



行政院環境保護署

110 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

農業廢棄物高值化於選擇性吸附 地下水中五價砷之研究

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立臺灣大學 / 地質科學系
專案主持人：劉雅瑄 教授
專案執行期間：110 年 03 月 19 日起至
111 年 02 月 28 日止

中 華 民 國 111 年 3 月 印製





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)		☒ 研究型 ☐ 模場型	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		國立臺灣大學地質科學系					
機構地址		台北市大安區羅斯福路四段 1 號					
專案主持人		劉雅瑄		職等 / 職稱		教授	
協同主持人		侯嘉洪		職等 / 職稱		教授	
專案名稱	中文	農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究					
	英文	Selective adsorption of Arsenate (V) in groundwater using high-value utilization of agricultural waste					
	關鍵字	地下水砷污染、菇包生物炭、選擇性吸附五價砷、胺基修飾、農業廢棄物高值化					
執行期程		自民國 110 年 03 月 19 日起 至民國 110 年 02 月 28 日止					
專案主持人		姓名：劉雅瑄 Email：yhliou@ntu.edu.tw				專線：02-3366-5873 手機：0921-103-746	
專任助理		姓名：吳柏璋 Email：d07541008@ntu.edu.tw				專線：02-3366-4406 手機：0975-001-022	
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)		專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明	
		1.	人事費用	385,000		(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費	80,000		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用	323,000		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用	0		(含差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用	12,000		(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費	80,000		(1~5 項相加之 10%為限)	
		7.	自籌款	0		(自行籌備款項)	
		申請補助金額(1~6 項)		880,000		總金額：880,000	
		計畫總金額(1~7 項)		880,000		總金額：880,000	

專案主持人 (簽名及蓋章)：_____

日期：_____



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



研究成果中文摘要

全球地下水普遍存在砷污染問題，而現行技術應用於處理含砷地下水皆受限於砷的低選擇性，砷的去除已成為實務整治上的問題。本研究以廢菇包介質(spent mushroom substrate, SMS)作為基材，透過碳化與活化程序製成菇包生物炭(SMS biochar, SMSB)。隨後利用硝酸與四亞乙基五胺(tetraethylenepentamine, TEPA)以迴流嫁接法分別進行酸化修飾與胺基修飾，進而在菇包生物炭上批覆對五價砷具有吸附選擇性之胺官能基團(amine group)，促使五價砷的吸附容量提升。製備而成之菇包生物炭複合材料(SMSB-TEPA)將藉由比表面積及孔徑分析儀、X 射線光電子能譜儀、場發射掃描電子顯微鏡與傅立葉轉換紅外線光譜儀進行物化特性分析，為掌握複合材料之最佳製備條件。研究成果顯示，控制活化程序可使 SMSB 的比表面積提升至 $459.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，高於初始的比表面積約 3.4 倍。值得一提的是，經由酸化修飾後的菇包生物炭觀察到羧基($-\text{COOH}$)之鍵結，其有利於胺基修飾階段羥基($-\text{OH}$)與胺基($-\text{NH}_2$)的置換反應。於胺基修飾後，可明顯觀察到 $-\text{NH}$ 與 $-\text{NH}_2$ 二者胺基的特徵峰，而 $-\text{COOH}$ 及 $-\text{OH}$ 的特徵峰則不顯著，說明 $-\text{OH}$ 與 $-\text{NH}_2$ 的置換成功製成菇包生物炭之高值化複合材料。SMSB-TEPA 複合材料表面所披覆之 TEPA 可提供大量的胺基活性點位與優異的吸附親合性，有助於增進五價砷的吸附效能。相比於 SMSB 材料的吸附容量與吸附速率，SMSB-TEPA 複合材料對五價砷的吸附容量提高將近 3 倍、吸附速率提高約 2 倍，其結果可能歸因於 TEPA 吸附五價砷的機制，SMSB-TEPA 複合材料表面的 TEPA 可通過質子化的過程獲得正電荷，可促使帶負電的五價砷物種以靜電吸引的方式去除。整體而言，研究計畫已完成 SMSB-TEPA 複合材料於五價砷去除之可行性研究，並對於處理含砷污染地下水的技術需求具有實務應用價值與發展潛力，實符合廢棄物高值化、資源循環再利用之新穎技術。

關鍵字：地下水砷污染、菇包生物炭、選擇性吸附五價砷、胺基修飾、農業廢棄物高值化



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



研究成果英文摘要

Arsenic contamination in groundwater has existed for decades. In Southeast Asia countries, the issue of arsenic contaminations in both the drinking water and groundwater has attracted a lot of attention due to its toxic and carcinogenic nature. Nowadays, the selective removal methods for arsenic have been emphasized. Biochar (BC) is one of the materials that have been widely discussed sustainable remediation for arsenic removal, which recognized as an emerging technology. The BC can be enhanced through the high-quality value utilization of agricultural waste such as surface activation by thermal pyrolysis and surface modification. In this study, the BC was made by spent mushroom substrate (SMS). The SMS biochar (SMSB) is prepared through the physical activation of carbon dioxide. The mechanism of selective adsorption was investigated to enhance the selective adsorption of arsenate on high-quality BC. The objectives of this study are using high-value utilization of agricultural waste for selective adsorption of Arsenate in groundwater. The surface characteristics were investigating by BET, XPS, SEM and EDS method. The results were used to evaluate the selective adsorption of arsenate by high-value utilization methods. The surface properties of the material for further subsequent evaluation of selective adsorption of arsenate performance. The results showed that the activation process could increase the specific surface area of SMSB to $459.8 \text{ m}^2/\text{g}$, which is about 3.4 times higher than that of carbonized SMSB (without activation). It is worth mentioning that the bonding of the carboxyl group ($-\text{COOH}$) was observed in the SMSB after the acidification modification, which facilitated the replacement reaction of the hydroxyl group ($-\text{OH}$) with the amine group ($-\text{NH}_2$) in the amine modification. After the amine modification, the peak of the amine group ($-\text{NH}$ and $-\text{NH}_2$) was clearly observed, while the peaks of $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$ were not significant. The results indicate that the replacement of $-\text{OH}$ and $-\text{NH}_2$ is successful, resulting in a high-value SMSB composite material. Notably, the TEPA coating on the surface of SMSB-TEPA composite provides a large amount of active sites of amine groups and excellent affinity for adsorption, based active sites and excellent adsorption affinity, which can help to improve the adsorption performance of As(V). Compared with SMSB material, the adsorption capacity of SMSB-TEPA composite material for As(V) is increased nearly three-fold and the adsorption rate is increased about two-fold. The results are attributed to the mechanism of As(V) adsorption by TEPA. The TEPA could obtain a positive charge by protonation and subsequently remove the negatively



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

charged As(V) species by electrostatic attraction. Overall, the research project has completed the feasibility study of SMSB-TEPA composite material for As(V) removal. This study has practical application value and development potential for the treatment of arsenic-contaminated groundwater, which is in line with the novel technology of high-value waste and resource recycling.

Keywords: Arsenic-contaminated groundwater, Spent mushroom substrate biochar, Selective adsorption of As(V), Amine modification, Valorization of agricultural wastes



目次

一、前言	1
二、研究目的	3
三、文獻研討	5
3.1 地下水砷污染現況	5
3.2 砷的型態與其特性	9
3.3 砷的選擇性移除策略	10
3.4 以農業廢棄物製備生物炭	13
3.5 胺基於五價砷選擇性之去除	16
3.6 多胺基吸附劑嫁接方法	18
四、研究方法與過程	19
4.1 研究規劃	19
4.2 高值化生物炭材料之製備	20
4.2.1 菇包生物炭	20
4.2.2 氧化型生物炭	21
4.2.3 胺化型生物炭	22
4.3 生物炭材料物化特性分析	23
4.4 吸附實驗	25
4.5 研究設備與貴儀使用情形	29
4.6 工作進度甘特圖	30
五、結果與討論	31
5.1 菇包生物炭之物化特性分析	31
5.1.1 比表面積與孔徑分布	31
5.1.2 表面型態及元素分析	34
5.2 氧化型生物炭之物化特性分析	35
5.2.1 比表面積與孔徑分布	35
5.2.2 化學鍵結型態分析	38
5.2.3 表面型態及元素分析	42
5.3 胺化型生物炭之物化特性分析	43
5.3.1 比表面積與孔徑分布	43
5.3.2 化學鍵結型態分析	45
5.3.3 表面型態及元素分析	48



