的 pH 調至 6.0 左右，在室溫放置於振盪器中，轉速 120rpm，取樣時間分別為 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 60, 180 分鐘，用定量濾紙過濾後以火焰式原子吸收光譜儀測定溶液中殘餘重金屬濃度，有些樣品需要稀釋後再測定，吸附隨吸附時間的變化如下表 15 所示。

表 15 三種生物吸附材吸附時間對吸附效率的影響

時間(min) 樣品	1	3	5	7	10	15	30	60	180
木屑	27.16	41.73	50.30	62.93	74.67	85.92	87.37	85.25	86.54
造粒木屑	26.14	39.88	46.77	61.67	71.38	79.17	82.67	81.62	85.51
發酵廢渣	30.58	42.40	49.51	66.32	75.30	84.59	91.04	86.63	89.81

通常生物材料吸附重金屬離子分為 2 個階段：第一個階段為快速吸附階段，通常在幾十分鐘內即達到最終吸附量的 70% 左右。但是對於一些纖維素類的吸附材來說，則需要更長的時間；第二個階段為慢速吸附階段，在這一階段常常需要幾個小時才能達到最終吸附量。前者是一種快速的表面吸附；後者是重金屬離子向細胞內轉移，受胞內代謝、細胞擴散過程的控制。

儘管有很多實驗對固-液相間的吸附反應進行了研究，但由於其吸附機制非常的複雜，至今沒有具體的描述，總的來說，此過程一般包括：表面吸附、離子交換、化學吸附、電子轉移、錯合作用等。

下圖 14 是吸附時間對吸附效率的影響，由圖可見，超過 70% 的金屬離子在實驗開始前 10 分鐘內被吸附，在反應開始的第 1 分鐘內金屬離子主要是被吸附至吸附材表面，吸附速度極快。1 分鐘後，金屬離子主要是擴散至吸附劑內部被吸附，吸附速度下降。在反應進行到 20 分鐘時，吸附基本已達到平衡，在此後的 3 個小時內，吸附效率變化不大，說明用生物吸附材吸附重金屬離子，在短時間內就可以達到吸附平衡，並隨著時間的增加能保持較高的吸附效率，幾乎沒有出現解析現象，說明生物吸附材對金屬離子的吸附力強，一旦吸附就不容易脫附。

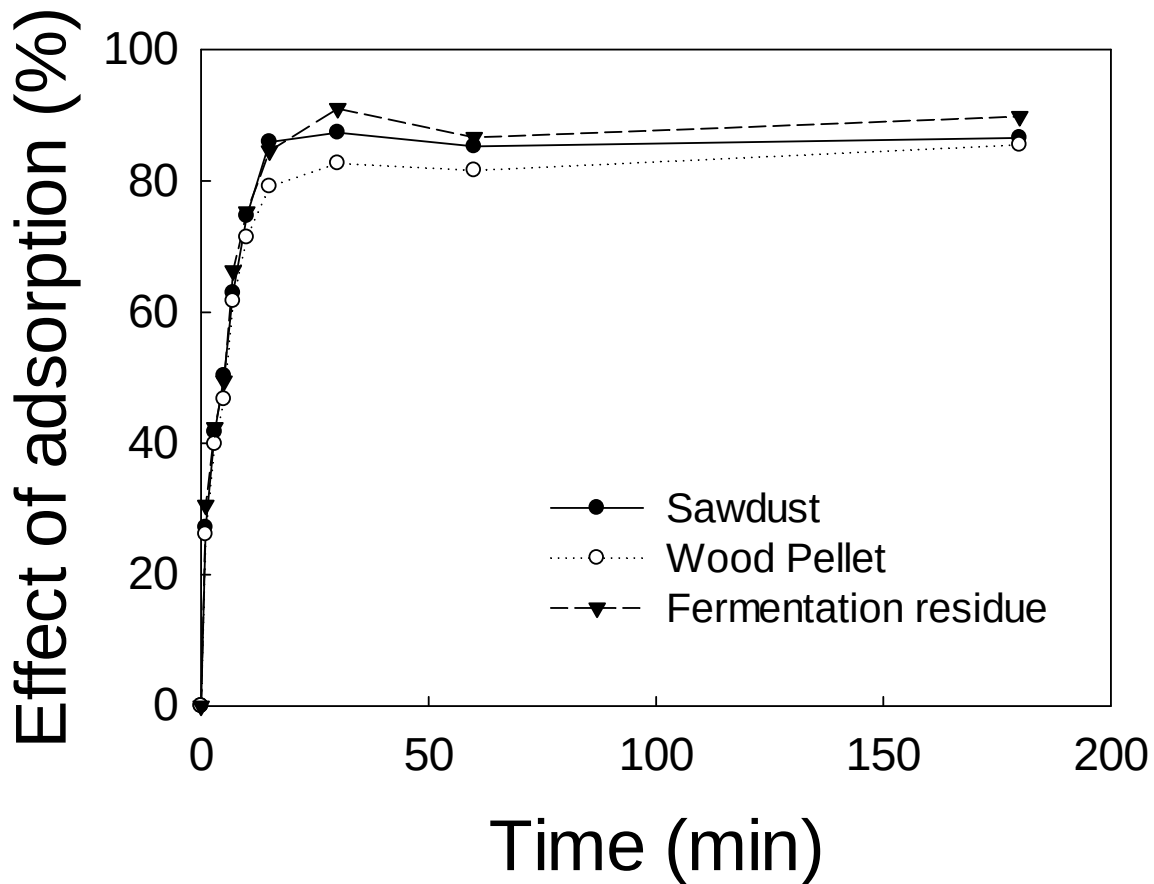


圖 14 吸附時間對吸附效率的影響

一般平衡時間採用平衡吸附時間的 2 倍，不同重金屬離子的吸附平衡時間也不同，考慮到固液體系統各因素對吸附的影響，接著的實驗中吸附時間為 6 小時，以保證反應達到平衡。

生物吸附材對 Cu^{2+} 的吸附可用如下動力學模型描述：

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

式中， k : 吸附平衡常數 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$)； q_e : 金屬離子的平衡吸附量 (mg/g)； q_t 金屬離子在時間 t 時的吸附量 (mg/g)。

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt$$

對上述 2 式進行積分，整理可得：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + c$$



式中， $c = \frac{1}{kq_e^2}$

用 t/q_t 對 t 作圖可得直線方程式，其截距為 $1/kq_e^2$ ，斜率為 $1/q_e$ ，可以確定常數 q_e 和 c ，從而可以確定吸附常數 k 。如圖 15-17 所示，試驗數據與模型方程式的一致性很好。