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

5.4 生物炭之批次式吸附試驗	50
5.4.1 TEPA 嫁接量之影響	50
5.4.2 吸附動力學與吸附等溫線	51
六、結論	53
七、參考文獻	54



圖次

圖 3.1 地下水層中自然砷於全球之分布	5
圖 3.2 臺灣地下水砷濃度潛勢範圍	6
圖 3.3 河內地下水砷濃度分布	7
圖 3.4 河內地區地下水層砷濃度擴散方式監測	8
圖 3.5 砷的 Eh-PH 關係圖與酸解離常數	9
圖 3.6 現階段常用於砷的移除策略	10
圖 3.7 以吸附方法選擇性去除水體中的砷	11
圖 3.8 高值化生物炭之示意圖	13
圖 3.9 胺官能基選擇性去除五價砷之機制	16
圖 3.10 多胺基吸附劑於碳材表面之嫁接過程	18
圖 4.1 研究架構流程圖	19
圖 4.2 廢菇包介質之碳化與活化程序	20
圖 4.3 菇包生物炭之酸化修飾	21
圖 4.4 菇包生物炭之胺化修飾	22
圖 4.5 生物炭複合材料選擇性吸附五價砷之示意圖	25
圖 5.1 菇包生物炭於碳化後之(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖	32
圖 5.2 菇包生物炭於不同活化溫度與時間下之(a, c)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b, d)孔徑分布曲線圖	32
圖 5.3 菇包生物炭(SMSB-800-30)之表面型態及元素分析	34
圖 5.4 氧化型生物炭於不同硝酸濃度與酸化時間下之(a, c, e)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b, d, f)孔徑分布曲線圖	36
圖 5.5 氧化型生物炭於不同酸化時間之 XPS 全譜圖掃描	39
圖 5.6 氧化型生物炭於不同酸化時間 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素之高解析圖譜	39
圖 5.7 氧化型生物炭於不同酸化濃度之 XPS 全譜圖掃描	40
圖 5.8 氧化型生物炭於不同酸化濃度 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素之高解析圖譜	40
圖 5.9 氧化型生物炭(SMSBA-40-1)之表面型態及元素分析	42
圖 5.10 胺化型生物炭於不同濃度下之(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖	44
圖 5.11 胺化型生物炭於不同胺化濃度之 XPS 全譜圖掃描	46
圖 5.12 胺化型生物炭於不同胺化濃度 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素之高解析圖譜	46
圖 5.13 胺化型生物炭(SMSBA-TEPA10%)之表面型態及元素分析	48



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

圖 5.14 胺化型生物炭(SMSBA-TEPA20%)之表面型態及元素分析	49
圖 5.15 胺化型生物炭(SMSBA-TEPA40%)之表面型態及元素分析	49
圖 5.16 菇包生物炭於不同 TEPA 添加量對五價砷吸附效能之影響	50
圖 5.17 菇包生物炭與胺化型生物炭對五價砷之(A)吸附動力及(B)等溫吸附模 式	52



表次

表 3.1 臺灣各類水質標準砷污染管制標準	6
表 5.1 菇包生物炭之比表面積與孔洞特性	33
表 5.2 氧化型生物炭之比表面積與孔洞特性	37
表 5.3 氧化型生物炭表面官能基之百分比	41
表 5.4 胺化型生物炭之比表面積與孔洞特性	44
表 5.5 胺化型生物炭表面官能基之百分比	47
表 5.6 菇包生物炭與胺化型生物炭對五價砷之吸附動力模式試驗參數	52
表 5.7 菇包生物炭與胺化型生物炭對五價砷之等溫吸附模式試驗參數	52



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



一、前言

「水」為人類生活中不可或缺的一項資源，近年來隨著氣候變遷，水資源的可用性及分布產生了大幅的變動，聯合國於 2014 年所發布的 17 項永續發展目標(sustainable development goals, SDGs)，其中，目標六強調潔淨水資源及衛生(clean water and sanitation)，並且在其他永續發展目標項目中，亦有與水息息相關密不可分處。聯合國(2020)公告之世界水報告中提出，在過去一世紀以來，人類對於水資源的需求已提升六倍，並且對於水資源的需求量，每年仍以約 1% 的速度增加。因此，為有效提供更多可使用的水資源，水處理程序的優化，並且對於特定污染物具有選擇性去除的方法，為當今需要努力發展的重要項目。

為加速我國環境的改善，行政院環保署所發表的 110 年度施政計畫中強調將以「清淨空氣」、「循環經濟」、「改善水質」、「永續世代」、「友善環境」與「精進生活」為施政主軸，並且在施政目標第二項中強調必須強化事業廢水管理與再利用及土壤與地下水污染整治。我國近年來受到氣候變遷的影響，水資源分布不均造成中南部缺水問題日益嚴重，地下水變成為人民仰賴的重要水源，因此土壤及地下水污染的議題日漸受到重視。許多水質分析調查中發現臺灣部分地區陸續出現污染場址，對於日後的整治問題刻不容緩。在提升生活環境品質同時順應國際發展趨勢下，以循環經濟為出發點將農業廢棄物轉值再利用，並應用於環境處理的方式已推行多年，農業局近年大力推動農業廢棄物製備出生物炭(biochar)，藉由生物炭的製備，打破傳統農業廢棄物僅能燃燒作為灰質肥料的思維，更進一步提升農業廢棄物的價值。

近年來，地下水中砷污染的問題在國際及臺灣的影響日漸受到重視，如何有效處理並降低地下水體中的砷污染濃度同時開發對於砷具有選擇性的材料，為現階段受到國際重視的議題之一。另一放面，以生物炭進行地下水整治、土壤復育及固炭等，除可有效將農業廢棄物再利用外，亦是應用於環境處理方面友善性較高的材料之一，將生物炭應用於地下水砷污染的處理，以達到循環經濟的概念。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



二、研究目的

本計畫之研究目的在於使用生物廢棄物配合物理活化程序製備出活性生物炭，並於表面嫁接官能基製備出高值化活性生物炭，並應用於 As(V) 的選擇性吸附研究。研究核心為高值化之活性生物炭，藉由將農業廢棄物的轉值，應用於地下水中砷的選擇性去除，以提升水體中 As(V) 之去除效果。研究主要分為三個階段：

第一階段：以農業廢棄物製備活性生物炭

首先，針對現階段之農業廢棄物進行盤查，配合農業局及臺灣生物炭產業發展協會所推廣之生物炭研究成果，配合物理活化方式，製備出活性生物炭。

第二階段：高值化活性生物炭製備

延續第一階段所產出之活性生物炭，藉由於表面價接對 As(V) 具有選擇性之官能基，配合對於材料表面的物理化學特性分析，製備出對 As(V) 具有選擇性的高值化活性生物炭。

第三階段：高值化活性生物炭於 As(V) 選擇性吸附研究

利用高值化活性生物炭對於砷進行批次式吸附試驗，以確立高值化活性生物炭對於 As(V) 之選擇性，同時釐清選擇性機制及去除效率分析，進而完成高值化活性生物炭於 As(V) 選擇性吸附之研究。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



三、文獻研討

3.1 地下水砷污染現況

砷在世界各國地下水的污染問題已存在多年，許多國家如孟加拉、越南、印度、中國等，在砷在其飲用水及地下水的污染已成為一個嚴重的問題。現階段的研究中已證實全球有超過一億的人口生活在地下水層砷濃度高於 0.01 mg/L 的環境下(Bhattacharya et al., 2002)，而砷在地殼中的平均濃度約為 1.8 mg/kg，目前地下水層中自然砷的來源主要係由於地殼生成時，岩漿中的其中一種物質，並且在經過板塊擠壓的過程中擴散至含水層。2019 年由學者 Mukherjee 組織跨國研究團隊(圖 3.1)，對於全球地下水層砷的分布進行之現況統整，文中指出全球受到砷污染的範圍及其於地層中的分布情形，並且指出 34 個世界上受到砷污染較為嚴重的區域。其中明確指出臺灣的嘉南平原區域(編號 17)地下水層中部分地區砷含量濃度高於 1,820 $\mu\text{g/L}$ ，主要係由於地殼生成時的火山泥流所貢獻(Mukherjee et al., 2019)。

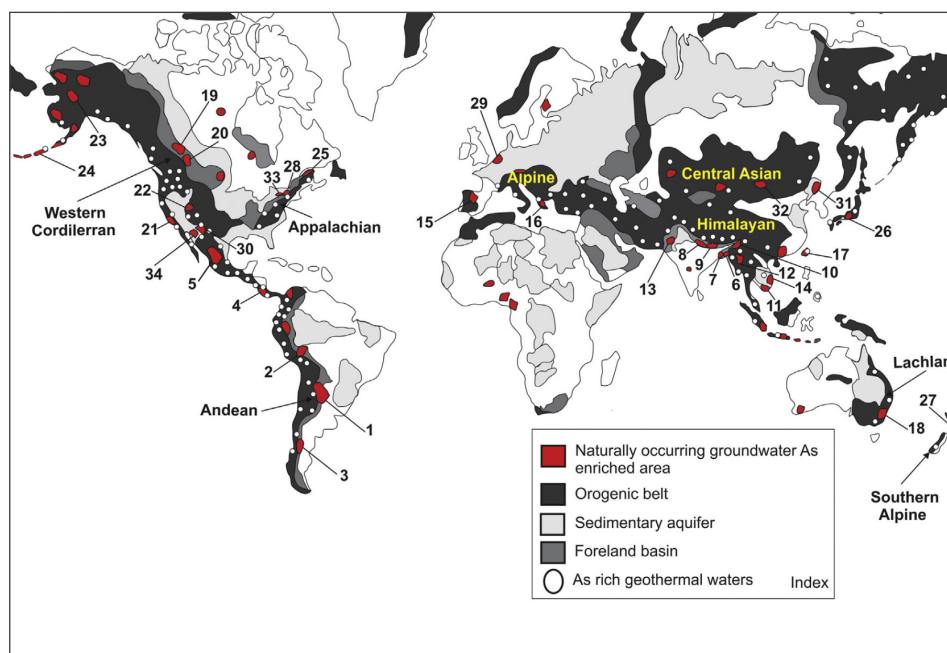


圖 3.1 地下水層中自然砷於全球之分布(Mukherjee et al., 2019)



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

臺灣於 1950 年代末期於嘉南平原地區開始出現烏腳病，在調查結果後是由於當地飲水用井中含有高濃度砷所造成。為此，在環保署所訂定的水質標準中，對於砷濃度的管制具有完善的標準(表 3.1)。環保署於全臺灣佈署監測井，以瞭解砷於臺灣地下水體之分布與濃度，環保署(2021)所公告臺灣地下水砷濃度潛勢範圍主要匡列地下水砷濃度超過第一類地下水污染監測標準(0.025 mg/L)機率大於 75%的地區(圖 3.2)，分布於濁水溪沖積扇、嘉南平原、屏東平原及蘭陽平原等四區。同時在統計報告中指出，在嘉南平原及蘭陽平原兩個區域的監測井中，地下水層的砷濃度含量較高，並且有少數監測井之砷濃度為標準質之 3-10 倍。而現階段在臺灣地下水砷整治的研究中，除以砷為標的污染物外，亦需要考量鐵、錳離子、鹽類與鹼(土)金屬離子與重金屬等物質之干擾，可能在整治的過程造成影響。

表 3.1 臺灣各類水質標準砷污染管制標準(環保署，2021)

各類水質標準	砷規範濃度(mg/L)
地下水污染監測標準	第一類(飲用水水源)
	第二類(非飲用水水源)
地下水污染管制標準	第一類(飲用水水源)
	第二類(非飲用水水源)
灌溉用水水質標準	
飲用水水源水質標準	
飲用水水質標準	

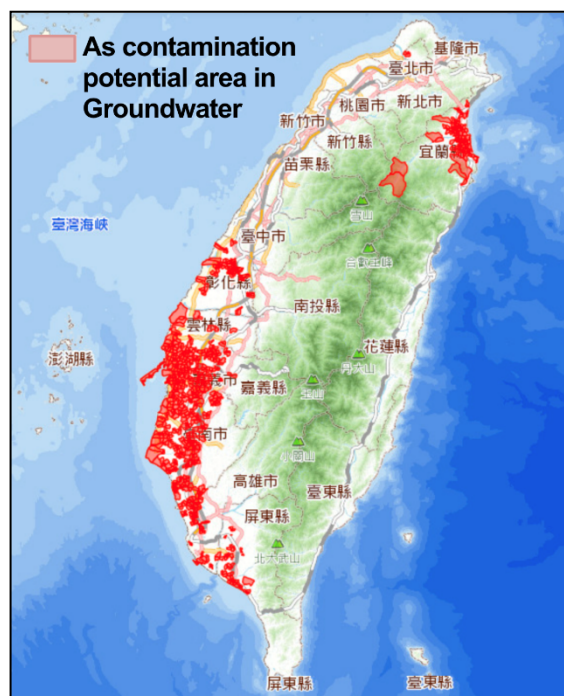


圖 3.2 臺灣地下水砷濃度潛勢範圍(環保署，2021)



三、文獻研討

砷對於人體的影響屬於生物累積(bioaccumulation)的方式，當水體中的砷污染源透過水循環及食物鏈累積於人體中，將有可能造成肝腎臟受損、皮膚癌和手腳潰瘍等直接與間接健康問題(Bhowmick et al., 2018)。Srivastava et al. (2020)出版之書籍「Arsenic in Drinking Water and Food」中，針對砷在環境中的型態、傳輸及污染等問題進行探討，文中提到東南亞為世界受到砷污染最為嚴重之區域，其原因可分為兩個部分。第一部分來自於地球形成時就已存在於地殼的岩石中，第二部分則是由於人類曾經大量使用殺蟲劑、除草劑及其他工業上使用，透過水作為媒介造成的環境污染。並且在砷污染最嚴重的 23 個國家中，總計至少有一億多的人口暴露於砷污染的環境下。另外，在今年度的研究結果中提到在亞洲地區受到砷污染最嚴重的前五個國家為中國、孟加拉國、印度、巴基斯坦及越南(Shaji et al., 2021)。其中，越南近十年來因經濟快速發展大量抽取地下水，以首都河內之地下水砷污染最為顯著(Stopelli et al., 2020)。河內地區砷污染的問題最早於 2001 年藉由觀測井被提出，主要分布於紅河流域地區。圖 3.3 為學者首次針對河內地區之監測井砷濃度分布之調查，圖中以不同顏色標示監測井中的砷濃度範圍，其中可看出越靠近紅河附近的區域砷含量濃度越高，並且在 2009 年重新經過調查後發現，嚴重地區砷在地下水中的濃度已高於 3,000 $\mu\text{g/L}$ (Berg et al., 2001; Mukherjee et al., 2009)。

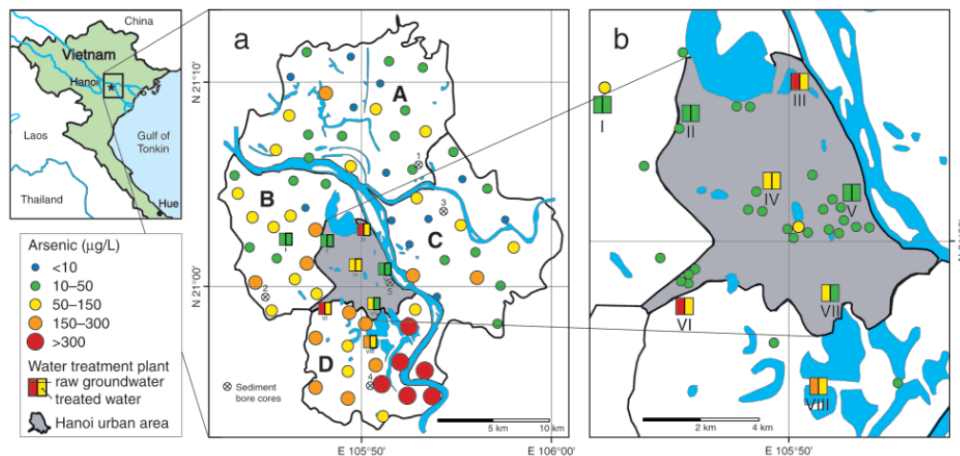


圖 3.3 河內地下水砷濃度分布(Berg et al., 2001)



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

為釐清河內地下水層中砷來源，Postma et al. (2017)藉由地層及地下水抽取點，配合監測測井的觀察了解到砷在地下水層中的蓄積及擴散方式。首先可排除地下水層中的砷由紅河來的可能性，紅河的砷的含量幾乎趨近於 0，隨著一路觀察抽水處與紅河間的觀測井顯示，由於原先地下水層中的地下水被抽出，為了要補足地下水層中的水，河水經由擴散補足被抽出之地下水，而在擴散的過程中，河水中的溶解有機碳發生氧化反應，進而導致地層中含砷之鐵氧化物產生還原反應，含砷之鐵氧化物在發生還原反應時釋放出砷物質並溶解於水中。由不同的監測井的砷含量濃度可發現(圖 3.4)，距離河岸越遠的監測井所抽出之水樣，水中的砷含量濃度越高，河水經過較長距離的擴散而持續與地層中的含砷鐵氧化物進行反應而釋放出更多得砷物質，使得砷物質累積於水中因而測得較高的砷物質濃度(Postma et al., 2017)。