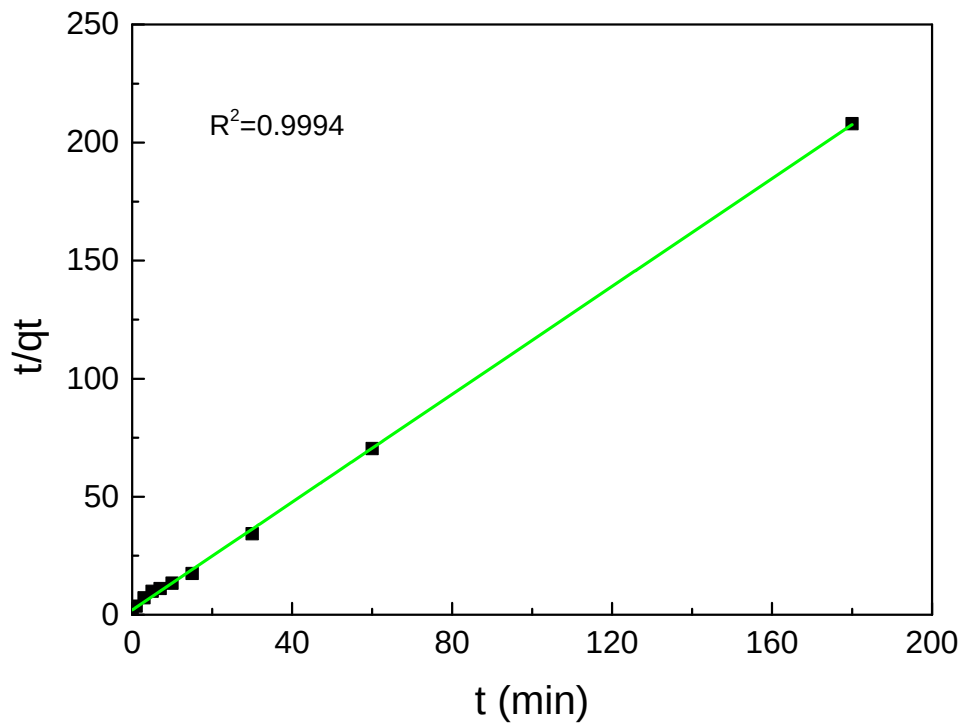


圖 15 木屑對 Cu^{2+} 的吸附動力學

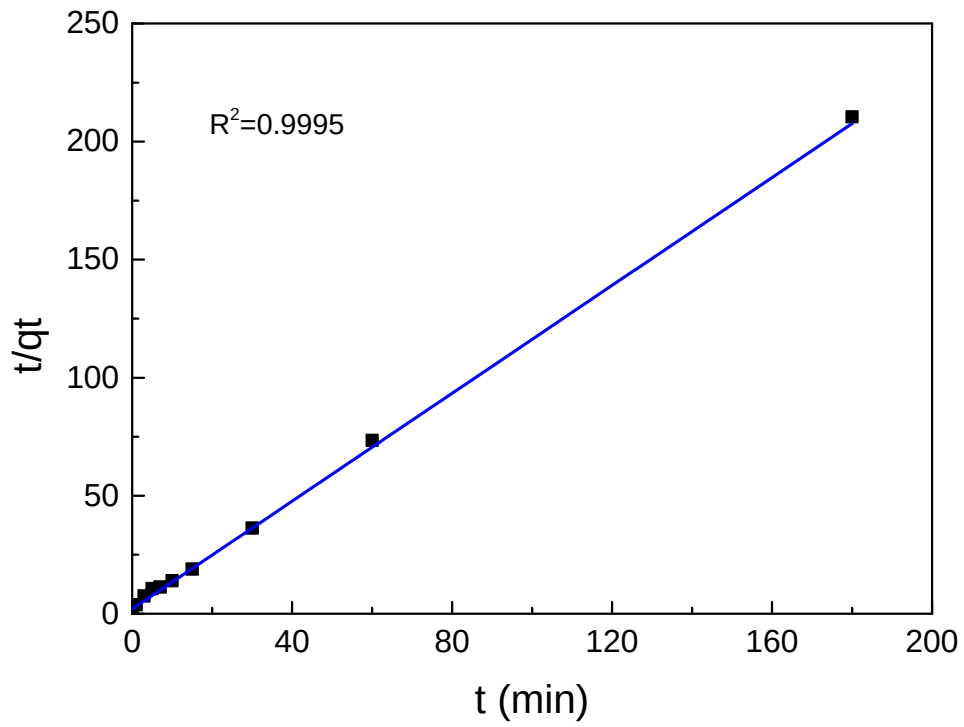


圖 16 造粒木屑對 Cu^{2+} 的吸附動力學

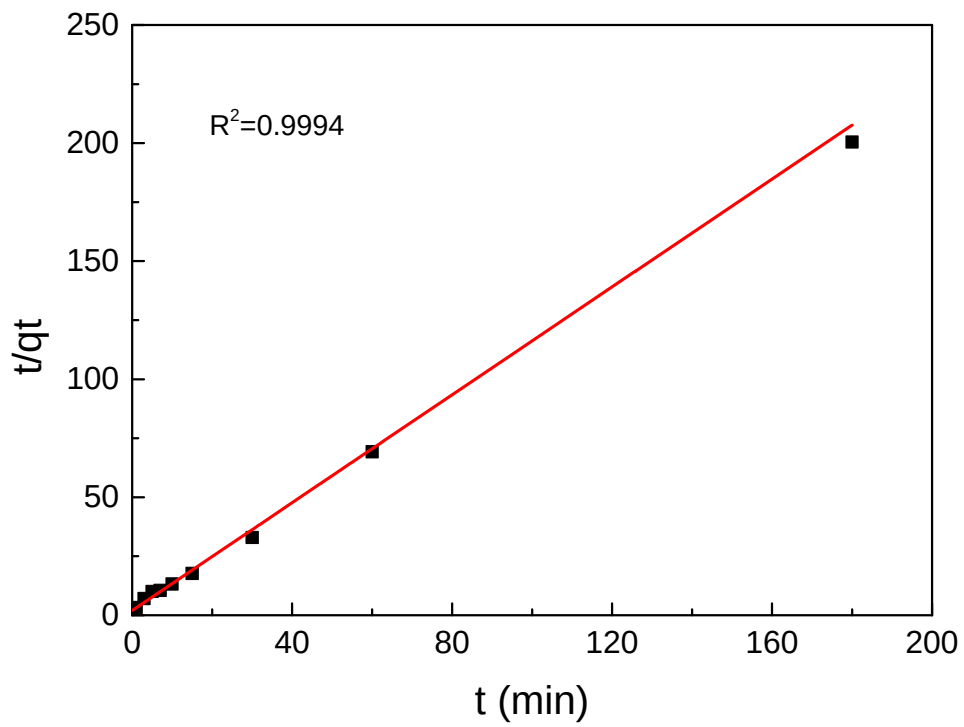


圖 17 發酵廢渣對 Cu^{2+} 的吸附動力學



5.3.2 吸附材用量對吸附效率的影響

在常溫常壓下，分別取濃度為 20 mg/L 的溶液 100 mL 於 250 mL 的錐形瓶中，銅重金屬離子的溶液各 9 份，分別加入生物吸附材 0.5g, 1.0g, 1.5g, 2.0g, 2.5g, 3.0g, 3.5g, 4.0g, 4.5g 混合，再用 0.1 mol 的 HCl 或 NaOH 將溶液的 pH 調至 5.5~6.0 之間，放置於震盪器中，轉速 120rpm 震盪 6 小時，再用定量濾紙過濾後用火焰式原子吸收光譜儀測定溶液中殘餘重金屬污度，有些樣品需要稀釋後再測定，結果如下表 16 所示

表 16 三種生物吸附材用量對吸附效率的影響

用量(g) 樣品	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
木屑	74.27	76.91	77.44	79.28	79.70	80.77	83.16	83.83	86.35
造粒木屑	73.81	74.94	75.96	77.82	77.66	77.40	79.12	79.96	80.63
發酵廢渣	79.69	80.03	80.49	84.85	85.09	86.05	88.28	88.74	89.08

將生物吸附材的用量由 0.5g 增加至 4.5g，由圖 18 可以看出吸附效率有逐步的增加，當生物吸附材用量大於 2.0g 時，對銅的吸附效率有較顯著的上升。因此使用目前的生物吸附材基本上可以達到去除的目的，生物吸附材表面的吸附位可以分為：已結合 H^+ 的吸附位、已結合金屬離子的吸附位和空的吸附位這三個部分，若生物吸附材太多，之間會發生積聚作用，表面的空吸附位減少，將會導致吸附效率下降。因此在實際運用中，對於重金屬初始濃度比較穩定的淋洗液，為了使吸附更加高效和經濟，建議用少量生物吸附材做多次吸附。

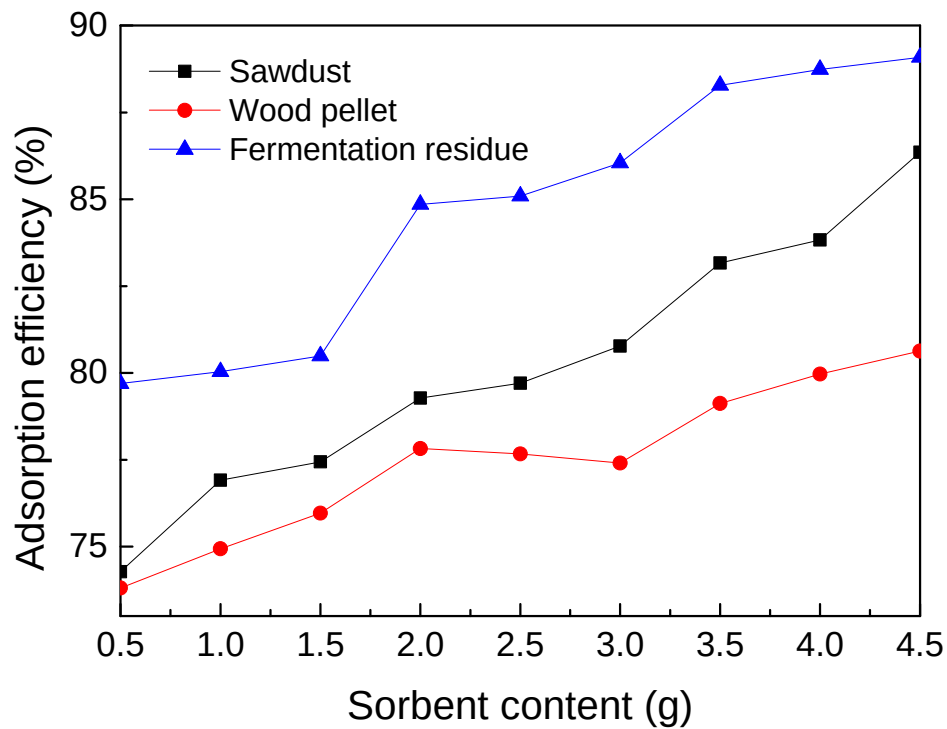


圖 18 生物吸附材用量對吸附 Cu^{2+} 效率的影響

5.4 農業廢棄物吸附材造粒生產固態燃料

5.4.1 小型鍋爐及熱交換器製作

由於實驗後段需要用到小型鍋爐進行熱效率分析，因此本實驗團隊設計了一個可攜式之小型鍋爐，藉由加上鼓風機增加空氣的流動，使得整個系統可有源源不斷的空氣。此外再藉由高精密儀器等設備來記錄實驗時之溫度變化及排出氣體之成分。如下圖 19 所示，為本實驗團隊於 4 月時試燒之現況。



圖 19 鍋爐試燒

經由試燒之結果，其溫度可達到 900°C ，從煙囪排出之氣體溫度也達到 $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。因為排放出之高溫氣體無法直接利用，所以本實驗團隊設計出可攜式之熱交換器，並運用熱交換原理把過於高溫的氣體降低至所需要之溫度。其設計圖如下圖 20 所示，成品如下圖 21 所示，將可供後續進行生產固態燃料後燃燒使用。