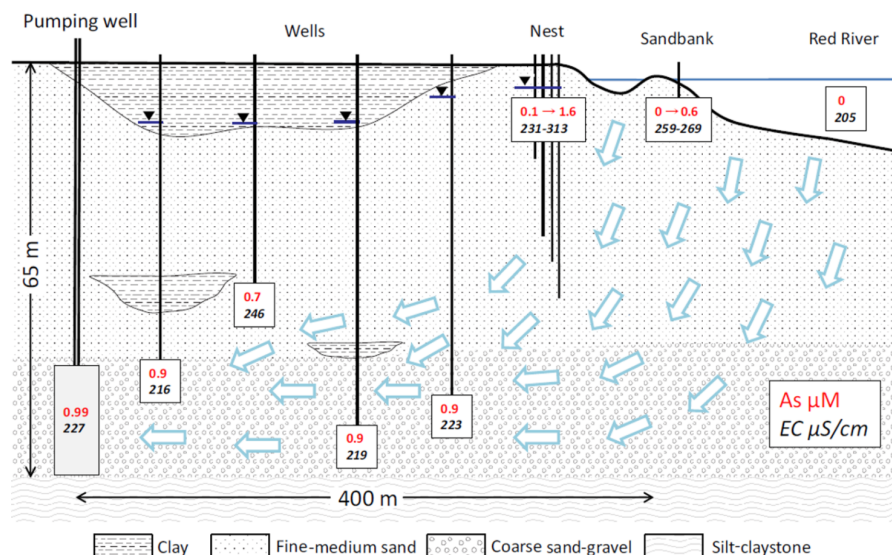
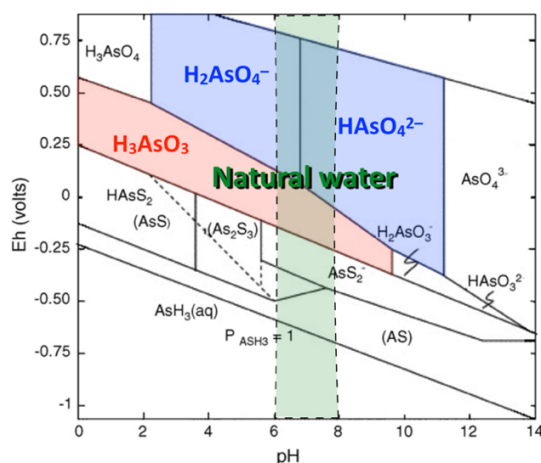


圖 3.4 河內地區地下水層砷濃度擴散方式監測(Postma et al., 2017)



3.2 砷的型態與其特性

在環境中，砷可分為有機砷及無機砷兩種，其中由於地下水屬於缺氧環境，故在地下水體中砷的物種又以無機砷為主，無機砷又可分為五價砷及三價砷，並且在環境中有不同的氧化還原態，地下水中的砷物種又可分為砷酸鹽(arsenate, As(V))及亞砷酸鹽(arsenite, As(III))。就生物毒理學角度而言，As(III)的毒性大於 As(V)，而兩種無機砷在地下水中的型態受到氧化還原電位(Eh)和 pH 值的影響而有所不同。圖 3.5 為砷在水體中 Eh-pH 的關係圖，圖中可瞭解到 As(V)的型態主要以 pH 值 6.9 為分界，當 pH 值小於 6.9 時，主要係以 $\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$ 存在於水體中，而 pH 值大於 6.9 時，則以 $\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$ 的含氧陰離子形態存在於環境中。另外，在極端的酸性及鹼性條件下以 $\text{H}_3\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^0$ 及 $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ 的形式存在。As(III)在水體中大多以亞砷酸的形式存在於環境中，當 pH 值小於 9.2 時以 $\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ 的形式存在，pH 值大於 9.2 時則以 $\text{H}_2\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^-$ 的形態存在。



Acid-Base Equilibrium	K_a
$\text{H}_3\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4 = \text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$10^{-2.2}$
$\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^- = \text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-6.9}$
$\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-} = \text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-} + \text{H}^+$	$10^{-11.5}$
$\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3 = \text{H}_2\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^- + \text{H}^+$	$10^{-9.2}$
$\text{H}_2\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^- = \text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-12.2}$
$\text{HAsO}_3^{2-} = \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+$	$10^{-13.7}$

圖 3.5 砷的 Eh-pH 關係圖與酸解離常數



3.3 砷的選擇性移除策略

現階段常用於地下水砷物質去除的方式包含化學混凝、高級氧化程序、離子交換及逆滲透膜等方式(Singh et al., 2015)。然而，在現有的砷去除程序中仍有許多須納入考量的問題，如高操作成本、高能耗、離子選擇性低、化學藥劑的添加及二次污染物等問題，均為現階段需要解決的問題。因此，選用低成本、低能耗、高離子選擇性具備永續及循環經濟概念的技術為現階段需要努力的目標。針對現階段常用於砷的移除策略，Weerasundara et al. (2021)對於砷的移除方法進行統整，文章中提到目前砷的選擇性可藉由預氧化(pre-oxidation)、吸附(adsorptive)、離子交換(ion exchange)、沉澱(precipitative)及分離(separation)的方式進行去除，如圖 3.6 所示。

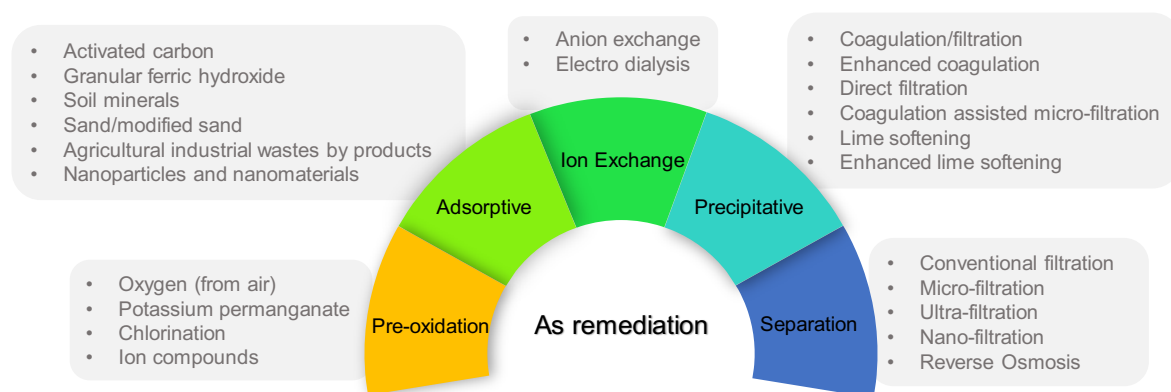


圖 3.6 現階段常用於砷的移除策略(Weerasundara et al., 2021)

由於砷在地下水具有 As(V)帶負電及 As(III)不帶電的兩種形式，常見於砷酸鹽及亞砷酸鹽的去除研究中，砷酸鹽因以離子型態存在於環境中，可以吸附或離子交換的方式自水體中移除，而不帶電的亞砷酸鹽則需藉由添加氯、過氧化氫或臭氧的方式將亞砷酸氧化為砷酸鹽再進行去除。為進一步提升 As(V)及 As(III)的去除效率，近年來對於砷的選擇性去除研究亦日漸增加，目前對於砷的選擇性的物化方法大約可分為四種：

1. 電混凝(electrocoagulation)

以電混凝方式去除水中砷的程序主要分為兩步驟，第一步驟首先將欲處理水體中之 As(III)經過轉換為 As(V)，再者透過電混凝程序中所產生之凝結劑去除水體中之 As(V)，凝結劑的生成主要取決於陽極材料，常用的陽極材料如：鋅及銅。在電場的施加後陽極表面發生氧化反應，進而生成 $Zn(OH)_2$ 及 $Cu(OH)_2$ 之凝結劑(Ali et al., 2013, Wan et al., 2011)，進而去除水中之 As(V)。另一方面，文獻中表明在去除砷的過程中，水中其他離子物質，如鎂、鈣、硫酸鹽、硝酸



鹽及氯化物等。在進行移除的過程中具有提供水中導電度的特性，可有效提升對於身在水體中的選擇性移除，並且並無顯著的競爭影響出現(Ali et al., 2012)。

2. 吸附(adsorption)

吸附法為最常應用於砷去除方式，其具有操作簡單、成本低及無污泥產出的優勢。在吸附法中吸附材料為影響吸附效果的主要原因之一，材料表面的比表面積、孔徑大小、穩定性、表面化學可調性、及成本等均為挑選材料需要考量的因素。圖 3.7 為 Weerasundara 等人針對現階段常用於砷選擇性研究之吸附劑對於水中砷選擇性機制進行之統整，吸附機制大致上可分為四種：

- (1) 內球複合體(inner-sphere complex formation)：以鐵氫氧化物為例，鐵氫氧化物表面經過斷鍵的方式與水體中的 As(V)進行反應達到選擇性吸附的效果。
- (2) 外球複合體(outer-sphere complex formation)：以鋁氧化物為例，鋁氧化物藉由電性吸附的方式對水體中 As(V)進行去除。
- (3) 化合物沉澱：以鐵為例，水中之鐵離子可與 As(V)形成化合物沉澱。
- (4) 生物吸附：將水體中的砷透過生物蓄積的方式去除水中的砷物質。

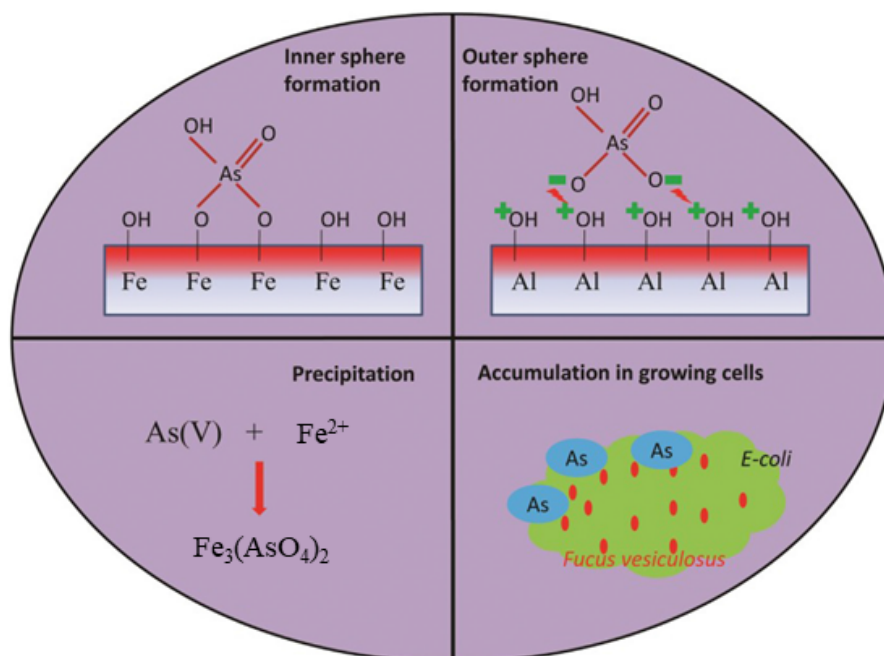


圖 3.7 以吸附方法選擇性去除水體中的砷(Weerasundara et al., 2021)



3. 離子交換(ion-exchange)

利用樹脂對於砷進行選擇性的去除方式在不同性質之樹脂反應有所不同，就 As(V)而言藉由陰離子交換樹脂對於 As(V)具有去除效果，但對 As(III)無去除效果，其原因係由於 As(III)在常見水體中以不帶電的形式存在，而 As(V)在水體中則帶負電，因此以陰離子交換樹脂去對於 As(V)有去除效果。然而，普通的交換樹脂可藉由離子及化合物表面電性將離子進行區分，但並無顯著的選擇性，因此以無晶型之三價鐵對樹脂表面進行修飾，研究結果中顯示球型之三價鐵物質，在表面可與 As(III)形成水和型態之鐵氧化物，而 As(V)則與三價鐵物質發生配位交換的反應，因而對於水中之砷物質可有效進行選擇性去除 (Vatutsina et al., 2007)。

4. 膜過濾(membrane filtration)

以膜過濾方式對於水體中進行選擇性去除的方法，係由離子交換樹脂表面修飾的概念衍生而來，Yang et al. (2019)於膜表面披覆雙功能咪唑基離子液體(bifunctional imidazole-based ionic liquids)，利用膜表面的電負性對於水體中的 As(V)產生靜電排斥力，並應用於正滲透(forward osmosis)系統中，研究結果中對於 As(V)具有 99.5%的去除效果，且可觀察到表面較不易產生砷積垢的問題。



3.4 以農業廢棄物製備生物炭

生物炭(biochar)為近年國際上重點發展的材料之一，生物炭係為生物廢棄物在低氧的狀態下進行高溫熱裂解反應所形成之產物。因其具有多孔性及高比表面積，目前被大量應用於碳封存(Woolf et al., 2010)、土壤復育(Atkinson et al., 2010)及吸附劑之製作。在碳封存原理係利用生物炭經過熱裂解的程序後，具有高生物惰性，不易被生物進行分解，且其半衰期長 1,000 年以上，短時間內不會以二氧化碳的形式存在於環境中等特性，從而達到固碳的效果(Spokas, 2010)。再者，除了經由熱裂解後之生物炭為微鹼性，可中和酸性土壤之外，大多數生物廢棄物中多有孔洞結構，有利於微生物的生存，增加土壤生態多樣性，因此，利用生物炭的微鹼性及多孔性兩種特性，可有效地達到土壤復育之目的(Lehmann et al., 2011)。另一方面，為增加生物炭在環境上的應用，近年來對於生物炭的高值化方法亦有許多新的突破。El-Naggar et al. (2019)針對現階段生物炭常見的高值化方法進行統整，主要可分為五大類(圖 3.8)：

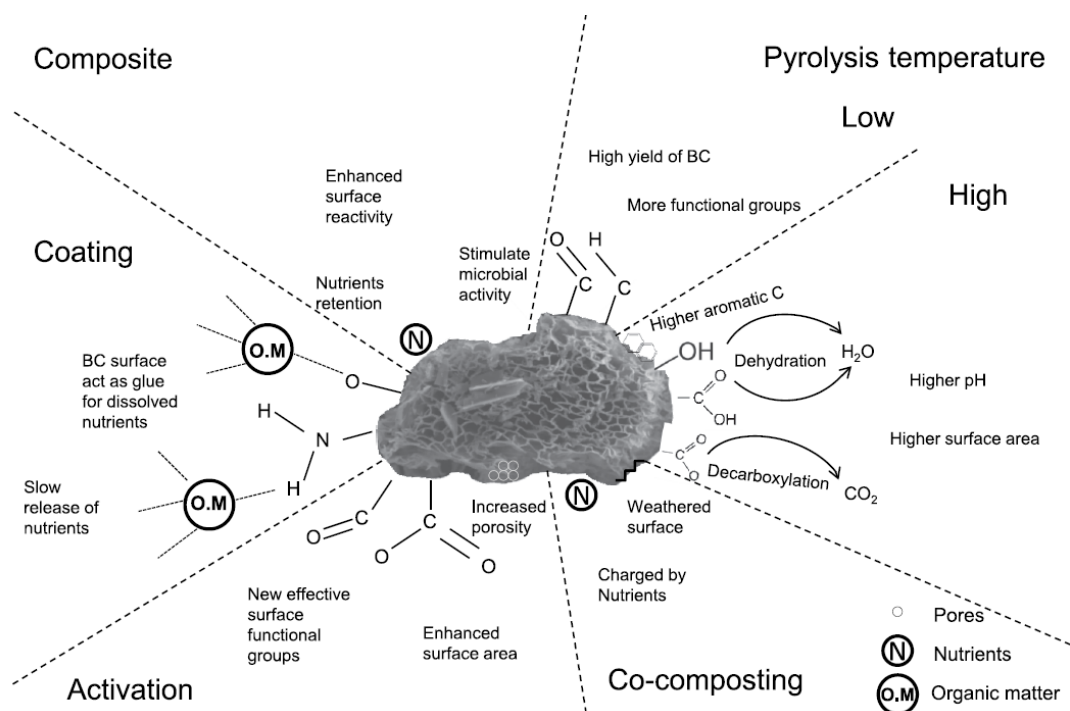


圖 3.8 高值化生物炭之示意圖(El-Naggar et al., 2019)



1. 熱裂解(pyrolysis)