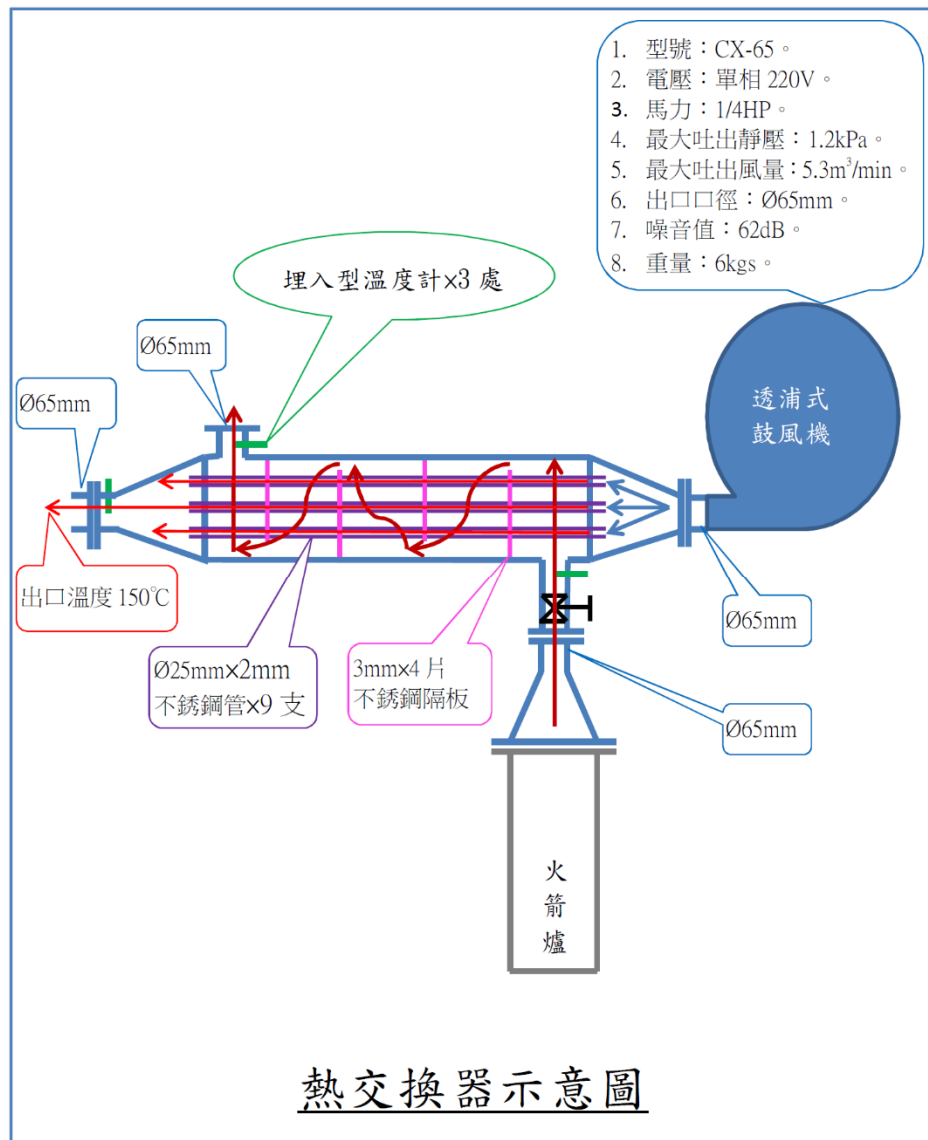


圖 20 熱交換器設計圖



圖 21 小型鍋爐及熱交換器實體



圖 22 鍋爐燃燒情形

為求鍋爐效率利用熱損失法進行計算，量測基本條件有：固體燃料做元素分析、大氣溫度、濕度。輸入熱量：燃料低位發熱值、燃料顯熱、空氣顯熱噴入爐內蒸汽或溫水熱焓、其他輸入熱量等。總熱損包含：煙道廢氣之顯熱損失、噴入爐內之蒸汽之熱損失、不完全燃燒氣體之損失(CO)、燃料未完全燃燒之熱損失、輻射熱損及其他熱損等。

鍋爐的熱損失主要可以從以下幾個層面來探討：煙道氣排氣熱損、爐內噴入蒸汽熱損、不完全燃燒熱損、燃灰熱損、爐體輻射及對流熱損等。最主要的熱損是煙道氣排氣熱損，約占總能量的百分之十到三十，因此煙道氣排氣溫度的監控



及改善是提升鍋爐效率的最關鍵因素，降低過剩空氣量，鍋爐傳熱面常保持清潔，使熱傳率良好，讓鍋爐水容易吸收煙道氣熱，減低煙道氣排氣之熱損，可有效提升鍋爐效率。

利用量測鍋爐煙道氣狀態、給水溫度及空氣預熱溫度後，分析數據並調整進空氣量後，計算出鍋爐效率，主要可分為七個部分，為大氣、燃料、給水、燃燒用空氣、蒸汽、煙道氣及灰渣，實驗主要變因是改變鍋爐空氣比，藉由調整前及調整後的數據比較，分析鍋爐的能源使用率。

大氣：量測戶外空氣溫度及溼度。

燃料：燃料低熱值、每小時用煤量、年用煤量、煤層厚度、燃料預熱溫度。

煤層厚度：以手動方式投入燃料，並避免投料太快，造成燃燒不完全，能源浪費，也避免投料太慢產生溫度無法達到預設溫度。

給水：在鍋爐設備上使用盆水計算水分散失率。

燃燒用空氣：外界空氣經由鼓風機進入爐膛內部，鼓風機的功能是將外界新鮮空氣送入爐膛內提供氧氣助燃，實驗用鍋爐採用正下方進氣，空氣對流性較佳，可提高鍋爐效率。

蒸汽：因無蒸汽流量計，故由給水量計算，由於鍋爐給水並非連續，而是階段性給水，因此給水量的測定上會有些許誤差，將量測時間拉長，且盡可能保持鍋爐負載穩定，可使給水量換算蒸發量較為準確。

煙道氣：煙道氣溫度之測定在鍋爐系統末加熱器出口處測定煙道氣溫度，盡可能造進出口端量測，並利用氣體分析儀器測量煙道成分，包含 NO_x、O₂、CO 及 CO₂ 等氣體。

灰渣：灰分之測定及未碳碳之比率。

本研究進行小型燃煤鍋爐現場測試，針對提高鍋爐燃燒效率的各種方式，本研究選擇進行調整鍋爐空氣比，因為在鍋爐操作現場，以不改變鍋爐結構的條件下，調整空氣比是最快且有效的改善方式，可即時量測，因此本研究以調整空氣比為最主要之參數，燃煤鍋爐調整前後之資料如下表 22 所示，每間隔 10 分鐘量測一次煙道氣溫度及組成，將所獲得之參數以臺灣大學機械工程研究所沈韋成碩士論文 (2010)所提供燃煤鍋爐效率計算程式計算鍋爐效率，鍋爐效率係利用當天殘測值平均計算得知，下表為鍋爐熱損分析表，經過計算後排氣熱損為 8.74~13.82%之間，不完全燃燒熱損經由量測 CO 的濃度計算後為 0.26~0.41%之間，灰渣的熱損根據木屑灰分及灰中未燃碳比例計算後，灰渣熱損為 0.54~0.65%之間，輻射熱損的部分，計過計算負載率及 L_r 後，輻射熱損比例為 1.01%，本次



實驗調整的參數是調整進氣量，減少鼓風機進氣量，排氣總熱損還是下降的，而不完全燃燒熱損所占的熱損比例整體看來是很低的，因此鍋爐總熱損還是下降。

表 17 鍋爐實驗數據表

進氣量 (m ³ /s)	0.0136	0.0102	0.0068
容量大小 (kg/h)	2.0	2.0	2.0
大氣乾球溫度 (°C)	36.0	35.2	34.5
大氣溼球溫度 (°C)	26.4	25.3	25.9
給水溫度 (°C)	25	25	25
空氣預熱溫度(°C)	25	25	25
蒸汽壓力 (kg/cm ²)	1	1	1
燃料熱值 (kcal/kg)	4000	4000	4000
灰分 (%)	5	5	5
未燃碳比例 (%)	5	6	6
Lr	1	1	1
排氣溫度 (°C)	155.7	157.3	156.4
含氧量 (%)	13.65	10.86	8.54
CO ₂ (%)	6.48	8.89	10.94
CO (ppm)	459	418	392
鍋爐效率 (%)	84.14	87.64	89.35



表 18 鍋爐熱損分析

進氣量 (m ³ /s)	排氣熱損 (%)	不完全燃燒 熱損 (%)	灰渣熱損 (%)	輻射熱損 (%)	總熱損 (%)
1.0136	13.82	0.41	0.54	1.01	15.78
1.0102	10.37	0.32	0.65	1.01	12.35
0.0068	8.74	0.26	0.65	1.01	10.66

本研究使用之小型燃煤鍋的煙道含氧量都偏高，超過 10%，煙道中含氧量越高，排氣熱損會越高，適時的調整鼓風機送入空氣的量，可以有效降低排氣熱損，提高鍋爐效率，一般來說，鼓風機送入的空氣越多，燃料可燃燒的越完全，但是越多的空氣進入鍋爐內時，由於鍋爐熱傳熱面積及容積是固定的，因此空氣在爐內停留的時間就越短，且根據質量守恆定律，煙囪排氣總質量必然增加，所以排出鍋爐的熱相對增加，反而降低了鍋爐效率。依照經濟部公告之鍋爐效率標準，固體燃料應控制在 2.8~3.5% 之間，這樣可達到效率 90% 以上。因此鍋爐效率還有改善空間。

5.4.2 木屑造粒

本研究以林業廢棄物（木材加工廠混合之鋸木屑）製成生質燃料，並用以吸附重金屬淋洗液，達到增加發熱量之目的，因發酵廢渣粉末太細不易成粒，故本研究以木屑造粒為主，並比較吸附重金屬淋洗液後之木屑，本研究於林業試驗所進行。

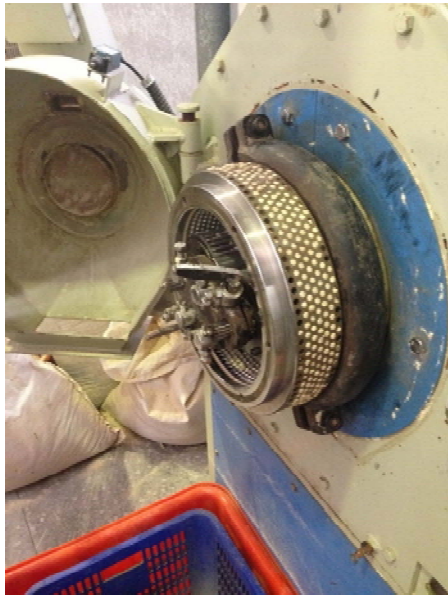


圖 23 木屑造粒

實驗造粒中，初期嘗試無添加水分條件下，以氣乾之原料造粒時，初期模具在溫度較低情況下，製成顆粒多為鬆散或無法成形。水量不足易使物料因為太乾加上滾輪持續滾壓而成粉狀，由模孔漏出，且物料粒子不能充份展延，使四周粒子嵌合不夠緊密，而無法有效成形。乾的碎料之不易於模具上形成壓縮層，造成滾壓困難。而模具溫度上升後，顆粒會較易成形，但同時會產生許多細粉，且顆粒長度多無法維持一定標準。

如果在添加水分予物料之條件下，當模具達一定溫度時，可得品質穩定且一



定長度之顆粒，且可明顯減少細粉之產生。水分除了幫助熱能有效傳遞尚有潤滑效果，能使碎粒間之摩擦變小，且使粒子間在壓力變形下，可互相延伸而在壓力作用下加強機械鑲嵌之作用。可發現此時顆粒品質表面完整情況較佳呈平滑的光亮色澤且較少細粉產生，而剛產生之顆粒其水分較高，須達到可接受之含水率才可進行後續之處理。而另一種情況是隨著添加水量上升，完整顆粒出料速降低，物料水分過高產出的顆粒將呈彎曲狀，易斷裂、鬆散、表面龜裂等較差之物理性質。此時因原料水分分佈於碎粒層間，物料粒子雖然在垂直壓力方向延展，但碎粒層間不能緊密貼合而不能成形（王啟佑，2012），甚至因水分受熱逸失導致顆粒表面龜裂破碎。