利用熱裂解方式高值化生物炭可分為高溫熱裂解及低溫熱裂解兩部份，針對不同的再利用方式，選擇不同的燒結溫度或的不同性質的生物炭，以高溫進行熱裂解獲得之生物炭，在熱裂解的過程中可排除其他有機物值，可獲得比表面積較高及碳含量較高的生物炭。而低溫熱裂解可獲得產率較高生物炭，且在低溫的情形下，較多有機質被保留下來，因此相較於高溫熱裂解獲得之生物炭表面有更多的官能基，可藉由分析表面官能基針對特定需求進行應用(El-Naggar et al., 2019)。

2. 複合材料(composite)

將生物炭與其他物質進行混合製備出複合材料，並應用於土壤復育，由於土壤在長時間使用下肥沃度會下降，藉由複合材料的製備，可將肥料與生物炭混合後將其至於土壤中利用生物炭的特性，肥料可有效於土地中進行擴散，相較於傳統直接將藥劑到入土中，可確保有效復育土壤。再者，亦可搭配吸附劑製作出複合材料用於土壤整治，目前已證實可有效去除土壤中之有機及重金屬污染物(Beesley et al., 2011; Steiner et al., 2008)。

3. 表面修飾(coating)

除上述之複合材料外，可針對生物炭表面進行修飾，利用化學方式對於生物炭表面進行修飾，常見的修飾方法為利用化學物質配合水熱、熱裂解等方式將官能基修飾於生物炭表面，藉由不同官能基對於污染物的特別吸附及反應，可有效提升生物炭對於污染物的選擇性及去除效率。舉例而言，將生物炭與硫酸及二氧化矽於 60°C 下進行聚合反應，再以 95°C 進行碳化所獲得被修飾過後之生物炭，可有效吸附水中之葡萄糖，並且將吸附之葡萄糖利用弱酸進行脫附後，可有效再生並重複進行使用(Li et al., 2012)。

4. 活化(activation)

以物理方法或化學方法對生物炭表面進行活化，可有效增加生物炭之比表面積，並作為吸附試驗之材料。在活化的方法中，針對比表面積及孔洞的不同需求，可搭配不同的活化方式。化學活化法中最常見的為 KOH 活化法，藉由鹼性的藥劑對於材料表面進行侵蝕，進而獲得高比表面積的活性生物炭材料，然在使用過程中需注意藥劑及原料之配比，以避免藥劑侵蝕過量造成材料結構崩壞的問題(Yeh et al., 2015)。而物理活化法相較於化學活化法屬於較為溫和的方式，常見的物理活化法為二氧化碳活化法及水蒸氣活化法，將生物炭放置於



二氧化碳或水蒸氣的高溫環境下，藉由氣體遇熱膨脹的機制將原有的孔洞擴大(Kapteijn et al., 1984)。然而，在使用化學活化法的過程中常有需要使用大量清水進行清洗，故在環境面的使用上以物理活化法所製備出之活性生物炭有較高之環境友善性。

5. 共同堆肥(co-composting)

以生物炭進行土壤復育的方式除了製備成複合材料的方式外，亦可使用共同堆肥的方式進行，主要係將固體肥料與生物炭顆粒均勻混合後於土壤中使肥料均勻擴散，在共堆肥的方法中目前已研究出對於堆肥有七項好處：(1)增加堆肥的有機物及含量及腐化程度、(2)改善堆肥中混合物直之均勻性、(3)有效調整堆肥中的碳氮比、(4)提升堆肥中微生物活性、(5)提升堆肥溫度、(6)減少堆肥滲出液所造成的養分損失及(7)減少溫室氣體排放(Khan et al., 2014; Prost et al., 2013; Steiner et al., 2011)。共同堆肥的方式在製作成本與運作成本較其他方式低，且可有效對於農業廢棄物進行回收並且具有永續發展的優勢。



3.5 胺基於五價砷選擇性之去除

使用官能化方式高值化吸附劑的表面以增加砷的選擇性，亦有許多研究進行討論，常見如羧基及酚基，其形成方式為於低溫缺氧條件下對生物廢棄物進行碳化的過程中所形成之官能基團。在 2010 年時由 Gibaud 與 Jaouen 團隊 (Gibaud and Jaouen, 2010) 首先提出在酚上嫁接 -NH_2 官能基，在表面質子化的過程中，可靜電吸引砷酸鹽(圖 3.9 a)。再者，Fan et al. (2012) 研究發現，在商用活性碳表面的 -NH_2 對於水中 As(V) 具有良好的選擇性，其反應為嫁接於活性碳表面的 -NH_2 在表面獲得一個氫離子後與水中 $\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$ 進行嫁接，進行 As(V) 的選擇性吸附。再者，Lee et al. (2017) 於活性碳纖維表面價接不同的胺官能基 ($\equiv\text{N}$ 、 $=\text{NH}$ 及 -NH_2) 的實驗中發現，嫁接 -NH_2 官能基的活性碳纖維對於 As(V) 具有最好的去除效果。另外，在 Vithanage et al. (2017) 的文獻中提出 -NH_2 官能基與 As(V) 選擇性的反應機制。生物炭在表面嫁接 -NH_2 官能基後，與氫離子發生質子化反應形成 $\text{-N}^{\oplus}\text{H}_3$ ，可與水中的 As(V) 於表面形成 -NH-AsO_4 (圖 3.9 b)。

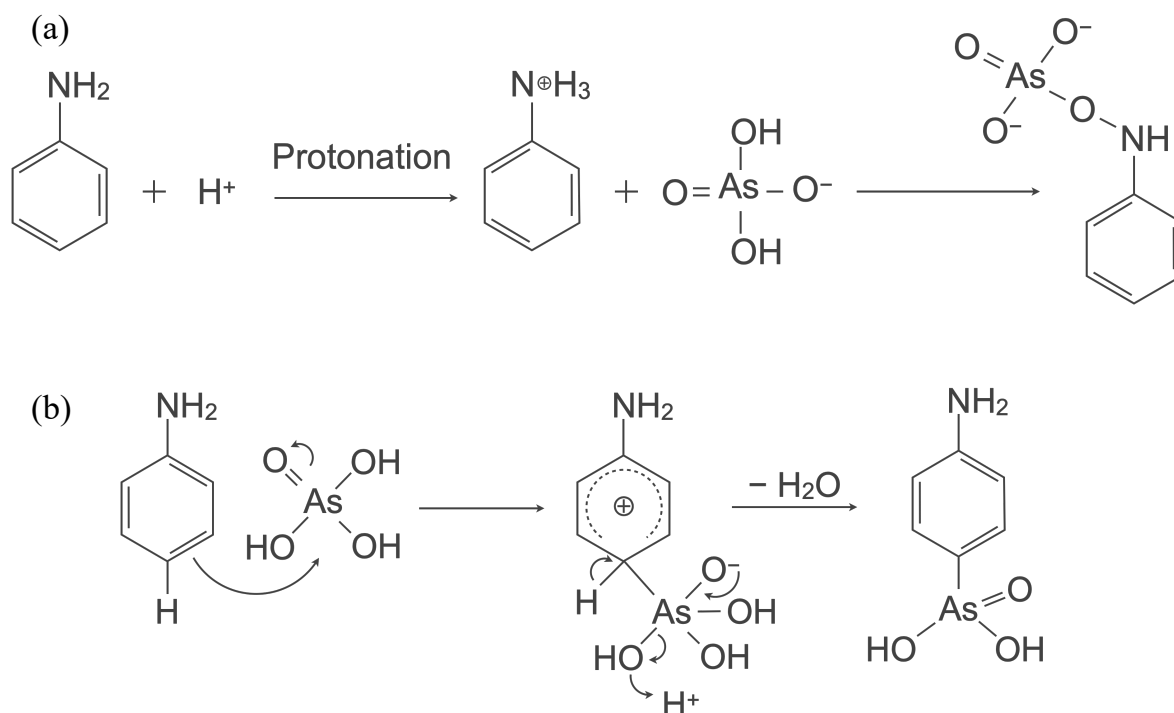


圖 3.9 胺官能基選擇性去除五價砷之機制(Gibaud and Jaouen, 2010; Tytlak et al., 2015; Vithanage et al., 2015; Vithanage et al., 2017; Alkurdi et al., 2019)



目前對於生物炭表面嫁接-NH₂ 並進行 As(V)選擇性吸附的相關研究發展程度，以達到概念驗證並於實驗室可行性測試達到驗證階段，並且在近年許多研究中對於其中之反應機制仍有討論空間。