依姜洋（2006）等研究，隨原料含水率增加，成形顆粒燃料的密度隨之增大，當達到一定的含水率範圍時顆粒燃料的密度達到最大，並保持相對穩定，超過此範圍顆粒燃料的密度開始下降，最終導致無法成形。本次實驗以造粒中的水量添加觀察比較，認為生質物造粒都存在最適宜的原料含水率範圍，在此範圍中成形顆粒完整密度最佳。另外對於水分作用提高顆粒品質之作法可參考蒸氣對產率、顆粒整體密度、堅牢度之影響（Tumuluru et al., 2010）。蒸氣可提升溫度及適當水分，一般工業化造粒，會有蒸氣設備下可加強顆粒品質、提高產率等。而本實驗造粒過程中以水分添加作為輔助，以 1000 克(溼基)原料添加 150-250 克水分作為調整含水率之依據，利用成型機將木屑製成固型化生質燃料，具有較佳的外觀及效果，如下圖 17 所示。分析項目分別針對原試驗材料及混合製成之生質燃料進行三成分、元素組成及發熱量等項目之分析。

5.4.3 生質粒特性分析

以 0.1 M EDTA 淋洗液進行大量土壤淋洗，並使用木屑進行淋洗液內重金屬吸附，木屑及吸附重金屬後木屑之三成分、化學組成及發熱量分析結果如下表 19 所示，其中木屑之平均含水率低，約為 10% 左右，至於可燃分含量約佔 86%，乾基發熱量約在 4273 kcal/kg 左右，經吸附重金屬後木屑之平均含水率高，高達約 60% 左右，經熱交換器乾燥後，可降至 18% 左右，灰分含量較高為 7.2% 左右，至於可燃分含量約佔 74%，乾基發熱量約在 4051 kcal/kg 左右。



表 19 木屑與吸附重金屬木屑三成分及熱值分析

材料	水分 (%)	灰分 (%)	可燃分 (%)	乾基發熱量 (kcal/kg)
木屑	9.65±0.53	3.89±0.50	86.45±2.72	4273
造粒木屑	8.97±0.13	3.74±0.48	86.28±2.84	4256
吸附重金屬木屑	18.57±2.15	7.20±0.49	74.10±1.29	4051
造粒吸附重金屬木屑	10.43±1.14	9.86±1.54	80.51±4.38	3974

表 20 木屑與吸附重金屬木屑元素分析

材料	N(%)	C (%)	S (%)	H (%)
木屑	1.20±0.04	44.31±1.22	0.20±0.07	8.86±0.32
造粒木屑	1.12±0.08	44.69±0.59	0.21±0.05	6.55±0.14
吸附重金屬木屑	1.23±0.11	43.55±0.13	0.17±0.05	7.32±0.08
造粒吸附重金屬木屑	1.20±0.07	46.52±0.91	0.22±0.06	5.83±0.06

木材之燃燒熱是受木材的種類、密度、含水率、化學成分種類及含量多寡而定。木材含有多量的化學成分，如樹脂、丹寧、木質素、松脂、臘等，其燃燒熱較高，而其所含有的碳水化合物會相對地降低其燃燒熱值。

環模造粒過程中雖有木質素的軟化或液化，導致局部發生化學反應，但整體而言仍為物理反應，對於三成分之影響主要來自於水分的改變，對可燃分影響預期不大，原料在模具內面受壓輥連續高速滾輥，產生大量摩擦熱，生質物內之熱焓會以水汽方式被帶出，進一步降低了水分；在造粒初期因水分過高可能不利於滾壓層形成，在造粒後期又可能會因為過乾之故形成粉末。

在生質燃料製造過程，經適當乾燥程序後，使生質燃料含水量降低到 10% 左右，不僅增加可燃分含量，同時亦有助於發熱量之提升。灰分約佔約佔 10% 左右，未來製成生質燃料燃燒後，其量將只剩原來之 10% 左右，減容效果相當不錯。在發熱量方面，由上表可知發熱量約為 4000 kcal/kg 左右，此熱值雖低於燃料煤之熱值（約為 5000 kcal/kg~6000 kcal/kg），然仍符合燃料自燃之最低限值（1000 kcal/kg），經吸附重金屬木屑雖熱值略有下降，但仍具有生質燃料的發展潛力。



在重金屬濃度方面，毒性溶出試驗 (TCLP) 共分析 6 種重金屬，均呈現低於偵測極限或未檢出之樣態，符合一般事業廢棄物標準；重金屬全量分析則是檢測出銅及鉻含量較高，其餘有些許的鎳及鋅含量。

表 21 木屑生質粒之重金屬含量分析

重金屬 (ppm)	木屑造粒	吸附重金屬木屑	TCLP
Cd	-	-	-
Cr	-	18.2	-
Cu	6.56	183.4	1.25
Ni	-	1.4	-
Pb	15.25		-
Zn	6.24	8.3	0.35

註：”-“表低於偵測極限。

5.5.4 木屑生質粒鍋爐試燒

將所生產之木屑之造粒成品進行鍋爐試燒，並分析煙道氣內 SO_x 、 NO_x 、 CO_2 及粒狀污染物，燃燒試驗進行後，約半小時待燃燒穩定後，進行煙道氣濃度，利用燃燒 10 公斤的造粒燃料，所產生的熱透過熱交換器，如下圖 24 所示，以乾燥 3 公斤含水率 50% 的含重金屬木屑為目標，如下圖 25 所示，燃燒結束後測試含水率下降的情形，因為手動供料，故保持在 600℃ 的燃燒溫度，直至造粒燃料燒完，其結果如下表 22 所示。



圖 24 熱交換器及乾燥槽



圖 25 乾燥槽木屑乾燥



表 22 木屑生質粒試燒煙道污染物分析

試材	木屑生質粒
NO _x (ppm)	23.1
SO ₂ (ppm)	1.34
CO (ppm)	125
CO ₂ (ppm)	6.57
粒狀污染物 (mg/Nm ³)	9.5
木屑含水率 (%)	23.17

由結果中發現 CO 的排放量有偏高的情形，可能因為所使用之反應爐容積較小，氣體停留時間較少，導致燃燒不完的現象，故 CO 的排放量較高。而 NO_x 排放，根據我國固定污染源空氣污染物排放標準規定 NO_x 排放濃度，既存污染源為 500 ppm，新污染源為 350 ppm，因此燃燒符合規範。根據我國固定污染源空氣污染物排放標準規範 SO₂ 的排放標準為 300 ppm，故符合標準。而根據我國固定污染源空氣污染物排放標準，以最嚴格之標準來看，規定當排氣量為 70000 Nm³/min 以上時，粒狀污染物之濃度上限為 25 mg/Nm³，本混燒試驗所排放之粒狀物濃度皆符合標準。

而為了生產優質顆粒，原料的含水率通常介於 10~20% 間。大部分材料通常是設定在 15%，但每種原料的最適生產含水率不盡相同。通常若原料含水率高於 15~20%，就必須要進行乾燥或與較乾的材料混合，因此所生產之木屑顆粒經燃燒後可利用作為吸附重金屬後木屑原料進行乾燥。



5.5.5 灰渣重金屬分析

利用吸附重金屬木屑造粒燃燒後，灰渣重金屬 Cd、Cr 及 Cu 的濃度如下表 23 所示，從結果發現，灰渣內重金屬含量 Cu 為 1597.97 mg/kg，Cr 為 157.40 mg/kg，Cd 為 7.60 mg/kg，又灰渣以 TCLP 進行檢測，發現 Cu 會超過 TCLP 標準，未來應進行再利用處理技術，如熔融處理，熔融處理係利用燃燒熱及電熱兩種方式，將飛灰予以加熱減容的資源化技術，而熔融操作溫度須達灰渣的熔流溫度，熔流速度則與焚化灰渣組成（如鹽基度:CaO/SiO₂）有關。在高溫（1,200℃ 1,400℃）下，灰渣中之有機物產生熱分解、燃燒及氯化，而無機物則熔融成玻璃質之爐渣。至於重金屬之變化情形，飛灰中含沸點低之重金屬鹽類，一部分發生氯化現象，另一部分則移到熔渣中。灰渣中之 SiO₂ 在熔融處理時形成極安定之玻璃質熔渣，降低重金屬溶出之可能性。主要應用於道路級配、建築工程之磚瓦建材及裝飾品等。或濕式化學處理法，濕式化學處理法包括酸萃取法及排氣中和處理法，本法係將水先添加於飛灰中，再注入酸性溶液或導入排氣中的 CO₂，降低 pH 值，使飛灰中所含之重金屬溶出，沉澱分離後之溶出液仍須以化學處理程序處理至符合放流水標準始放流。本法因飛灰中之重金屬鹽類同時溶出，故可減輕掩埋場中鹽類溶出之二次公害等問題，惟重金屬係自灰中溶出而濃縮於溶出液中，故後續仍有廢水與污泥的處理處置的問題，另外，溶出液之處理須注意鹽類問題（經濟部，2003）。

表 23 木屑生質粒試燒煙道污染物分析

重金屬	吸附重金屬木屑造粒燃燒後灰渣 (mg/kg)	重金屬造粒灰渣 TCLP (mg/L)	TCLP 標準 (mg/L)
Cd	7.60	0.42	1.0
Cr	157.40	2.74	5.0
Cu	1597.97	36.62	15.0



六、結論與建議

本次實驗已完成不同濃度及不同 pH 之 EDTA 與 EDDS 清除試樣土中重金屬銅與鉻最佳條件之試驗，從結果來看兩種螯合劑對於土壤中的重金屬皆具有清除之效果。試樣土中之重金屬銅在低濃度 0.005 M 之螯合劑淋洗下，約達 50% 之清除效果，且清除效果為 $\text{pH } 2 > \text{pH } 4 > \text{pH } 8$ ；而試樣土中重金屬鉻之清除效果為，隨著濃度上升其清除效果隨之增加，並在 0.1 M 時之螯合劑淋洗下可，可去除約 20 % 之重金屬鉻。

此外在淋洗時間與清除效果之探討，可發現在試樣土中重金屬銅之清除效果在淋洗 2 h 後其去除率可達約 50%，並隨著時間增加有緩慢之上升的趨勢；而在試樣土中重金屬鉻則是隨著時間增加清除的效果也有上升之趨勢，並在 22 h 時達到最大之清除率。

本次淋實驗與土壤之性質有相當大之關係，由於是黏性土壤在淋洗時，易有團聚之現況，而導致清除之效果相對於其他文獻中砂質土壤的清除效果差，但是可藉由更大的動力及外加之壓力來增加淋洗的效果。此外土壤中重金屬去除之效果不高，其原因為重金屬鉻在土壤中會以多種化合物之型態呈現，其中絕大部分為重鉻酸之型態，而以 EDTA 與 EDDS 等螯合劑做為淋洗液，淋洗效果不彰。找尋到適當之條件之淋洗液可大大降低整治時的費用，同時降低淋洗液於土壤之殘留或減少對土壤之基本組成的破壞。

所選擇之生物吸附材木屑、造粒木屑及發酵廢渣對於低濃度的 Cu^{2+} 都具有較強的吸附效果，在 3 小時內吸收重金屬銅可達 50% 以上，將可以實現以廢治廢的目的，其中以發酵廢渣的吸附效果最好，而吸附時間、吸附材料用量對吸附效果都會產生影響，以吸附材用量越多吸附效果越好，而吸附的速度在短時間內就可以達到吸附平衡。

在生質燃料製造過程，經適當乾燥程序後，使生質燃料含水量降低到 10% 左右，不僅增加可燃分含量，同時亦有助於發熱量之提升。灰分約佔約 10% 以下，未來製成生質燃料燃燒後，其量將只剩原來之 10% 以下，減容效果相當不錯。在發熱量方面，發熱量皆約為 4000 kcal/kg 以上，符合燃料自燃之最低限值 (1000 kcal/kg)，具有生質燃料的發展潛力。將可用於能源用途，因此本計畫已進行燃燒鍋爐及熱交換器的製造，所造之顆粒進行燃燒後，可將木屑進行乾燥，所排放之污染物亦低於國家標準，可達成能源循環再利用用途。



七、參考文獻

1. Abdelrahim K. A., Ramaswamy H. S., (1995). High temperature/pressure rheology of carboxymethyl cellulose (CMC). *Food Research International*, 28: 285-290.
2. Aksu , Z., Isoglu, I.A., (2005). Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Journal of Process Biochemistry*, 40: 3031-3044.
3. Baudouin, C., M. Charveron, R. Tarrouse and Y. Gall (2002). Environmental pollutants and skin cancer. *Cell Biol. Toxicol.*, 18, 341-348.
4. BOŽIĆ D., Gorgievski M. , Stankovic V., (2013). Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust—kinetics , mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering*, 58: 202-206.
5. Buasri A., Chaikut N., Tapang K., Jaroensin S., Panphrom S., (2012). Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn(II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob. *Apacbee Procedia*, 3(8): 60-64.
6. Charpentier D., Mocanu G., Carpov A., Chapelle S., Merle L., Muller G. (1997). New hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives. *Carbohydrate Polymers*, 33(2-3): 177-186.
7. Dermont G., Bergeron M., Mercier G., (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/ chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1-31.
8. Doyle C.D. (1961). Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer*, 5(15), 285-292.
9. Harwell J.H. ,Sabatini D.A., Knox R.C., (1999).Surfactants for ground water remediation. *Colloids and Surfaces A*, 151: 255-268.
10. Hengpeng Y.E., Qing Z.H.U., Dongyun D.U., (2010). Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk. *Bioresource Technology*, 101(14): 5175-5179.
11. Iqbal M.,Saeed A.,Akhtar N., (2002). Petiolar felt-sheath of palm: a new biosorbent for the removal of heavy metals from contaminated water. *Bioresource Technology*, 81(2): 151-153.
12. ITRC, (2011). *Green and Sustainable Remediation: State of the Science and Practice*.
13. ITRC, (2011). *Green and Sustainable Remediation: A Practical Framework*.
14. Kabata-Pendias, A.; Pendlas, H., (2001). *Trace elements in soils*. 3rd Ed. Boca Raton, London, New York, CRC Press. 413 pp.
15. Kılıça M., Kırbıyık Ç. , Çepelioğullarc Ö., Pütün A.E., (2013). Adsorption of heavy



- metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science*, 283(14): 856-862.
16. Krishnani K., Meng X., Christodoulatos C., (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3): 1222-1234.
 17. Lacher, C.; Smith, R.W., (2002). Sorption of Hg(II) by *Potamogeton natans* dead biomass. *Minerals Engineering*, 15: 187-191.
 18. Lasat, M. M. (2002). Phytoextraction: A review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality*. 31: 109-120.
 19. Lian A.I., Luo X., Wang Y., (2014). Selective adsorption of U(VI) and Cu(II) ions by sunflower straw. *Ciesc Journal*, 65(4): 1450-1461.
 20. Liang S., Guo X., Tian Q., (2013) Adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by novel garlic peel adsorbent. *Desalination & Water Treatment*, 51(37): 7166-7171.
 21. Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., (1999). On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 18(1): 50-54.
 22. Rosen M.J., (1978). In: *Surfactant and interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, New York.
 23. Rothmel R.K., Peters R.W., Martin E.St., DeFlaun M.F., (1998). Surfactant Foam/Bioaugmentation Technology for In Situ Treatment of TCE-DNAPLs. *Environmental Science & Technology*, 32: 1667-1675.
 24. Rubcumintara T., (2015). Adsorptive recovery of Au(III) from aqueous solution using modified bagasse biosorbent[J]. *International Journal of Chemical Engineering & Applications*, 6(2): 95-100.
 25. Saeed A., Akhter M.W., Iqbal M., (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and purification technology*, 45(1): 25-31.
 26. Saeed A., Iqbal M., Akhtar M.W., (2002). Application of biowaste materials for the sorption of heavy metals in contaminated aqueous medium. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 45(3): 206-211.
 27. Sebba F., (1959). Concentration by ion flotation. *Nature*, 184: 1062-1063.
 28. Semer R., Reddy KR., (1996). Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam. *Journal of Hazardous Materials*, 45: 45-47.
 29. Siti N.M.Y., Kamari A., Putra W.P., (2014). Removal of $Cu(II)$, $Pb(II)$ and $Zn(II)$ ions from aqueous solutions using selected agricultural wastes: adsorption and characterisation studies. *Journal of Environmental Protection*, 5(4): 289-300.



30. Sleep B.E., McClure P.D., (2001). Removal of volatile and semivolatile organic contamination from soil by air and steam flushing. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 21-40.
31. Srivastava S.K., Singh A.K., Sharma Ashutosh, (1994). Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor – a paper industry waste material. *Environmental Technology*, 15(4): 353-361.
32. Suksabye P., Thiravetyan P., (2012). Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. *Journal of Environmental Management*, 102(14): 1-8.
33. SURF, (2009) Sustainable Remediation White Paper – Integrating Sustainable Principles, Practice, and Metrics Into Remediation Project. *Remediation Journal*. 19(3): 5-114.
34. U.S. (2009). Executive Order 13514. Federal Leadership in Environmental, Energy, and Economic Performance.
35. U.S. DOD (2009). Consideration of Green and Sustainable Remediation Practices in the Defense Environmental Restoration Program.
36. U.S. EPA, (2010). Green Remediation Best Management Practices – Bioremediation.
37. U.S. EPA, (2008). Green Remediation: Incorporating sustainable environmental practices into remediation of contamination sites.
38. U.S. EPA, (2010). Green Remediation Best Management Practices - Clean Fuel & Emission Technologies for Site Cleanup.
39. U.S. EPA, (2010). Green Remediation Best Management Practices - Soil Vapor Extraction & Air Sparging.
40. U.S. EPA, (2010). Green Remediation Best Management Practices - Clean Fuel & Emission Technologies for Site Cleanup; EPA 542-F-10-008, August 2010.
41. U.S. EPA., (2009). Green Remediation Best Management Practices - Site Investigation.
42. U.S. EPA., (2009). Green Remediation Best Management Practices - Pump and Treat Technologies.
43. U.S. EPA., (2009). Principles for Greener Cleanups.
44. U.S. EPA., (2009). Superfund Green Remediation Strategy.
45. U.S. EPA., (2010). Energy and Carbon Footprint of NPL Sites: Tier 1 and Tier 2 Total NPL Sites 2008-2030 (draft).
46. U.S. EPA., (2011). Green Remediation Best Management Practices: - Integrating Renewable Energy into Site Cleanup.
47. U.S. EPA., (2012). Green Remediation Best Management Practices - Fact Sheets