在確定胺官能基能有效對於 As(V)有選擇性的吸附效果下，為提升 As(V)的選擇性效果，另有研究嘗試將多胺基的吸附劑四亞乙基五胺(tetraethylenepentamine, TEPA)嫁接至纖維素表面進行 As(V)的選擇性吸附實驗，研究結果顯示表面價接有 TEPA 的纖維素材料對於 As(III)的吸附效果與先前相關研究中之吸附容量效果並無顯著差異，對於 As(III)的吸附容量為 5.71 mg/g，而先前文獻中其他吸附劑之吸附容量介於 0.2 至 18 mg/g 之間，表明 TEPA 對於 As(III)無良好的吸附效果。進一步將嫁接 TEPA 的纖維素於 As(V)之溶液中進行吸附測試，吸附量為 75.13 mg/g，而在先前吸附劑的研究成果中對於 As(V)的吸附量介於 0.3 至 59 mg/g 之間，透過 TEPA 作為吸附劑對於 As(V)的吸附效果有顯著的提升。再者，於 20 mg/g 的硝酸鹽、20 mg/g 硫酸鹽與 10 mg/g 的 As(V)環境下進行競爭的吸附實驗中對於 As(V)的吸附容量為 8.3 mg/g，由實驗結果中可直接驗證出以多胺基結構的 TEPA 作為選擇性 As(V)的吸附實驗具有良好的效果，並且在實驗最後利用 0.1 M 的 NaOH 溶液對於嫁接 TEPA 的纖維素進行五次表面再生測試的結果中，嫁接 TEPA 的纖維素對於 As(V)，仍具有量好的吸附效果。根據文獻中之研究成果中可了解到，多胺基的吸附劑-TEPA 相較於先前研究中對於 As(V)的選擇性吸附，具有良好的效果，並且可配合再生方法重複使用(Yu et al. 2013)。



3.6 多胺基吸附劑嫁接方法

將胺基修飾於基材表面具有多種的方式，如含浸法(impregnation)、共縮合法(co-condensation)、氮摻雜(nitrogen doped)及迴流嫁接法(reflux grafting)。而在上述方法中，透過迴流嫁接的方式將胺基修飾於材料表面，可有效確立材料的穩定性。就多胺基吸附劑 TEPA 而言，最初將 TEPA 嫁接於炭材表面之研究始於 Pittman et al. (1997)，經由將活性碳纖維表面藉由 70 wt% 的硝酸對於表面進行酸處理過後於的環境下以 0.5 wt% TEPA 進行迴流嫁接，成功將 TEPA 價接於活性碳纖維表面。而在碳材料表面進行嫁接多胺基吸附劑的過程中，首先，須藉由酸處理的方式，於碳材表面先行嫁接羧酸官能基(carboxylic acid, R-COOH)。於多胺基吸附劑的環境下進行嫁接反應，將羧酸官能基上的羥基(hydroxyl group, -OH)進行置換，進而完成多胺吸附劑於碳材表面之嫁接程序(圖 3.10)。

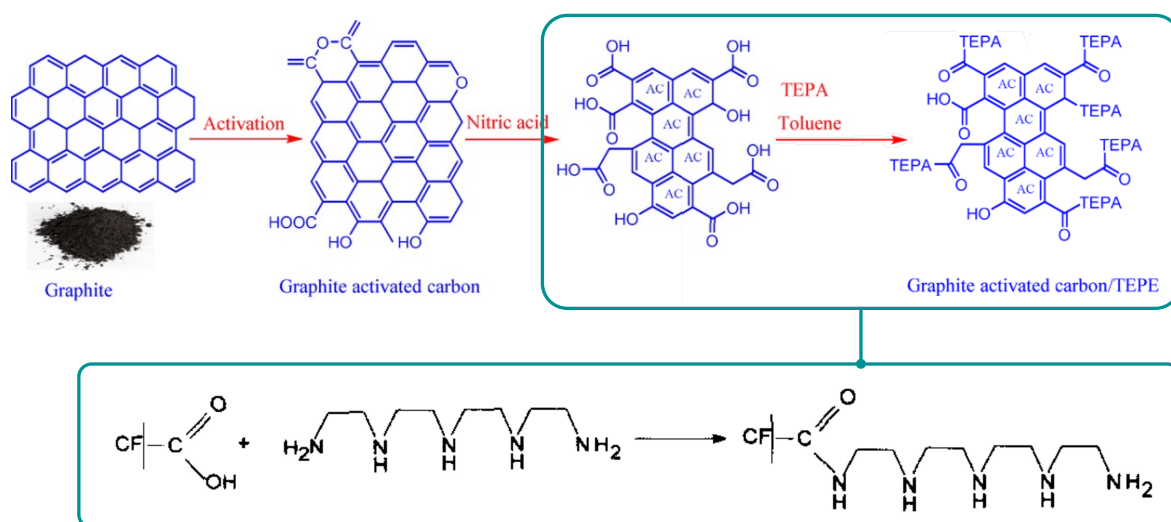


圖 3.10 多胺基吸附劑於碳材表面之嫁接過程

(Pittman et al. 1997, Abd El-Magied et al. 2018)



四、研究方法與過程

4.1 研究規劃

本計畫主要落實環保署 110 年度的施政目標及策略，強調循環經濟、改善水質及友善環境，故本研究計畫旨在投入於資源可持續利用及可循環再生的循環經濟，同時進行廢棄物資源化的妥善運用，透過將農業廢棄物資源化，研發可行、新穎及未來永續性的綠色水資源循環處理技術，以建立水處理並同時達到資源全循環的未來目標(圖 4.1)。

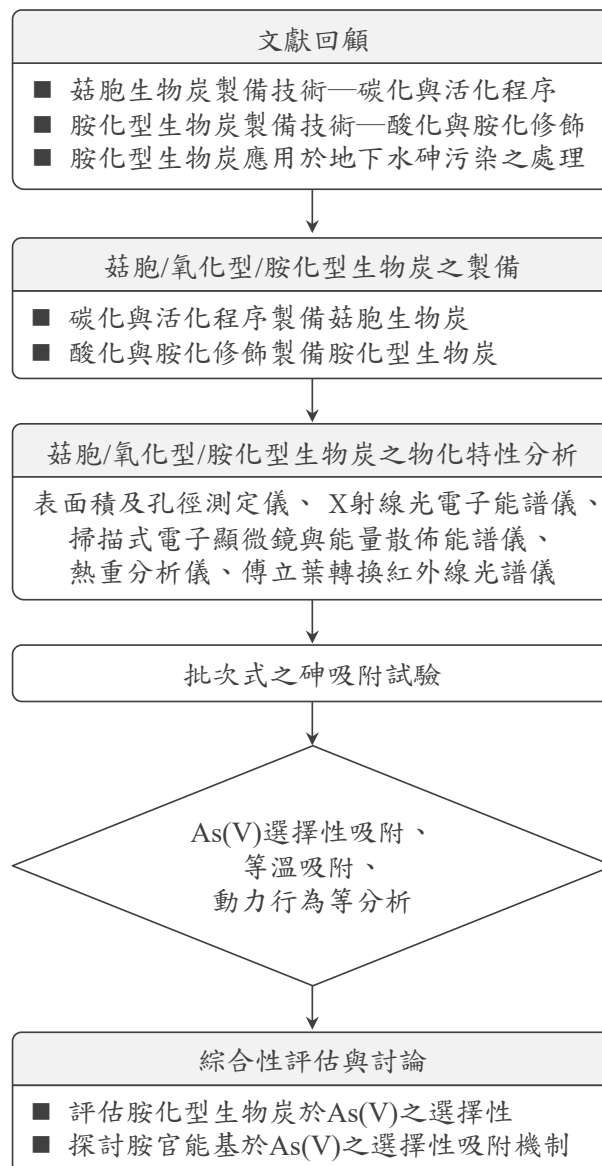


圖 4.1 研究架構流程圖



4.2 菇包生物炭生物炭材料之製備

4.2.1 菇包生物炭

本計畫配合行政院農業委員會林務局開發農業資材之研究成果，推廣生物炭之相關研究，選用廢棄菇包經過造粒而成的廢菇包介質(spent mushroom substrate, SMS)。首先，將廢菇包介質進行破碎後置於烘箱內，溫度控制於 105°C 下維持 24 小時，目的為減少熱裂解(pyrolysis)過程中水分之干擾。接著，將廢菇包介質置於管狀高溫爐內進行碳化(carbonization)程序，在缺氧或無氧的條件下，以氮氣氣氛的環境將升溫程序設為 5°C/min，升溫至 500°C 持續 1 小時。接著，將碳化後的廢菇包介質置於管狀高溫爐內進行活化(activation)程序(圖 4.2)，同樣在缺氧或無氧的條件下，以二氧化碳氣氛的環境將升溫程序設為 5°C/min，分別升溫至 600、700 及 800°C，並分別持續 0.25、0.5、0.75 及 1 小時，以獲得菇包生物炭(spent mushroom substrate biochar, SMSB)。最終，利用標準過篩器將 SMSB 之粒徑控制於 0.062–0.125 mm 之間。