- on Specific Remedies and Other Key Issues.
48. USACE., (2010). Decision Framework for Incorporation of Green and Sustainable Practices into Environmental Remediation Projects.
 49. Wang X.S., Qin Y., (2005). Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran. *Process Biochemistry*, 40: 677-680.
 50. Xiaomin L., Yanru T., Hexian X., Yinghui L., Fang L., (2007). Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, 55: 69-75.
 51. 行政院環境保護署 (2004)。環保政策月刊。行政院環境保護署。17(9): 1-9.
 52. 行政院環境保護署 (2015)。104 年度土壤及地下水污染整治年報。行政院環境保護署。台北。
 53. 何建仁 (2012)。我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向。工業污染防治，121: 89-111。
 54. 吳龍華 (2000)。銅污染土壤修復的有機調控研究。土壤，2: 67-70。
 55. 李克斌，王勤勤，(2012)。蕎麥皮生物吸附去除水中 Cr(VI)的吸附特性和機理。化學學報，70(7): 929-937.
 56. 李青竹，覃文慶，柴立元 (2013)。酯化改性麥糟對 Pb(II)的吸附特性[J]。中國有色金屬學報，23(4): 1152-1159.
 57. 李景安，(2006)。界面力學-表面張力之小兵立大功。
 58. 張尊國、劉觀銘、徐玉標、吳先琪，(1992)。以螯合劑淋洗受重金屬污染土壤之研究。第三屆土壤污染防治研討會論文集，p.157-167。
 59. 陳呈芳 (2005)。土壤重金屬污染整治技術。中興工程顧問股份有限公司。
 60. 葛家賢、吳佩芬，(2001)。固態廢棄物衍生燃料技術。工程月刊，76(6): 39-46。
 61. 蔡俊傑，(2014)。蔗渣、稻桿及其混合物熱裂解之研究。國立高雄第一科技大學環保與安全衛生工程系碩士論文。
 62. 環境保護署 (2017)。106 年中華民國環境保護統計年報。行政院環境保護署。
 63. 王啟佑 (2012)。草本生質物與柳杉-生物污泥顆粒燃料製粒性質研究。國立臺灣大學森林環境暨資源學系，碩士論文。
 64. Tumuluru, J.S., Lope, T., Anthony, O., Maria, R.M., Olaniyi, F. (2010). Effect of process variables on the quality characteristics of pelleted wheat distiller's dried grains with solubles. *Biosystems Engineering*, 105(4): 466-475.
 65. 姜洋、曲靜霞、郭軍、劉日新、張大雷 (2006)。生物質顆粒燃料成型條件的研究。可再生能源，5: 16-18。
 66. 沈韋成 (2010)。工業用燃煤鍋爐效率計算方法分析及效率標準之訂定。國立



臺灣大學機械工程研究所，碩士論文。

67. Weinberg, F.J., Lloyd, S.A., (1974). A burner for mixtures of very low heat content. *Nature*, 5470: 47-49.
68. 趙依心 (2006)。高溫觸媒熱再循環燃燒器實倫及其應用。中央大學機械工程研究所，碩士論文。
69. Abdallah, A.M., Ismail, A. L. (2001). Saving energy lost from steam boiler vessels. *Renewable Energy*, 23: 537-550.
70. Saidur, R., Ahamed, J.U., Masjuki, H.H. (2010). Energy, exergy and economic analysis of industrial boilers. *Energy policy*, 38: 2188-2197.
71. Navarro A., Martinez F. (2010) The use of soil flushing to remediate metal contamination in a smelting slag dumping area: column and pilot scale experiments. *Eng Geol*, 115(1/2): 16-27.
72. 莫良玉、蒞稚蓬、陳海風 (2013)。不同銨鹽去除農田土壤重金屬研究。西南農業學報，26(6): 2407-2411。
73. Yang R. Luo C., Zhang G. (2012) Extraction of heavy metals from e-waste contaminated soils using EDDS. *J Environ Sci*, 24(11): 1985-1994.
74. 趙娜、崔岩山、付彧 (2011)。乙二胺四乙酸 (EDTA)和乙二胺二琥珀酸 (EDDS) 對污染土壤中 Cd、Pb 的浸提效果及其風險評估。環境化學，30(5): 985-963。
75. 李丹丹、郝秀珍、周東美 (2013)。檸檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中 Cr 的研究。農業環境科學學報，32(10): 1999-2004。
76. Torres L.G., Lopea R.B., Beltran M. (2012) Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing. *Phys Chem Earth Part A/B/C*, 37/39: 30-36.
77. Maity J.P., Huang Y.M., Hsu C.M. (2013) Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and a soil washing process from contaminated industrial soils using saponin: a comparative effectiveness assessment. *Chemosphere*, 92(10): 1286-1293.
78. 孫濤、陸扣萍、王海龍 (2015)。不同淋洗劑和淋洗條件下重金屬污染土壤淋洗修復研究進展。浙江農林大學學報，32(1): 140-149。
79. 劉敏信、江懿宸 (2006)。添加過氧化氫對螯合劑淋洗土壤重金屬效率之影響。第十屆土壤與地下水污染整治研討會，台北。
80. 徐世勳、陳吉仲 (2005)。子計畫四：農業部門溫室氣體總量管制及其效益與成本評估。行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告。
81. 陳立軒、蕭伊琳、林啟文 (2006)。評估以 HCl 與 EDTA 處理受重金屬污染土壤之效率研究。科學與工程技術期刊，2(4): 39-44。



82. 鄭昀燕 (2011)。重金屬污染土壤清洗試驗評估。國立中興大學環境工程學系，碩士論文。
83. 經濟部 (2003)。焚化灰渣處理技術之探討（二）。資源化產業資訊，9:6-8。



**行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案**

107 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：107 年 10 月 24 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		
申請機構系所	國立臺灣大學森林環境暨資源學系	計畫主持人	柯淳涵
專案名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(一) 學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表日期、發表處、發表 名稱、影響指數等)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文					
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	1	已投 稿 論 文 於 「Sustainability」
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告	1	0	1	1	期末報告
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
	(2)技術平台						
B 人才培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	2	
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明				
			新型/設計				
			合計				
		申 請 中	發明				
			新型/設計				
			合計				
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金(仟元)					
	3.技術移轉 (專利)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金 (仟元)					
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數					
		授權金(仟元)					
		衍生利益金(仟元)					
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)					
		(2)品種/系(件數)					
	C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數				
金額(仟元)							
7.促成投資		件數					
		投資金額 (仟元)					
8.促成取得 業界科專		件數					
		業界投資金額 (仟元)					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(三) 政策面

項目 \ 目標達成程度		申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數				
		收入(仟元)				
	2.諮詢服務	次數				
		收入(仟元)				
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策				
		(2)法規				
		(3)規範				
		(4)標準				
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)					
	5.獲得獎項(件數)					
	6.提升能源效率(%)					
	7.節能減碳效率(%)					
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)				

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限）

土壤環境品質直接關係到農產品的安全，進而威脅動物和人類健康。因此，重金屬污復的研究已成為當前國內外的熱點科學問題和前沿領域。過去整治工程大多著重在整治效考量經濟成本及環境效益。本研究除農業廢棄物製成重金屬吸附材，除考量其吸附效果外步研發吸附後廢棄物之再生能源利用，以達到廢棄物減量及資源化，以降低整治成本並達濟的目的。而所產生的吸附材，經汽化爐熱能乾燥後，製作固態生質燃料，再循環汽化爐固態生質燃料燃燒後所產生之能源或電力將可供給整治廠內所需能源。本研究希望提供整廉，並結合廢棄物資源化之低碳整治技術。





行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☒構想書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
計畫主持人	柯淳涵	研究類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案連絡人	楊秉元	連絡專線	02-33664653
技術性審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. EDTA 作淋洗劑後續易造成土壤孔隙阻塞，對後續以造粒碳化農業資料是否造成影響宜評估之。 2. EDTA 對土壤質地較細之土壤效果不佳，且淋洗率亦影響重金屬去除率，宜注意。 3. 以生物碳吸附重金屬之時間序及飽和量之經濟效應建議加入試驗評估。 4. 建議宜評估生物碳對吸附重金屬量？吸附最佳效果重金屬？吸附量？吸附時間？宜在實驗室進行批次規劃試驗。		1. 謝謝委員意見，EDTA 為常見的重金屬螯合劑，因此初期擬先以此做為對照，未來亦考慮以過氧化氫、幾丁聚醣溶液做為淋洗劑相互比較。 2. 謝謝委員提醒，將考慮土壤質地的影響。 3. 謝謝委員意見，未來會加入生物吸附材重金屬時間序及飽和吸附量及其經濟效應。 4. 謝謝委員意見，本研究擬先於實驗室進行初期研究，以供作為模場應用之參數。	
委員 2			
1. 本計畫乃將污染物多重轉移，其必要性為何？ 2. 潛在的二次污染與能源多重投入，建議評估本計畫的意義與適用條件。 3. 能否與國內污染土水洗場(HM&TPH)合作？		1. 農業廢棄物處理大多為直接焚燒，本研究除考量其吸附效果外，更進一步研發吸附後廢棄物之再生能源利用，以達到廢棄物減量及資源化，以降低整治成本並達到循環經濟的目的。 2. 本研究除考量重金屬的去除效率，亦考慮整治成本低廉，能源化，做為模場的基礎，以期達到綠色整治的目的。 3. 謝謝委員建議，將尋找國內是否有相關的污染土水洗場，本計畫擬先以實驗室研究為主，以供作為模場應用之參數。	



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☒構想書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
計畫主持人	柯淳涵	研究類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案連絡人	楊秉元	連絡專線	02-33664653
委員 3			
1. 添加農業廢棄物於已超過土壤管制標準者，以質量守恆觀之無法解除列管恢復使用。 2. 如果能定位在超過監測標準而沒有達到管制標準之農地，添加後重金屬之生物有效性降低，而能安全使用，更能解決目前面臨的問題。		1. 本研究擬先使用重金屬污染土壤進行淋洗，並以農業廢棄物作為生物吸附材，吸收淋洗液中的重金屬，吸收重金屬的農業廢棄物經造粒燃燒後，可提供場內燃料熱能，也底渣也因為體積減少可進行固化或再利用。 2. 謝謝委員建議，本計畫希望藉由不同的淋洗液及農業廢棄物吸附才來吸收土壤的重金屬，希望能降低生物有效性，成為乾淨可耕作之土壤。	
委員 4			
1. 以生物吸附材吸收重金屬後，再製備為 RDF-5 作為鍋爐燃料，其中重金屬將於燃燒過程，再度排放於廢氣、飛灰或底渣之中，是否妥適？應有進一步評估。 2. 本計畫擬以農業廢棄物造粒後，作為吸附材料，其可行性為何？如何評估對重金屬污染土壤具有改善之成效？基準為何？ 3. 利用管柱試驗作為重金屬吸附試驗之設計，其中淋洗條件為何？填充管柱之條件為何？添加農業資材之比例為何？如何應用於現地處理？宜有整體性規劃。		1. 謝謝委員建議，汽化爐燃燒時考慮飛灰的問題會加裝冷卻塔、集塵單元或水洗塔以避免飛灰逸散，而底渣也因為體積減少可進行固化或再利用。 2. 農業廢棄物造粒後比表面積增加，對於重金屬的吸附量將可能獲得提升，因此亦將比較未造粒的生物吸附材之效果，而所獲得之參數亦為未來模場設置基礎。 3. 實驗初期先以 EDTA 或 EDDS 作為污染土壤淋洗液螯合劑，並添加不同量之生	



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☒構想書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
計畫主持人	柯淳涵	研究類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案連絡人	楊秉元	連絡專線	02-33664653
		物吸附材，以了解對於重金屬吸附效果，未來亦會尋找相關合作廠商合作進行模場整治。	
本署審查意見		計畫單位回覆	
1. 本案構想符合綠色整治之目的。		1. 謝謝支持，將依規定提送計畫書。	



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☐構想書 ☐期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 **審查意見回覆對照表**

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
計畫主持人	柯淳涵	研究類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案連絡人	楊秉元	連絡專線	02-33664653
技術性審查意見		計畫單位回覆	
委員 1			
1. 淋洗劑之控制條件對重金屬在實際場址整治時如何搭配應，建議在研究設計時宜考量。 2. 本研究過去已建置相關研究基礎，建議人事與耗材費用宜調降。		1. 謝謝委員建議，本研究擬先於實驗室進行初期研究，再放大供作為模場應用，將考量系統大小。 2. 已依規定調降人事與耗材費用，懇請委員支持。	
委員 2			
1. 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫 2. 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳 3. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明(建議說明：處理流程的建議與操作參數的控制，以利於實務應用)(整體處理流程的碳排是否反而更增加，相對較不符合綠色整治？建議討論)(重金屬的最終宿命與對環境整體的影響？建議討論) 4. 本專案預估之成果績效主要為論文發表(研討會或期刊論文) 5. 本研究計畫書撰寫具體 6. 本研究計畫書所擬定的研究方法可行		1. 謝謝委員。 2. 謝謝委員。 3. 謝謝委員建議，將在未來報告中討論處理流程的建議與操作參數的控制，對於碳排的影響及重金屬的最終宿命。 4. 謝謝委員。 5. 謝謝委員。 6. 謝謝委員。	



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☐構想書 ☐期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 **審查意見回覆對照表**

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
計畫主持人	柯淳涵	研究類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案連絡人	楊秉元	連絡專線	02-33664653
7. 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果，對未來土壤或地下水污染場址調查整治(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體) 8. 本研究計畫書的文獻蒐集尚完整，對國內外本研究領域現況了解 9. 本研究專案執行期限合理 10. 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明，但對實務應用性的說明卻不具體 11. 本計畫並不是延續性計畫（已連續執行類似計畫） 12. 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表為主，對實務應用性的說明不具體 13. 本研究計畫已依原計畫構想書的審查意見修正		7. 謝謝委員建議，本計畫為實驗室初期研究，待研究結果分析後，在未來成果報告中進行實務應用性說明。 8. 謝謝委員。 9. 謝謝委員。 10. 謝謝委員建議，本計畫為實驗室初期研究，供作為模場應用之參數，待研究結果分析後，在未來成果報告中進行實務應用性說明。 11. 謝謝委員。 12. 謝謝委員建議，在未來成果報告中進行實務應用性說明。 13. 謝謝委員。	
委員 3			
1. 研究架構應考量可行性，生質能源（或衍生燃料）是否具有經濟可行性就是低位發熱量（熱值），本計畫以生質材料（農業廢棄物）吸收 EDTA 或 EDDS 的淋洗液，將使含水量大幅增加，而失去綠色整治之原意。 2. 計畫多在概要原則性說明綠色整治，但本計畫要如何做著墨不深。		1. 本計畫擬利用汽化爐乾燥可使生物吸附材的含水量降低，以進行後續的造粒，所造的粒可再供給汽化爐燃燒時所需的燃料，希望降低場內外來能源的供給，甚至能自給自足，並達到重金屬移除的目的，在場內進行綠色整治。 2. 已進行「四、研究方法及步驟」補充修正。	



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☐構想書 ☐期中報告 **審查意見回覆對照表**
☒修正計畫書 ☐期末報告

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
計畫主持人	柯淳涵	研究類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案連絡人	楊秉元	連絡專線	02-33664653

委員 4	
1. 計畫書中提及之生物吸附熱力學及動力學模型(4.4 節)、熱裂解反應動力學(4.6 節)及生命週期評估(4.7 節)之執行內容，均未敘及如何執行？僅類似教科書之內容，且未見研究之創新性，應予以修正。 2. Page51 圖 5 僅附研究架構圖，未有詳細之研究內容說明，且與 4-5~4-7 節之內容，並不吻合。 3. 構想書階段委員提供之建議，似乎均未詳加於計畫書中參採或修正。例如管柱試驗之條件為何？造粒為 RDF-5 後，燃燒試驗所衍生之灰渣問題，以及重金屬排放等問題？ 4. 受重金屬污染之土壤先以淋洗方式，再以農業廢棄物吸附，之後再製成 RDF-5，就重金屬而言，僅是利用相之轉變，減少了土壤之重金屬含量，是否符合綠色整治之目的？	1. 謝謝委員指正，已進行修正 4.4~4.7 節，本研究希望利用現有的學理去找尋新的重金屬整治的方向，除學術上對於生物吸附材相關的動力學研究，亦希望能找尋在場內再生能源循環利用、廢棄物減量及資源化，降低整治成本，並達到循環經濟的目的。 2. 謝謝委員指正，已進行修正 4.5~4.7 節。 3. 謝謝委員指正，已進行修正 4.2 節管柱試驗的條件，未來會拜訪國內現有水洗廠進行調整，以符合實務面利用的流程及規模大小。進行汽化爐燃燒時飛灰的問題會加裝冷卻塔、集塵單元或水洗塔以避免飛灰逸散。底渣可進行固化或再利用。另外依過去的相關研究顯示生質物吸附重金屬後，TCLP 溶出試驗進行分析，低於溶出標準可進行焚燒，本研究亦會進行相關討論以避免二次污染。 4. 以農業廢棄物吸附重金屬，可降低重金屬殘留於土壤之重金屬含量，透過不同的淋洗方式縮短整治時間，希望盡速還地於民，而農業廢棄物也因為再利用作為吸附材及後續製成造粒燃料，可減少場內所需之能源。



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☐構想書 ☐期中報告
☒修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

專案類型	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗		
計畫主持人	柯淳涵	研究類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
專案連絡人	楊秉元	連絡專線	02-33664653
5. 本計畫擬將吸附重金屬之農業資材製成 RDF-5，其具體可行性，宜有合理之評估，否則將影響生質燃料之應用與推廣。 6. 本計畫係屬研究試驗性質，就未來實場應用性而言，實未有明確之評估與說明。		5. 3.8 節整理農業廢棄物吸附重金屬的相關研究，而本研究初步擬於場內進行造粒燃燒利用，供作場內環循使用，其目的為降低場內整治成本及所需能源。 6. 本研究未來將再拜訪國內相關處理水洗廠，結合水洗廠現在處理操作情形，除試驗研究結果外，希望更進一步符合現有的操作情形。	
本署審查意見		計畫單位回覆	
1. 耗材費編列加總金額有誤。		1. 已依規定進行修正預算。	



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：柯淳涵	
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本案績效自評表中論文及報告期中達成率皆為 0，請說明何時可完成。另，工作進度符合。 2. 本案旨在以農業廢棄物當作土壤重金屬吸附材，並考量該吸附材廢棄物製成固態生質燃料，能資循環利用，構想很好，但進度僅到土壤淋洗試驗，期待能有近一步成果，例如吸附效果之探討等。生質燃料製造探討可能無法有實廠試驗，請說明將執行到甚麼地步(不予苛求)。 3. 目前 EDTA 與 EDDS 之去除 Cu 及 Cr 的效果，Cu 約為 50%，Cr 約為 20%，效果不佳，需進一步尋找適當之操作條件或淋洗液嗎？請把握進度。		1. 謝謝委員，論文正在進行數據彙整中，依規定於結案前發表。 2. 謝謝委員意見，未來進行吸附效果之探討，本年度預期建立小型的農業廢棄物吸附模式建立，作為未來進入模場之設置參數。 3. 謝謝委員意見，將再進一步搜尋相關文獻，尋找促進重金屬吸附效率。	
委員二 1. 實際進度符合預定進度。 2. 請附後續工作說明。 3. 報告 3.3 節內文表序與附表序及 3.4、3.6 及、3.8 節之內文圖表無對應請再檢視。		1. 謝謝委員。 2. 後續將進行生物吸附材的動力學模型建立及生物吸收材固態生質燃料製造。 3. 謝謝委員指正，將於期末報告中修正。	



委員三 1. 實驗設計僅以 2g 污染土樣之震盪試驗，難以模擬實際之土污整治工法。如何將實驗結果應用於土壤淋洗？ 2. 研究架構圖，溶出試驗後，接續木屑(或)造粒吸附試驗，但在本計畫中各自表述，完全看不到架構圖(圖 6)之連貫性。	1. 本研究先以實驗室進行學術上研究分析，以作為未來模場整治試驗之參數。 2. 本研究先進行土壤淋洗以脫附污染土壤中重金屬，未來將以農業廢棄物進行淋洗液的吸附，以減少廢水再處理的問題，及增加農業廢棄物的再利用性。
委員四 1. 本計畫之計畫目標與研究方法與步驟不完全符合，將來如何達成計畫目標？尤其期中與期末成果間如何整合？ 2. 污染土壤中僅採一種，僅受銅污染(854 mg/kg)，鉻鎘含量均屬正常背景(不僅彰化地區受多種重金屬污染土壤)。使用 EDTA 及 EDDS 淋洗(應為萃取)之結果與效果請再評估，結論說有銅 50%與鉻 20%之去除率(?) 3. 利用 EDTA 與 EDDS 萃取之成本很貴且在綠色整治技術已不用了。將來如何納入本分析。 4. 收集中之淋洗重金屬液體如何有效被生物吸附材吸附，其吸附試驗尚在嘗試當中，將來造粒燃燒後重金屬之質量平衡與熱能評估宜仔細考量。 5. 成果已達計畫期中查核項目，但成果品質請再查核評估納入期中報告中。	1. 本研究期中先進行土壤淋洗以脫附污染土壤中重金屬，未來將以農業廢棄物進行淋洗液的吸附，以減少廢水再處理的問題，農業廢棄物進行造粒後燃燒可供應模場所需能源。 2. 本研究將再進一步搜尋相關文獻，尋找促進重金屬吸附效率。 3. 螯合劑淋洗重金屬污染土壤在近期的期刊中依然有持續發表中，本研究先以常見螯合劑進行淋洗及農業廢棄物進行吸附、造粒，未來擬結合國內土水洗場進行模場應用。 4. 謝謝委員，未來實驗中將進行評估考量。 5. 謝謝委員，將再持續進行後續研究目標。



委員五 1. 圖 16 應為重金屬鉻，請修正 page 52 相關文字。 2. 承上，請補充說明鉻的型態為六價或三價。 3. 建議未來直接用生物質進行去除重金屬試驗，並與螯合劑的試驗進行比較。 4. 可用於吸附重金屬的生物質已有許多研究，建議未來所使用之生物質應及早規劃。 5. 本研究已針對螯合劑淋洗土壤中重金屬有初步結果。後續會針對已螯合之重金屬在生物質的吸附行為進行探討，惟相關吸附行為可能與未螯合的重金屬不同。建議考量後續試驗中，已螯合重金屬濃度的影響因素。	1. 謝謝委員指正，將進行修正。 2. 將進行分析鉻的型態。 3. 謝謝委員建議，將進行直接去除重金屬試驗。 4. 未來所使用之生物質將以吸附效果及整治場附近所產生廢棄生質物做一綜合考量。 5. 謝謝委員建議，將在後續試驗中進行分析研究。
委員六 1. 農業廢棄物於吸附淋洗液中重金屬後，將該農業廢棄物乾燥後進行造粒，以作為固態生質燃料。固態生質燃料燃燒後，剩餘之灰渣及燃燒後之氣體是否應檢測重金屬殘留量？是否會造成二次污染問題。 2. 本計畫係以螯合劑淋洗並萃取受污染農地土壤重金屬，後再以農業廢棄物於吸附淋洗液中重金屬後，將該農業廢棄物乾燥後進行造粒，以作為固態生質燃料。為使農業廢棄物可再利用，程序較現行整治工法繁瑣，其所耗之能源及時程是否高過目前受污染農地之改善工法？	1. 謝謝委員建議，汽化爐燃燒時考慮飛灰的問題會加裝冷卻塔、集塵單元或水洗塔以避免飛灰逸散，而底渣也因為體積減少可進行固化或再利用。 2. 謝謝委員建議，後續將持續研究能源消耗問題，而本研究希望研發吸附後廢棄物之再生能源利用，以達到廢棄物減量及資源化，以降低整治成本並達到循環經濟的目的。
專案主持人：_____ (簽名及蓋章)	



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		主持人：柯淳涵
計畫名稱	以農業廢棄物吸附進行低碳土壤重金屬污染處理之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 本案績效自評表中期刊論文仍在撰寫中，請加緊努力。		1. 已投稿論文於「Sustainability」。	
2. P.4，P.5 表 1，資料太舊，請更新。		2. 已更新 P.4, P.5 頁最新資料。	
3. 土壤淋洗試驗 EDTA 與 EDDS 之去除 Cu 及 Cr 的效果，Cu 約為 50%，Cr 約為十幾%，效果不佳，期中報告審查已有提出，承諾再找文獻，有何發現？		3. 於 3.5 節不同淋洗劑對重金屬去除效果研究進行討論，推測可能為污染土壤粘性較高淋洗效果較差，另因螯合劑與重金屬產生競爭現象，故會降低銻之去除效果。	
4. 生物吸附材去除 Cu 效果之探討有初步成果，Cr 的效果是否不探討?宜說明。		4. 因銻的淋洗效果較為不佳，故以銅對於生物吸附材的吸附效果為主。	
5. 生質燃料製造試驗，有初步成果，應用性宜再探討，例如相關行業(鍋爐)之接受性。		5. 目前所知政府於「再生能源發展條例」修正草案已著手進行廢棄物再製造成為固體回收燃料的討論。	
委員二			
4. 預定工作項目均已完成。		1. 謝謝委員。	
5. 自評表執行期程，請修正為期末。		2. 已進行修正。	
6. 國外期刊論文撰寫中，後續情形請修正於定稿本。		3. 已投稿論文於「Sustainability」SCI 期刊。	
7. P.57，5.5.4 節內文中圖文無法對應，請修正。		4. 已修正 5.5.4 節。	



委員三 1. 在研究中完全沒提到與題目中「低碳土壤」有任何相關之說明與研究實驗。 2. 所選用測試土壤樣本銅的濃度為 854 ppm，而淋洗試驗之去除率約為 50%，未達到復育所需 200ppm 以下之標準。 3. 對燃燒所產生之廢氣或灰燼所含重金屬濃度未做探討。 4. 本計畫所建議之方法與流程對解決實務問題之可行性甚低。	1. 植物因生長所需利用二氧化碳助其生長，而所釋放出的二氧化碳將被正在成長中的植物利用，可形成低碳循環，補充於 3.8 節農業廢棄物低碳效益。 2. 淋洗效果推測可能因為污染土壤粘性較高淋洗效果較差。 3. 廢氣於 5.5.4 節木屑生質粒鍋爐試燒，灰渣重金屬於 5.5.5 節灰渣重金屬分析進行描述。 4. 本計畫為基礎試驗，希望使用廢棄物資源化方式來降低整治成本。
委員四 6. 計畫成果確實已達研究目的各項成果。 7. 針對以生物吸附材來吸收重金屬之效果與後續作為生質燃料之效益可再評估，不宜依據少量的成果，跨大結論。建議查核及修改以下資料： (1)三種生物吸附材於 3 小時內來吸收重金屬銅達 50%之效果，作為本報告討論之依據。 (2)對生質燃料製造及發熱量均大於 4000 kcal/kg，建議評估其可靠的結果。 8. 建議將審查意見回覆表與 107 案專案成果績效自評表放報告最後面。 9. 建議修正後通過。	1. 謝謝委員。 2. 謝謝委員建議，針對摘要及結論進行修正描述。 3. 已將審查意見回覆表與 107 案專案成果績效自評表放報告最後面。 4. 謝謝委員。



委員五 6. 本研究主要針對農業廢棄物製成重金屬吸附材，並將研發吸附後廢棄物做為再生能源之利用。 7. 請補充說明鉻的型態為六價或三價。 8. 建議未來直接用生物質進行去除重金屬試驗，並與螯合劑的試驗進行比較。 9. 建議補充說明 pH8 時的銅離子是否會形成氫氧化物，進而影響吸附的行為。 10. 而試樣土中重金屬鉻之清除效果為，隨著濃度上升其清除效果隨之增加，並在 0.1 M 時之螯合劑淋洗下，可去除約 20 % 之重金屬鉻。建議補充說明 pH 值對於淋洗效果的影響。 11. 可用於吸附重金屬的生物質已有許多研究，建議未來所使用之生物質應及早規劃。 12. 建議補充所選擇之生物吸附材木屑、造粒木屑及發酵廢渣之基本性質分析，例如孔隙率、比表面積，熱值等。	1. 謝謝委員。 2. 於 37 頁進行說明，主要為三價。 3. 謝謝委員建議。 4. 謝謝委員建議，補充說明於 40 頁。 5. 已補充說明於 40 頁。 6. 謝謝委員建議。 7. 謝謝委員建議，因計畫期程因素無法分析孔隙率、比表面積，之後將尋找資源完成相關分析，熱值如表 19 所述。
委員六 1. 木屑生質粒鍋爐試燒，以乾燥 3 公斤含水率 50% 之含重金屬木屑為目標，至造粒燃料燒完，木屑含水率尚有 23.17%。如鍋爐乾燥槽加蓋，應可降低熱能減損，木屑含水率應可更低。 2. 依實驗結果，發酵廢渣之吸附效果最好，然按報告 P.53 提及因發酵廢渣粉末太細不易成粒，故計畫研究以木屑造粒為主。依此結論，似與本計畫目標預期有落差。 3. P.55 及 P.57，內文引敘之圖與表有誤，請修正。	1. 謝謝委員建議。 2. 發酵廢渣未來可利用混摻的方式，與木屑進行造粒，或是直接燃燒以進行能源利用。 3. 已修正 5.5.4 節。





專案執行績效審核－自評表

項次	類別	缺失點數	自評項目	執行單位檢核		本署審核
				是	否	
一	計畫書核定修正	1 點	依規定期限內備文提送	☒	☐	
		1 點	書面資料完整且無補件情況	☒	☐	
		1 點	報告依格式規定撰寫	☒	☐	
		1 點	依規定期限內繳交電子檔	☒	☐	
		1 點	系統資料依規定期限內登錄且資料登錄完整(含 GRB 系統與本署專案系統)	☒	☐	
二	期中及期末	1 點	依規定期限內備文提送	☒	☐	
		1 點	書面資料完整且無補件情況	☒	☐	
		1 點	報告依格式規定撰寫	☒	☐	
		1 點	依規定期限內繳交電子檔	☒	☐	
		1 點	系統資料依規定期限內登錄且資料登錄完整(含 GRB 系統與本署專案系統)	☒	☐	
三	結案及核銷	1 點	依規定期限內備文提送	☐	☐	
		4 點	結案提送原始憑證清冊及相關資料完整且無補件情況	☐	☐	
四	其他	3 點	計畫主持人配合出席本專案成果發表活動(或指定代理人如協同主持人、同專業且為助理研究員以上職等,備文經本署同意者)	☐	☐	
		1 點	發表期刊論文、專利、技轉等,註明補助單位及中英文致謝,備文副知本署。	☐	☐	
		1 點	計畫執行者於執行期間與單位內各處室溝通良好,行政作業效率良好。	☐	☐	
合計		20 點				

註：執行單位於計畫執行期間進行缺失檢核於期中期末送本署審核，並於期末統一計算。

未依實況登錄者，由本署補登依各階段執行紀錄進行缺失點數扣款。

缺失扣款機制：

- 1.依結案標準，於專案執行期間，視各執行單位行政作業配合度，依「專案執行績效審核－自評表」(附表4)進行績效缺失記點，缺失點數達扣款規定者，依核定第三期款項(總金額20%)按比例扣款(或追繳)。
- 2.缺失點數達5點者第三期款項扣5%，缺失點數達7點者第三期款項扣10%，每增加缺失1點，加扣1%至滿20%為限。