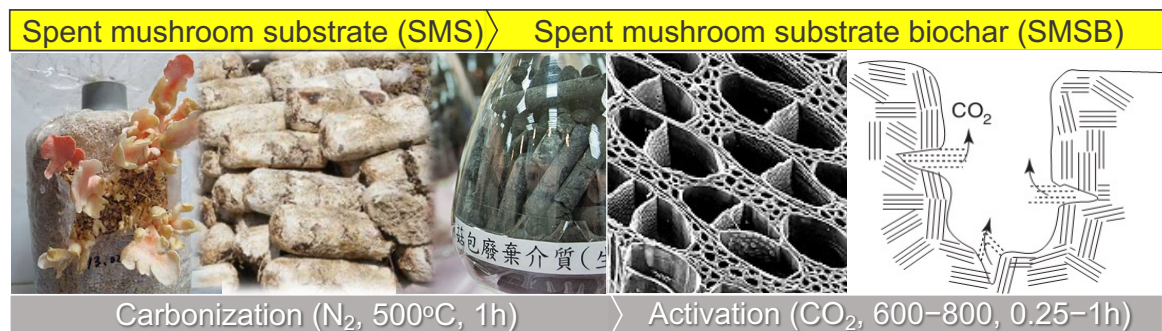


圖 4.2 廢菇包介質之碳化與活化程序



4.2.2 氧化型生物炭

Pittman et al. (1997)的研究成果指出羧基($-\text{COOH}$)中的羥基($-\text{OH}$)可與胺基($-\text{NH}_2$)進行置換反應，有利於後續胺官能基的嫁接(圖 4.3)。因此，本研究將所獲得的 SMSB 利用硝酸進行酸化修飾以增加材料表面的羧基(Güzel et al., 2017; Jin et al., 2018; Shi et al., 2018; Li et al., 2019)。而羧基的嫁接其機制描述如下，通過奪氫反應(hydride abstraction)形成醛(aldehyde, $\text{R}-\text{CHO}$)，或先通過硝酸脂反應形成硝酸脂(nitrate ester, $\text{RO}-\text{NO}$)後，再通過脫去反應(elimination reaction)形成醛。醛通過一連串硝酸脂反應或自由基機制進一步被氧化成羧酸(carboxylic acid, $\text{R}-\text{COOH}$) (Degering and Boatright, 1950; Ross et al., 1986; Mondanaro and Dailey, 1998; Van Woezik and Westerterp, 2000)。本研究在製備氧化型生物炭材料是藉由迴流反應裝置將 SMSB 進行表面酸化處理，首先，於圓底燒瓶中加入 25 mL 濃度分別為 20、40、60%的硝酸置於迴流冷凝管下，並以油浴的加熱方式將反應溫度設定在 80°C 下，待溫度固定後始可添加 1 克的 SMSB 置於圓底燒瓶中，反應時間分別為 0、1、3 及 12 小時。隨後，待反應器降至室溫始可利用 1 L 的超純水將多餘的酸在連續攪拌下洗至中性(pH 6–7)，每次潤洗完皆透過抽氣過濾方式濾除水分，每次 30 分鐘，共洗數次。最終，置於 105°C 的烘箱中乾燥隔夜，即可獲得氧化型生物炭(oxidized SMSB, SMSBA)。

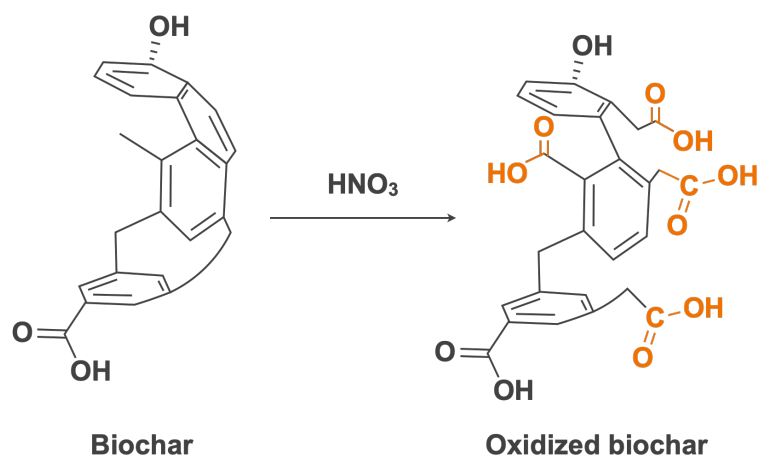


圖 4.3 菇包生物炭之酸化修飾



4.2.3 胺化型生物炭

將經過酸化處理之氧化型生物炭透過加熱迴流方式，將氧化型生物炭表面的羧基($-\text{COOH}$)當中的羥基($-\text{OH}$)與具有胺官能基($-\text{NH}_2$)之物質進行置換，將胺官能基嫁接於生物炭表面，製備出胺化型生物炭(圖 4.4)。本研究中透過四亞乙基五胺(tetraethylenepentamine, TEPA)作為胺基嫁接之前驅物，藉由控制加熱迴流時不同的 TEPA 重量百分濃度，以評估不同比例之 TEPA 於氧化型生物炭表面嫁接之情形。首先，於圓底燒瓶中置入 10、20 及 40 wt% 的 TEPA 與 99.5% 之酒精混合均勻。再者，於其中加入 0.2 g 之氧化型生物炭，並於 80°C 下加熱迴流 2 小時。當迴流結束時，利用 100 mL 75% 之酒精進行潤洗，共洗 3 次，透過抽氣過濾方式，將溶液中殘餘之 TEPA 去除。將抽氣過濾後之胺化型生物炭於 105°C 下乾燥隔夜以去除殘餘之酒精，即可獲得胺化型生物炭於不同重量百分濃度(X)的 TEPA，並以 SMSBA-TEPAX 表示之，如 SMSBA-TEPA10% 即為 10% 的 TEPA。

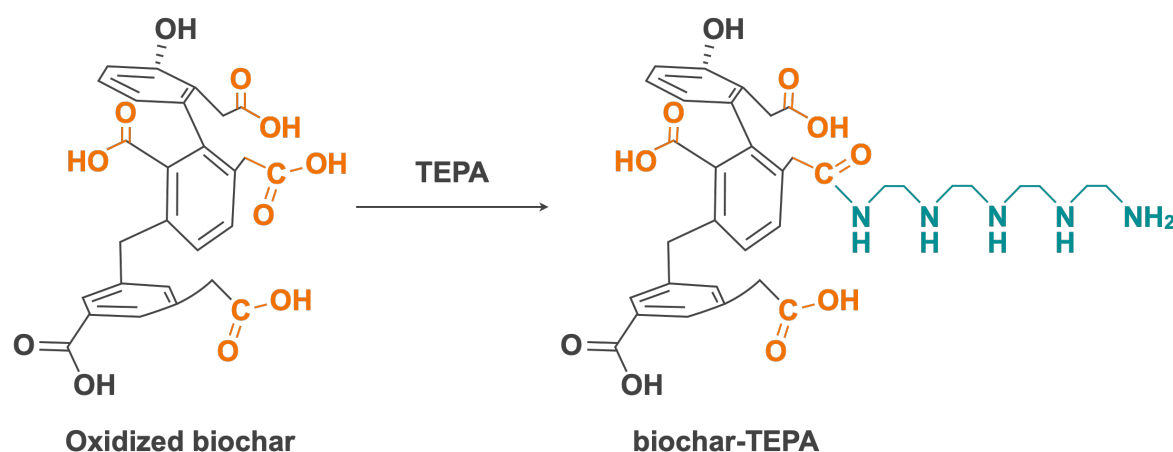


圖 4.4 菇包生物炭之胺化修飾



4.3 生物炭材料物化特性之分析

為確保在製作材料過程中之物化特性，本研究利用不同的物化分析儀器對製備而成之生物炭進行研析。透過物化特性分析，可有助於生物炭材料於吸附實驗驗證時之探討。其中，就物理特性分析而言，本研究利用比表面積及孔徑測定儀確定材料表面孔洞特性、場發射掃描電子顯微鏡觀察 TEPA 嫁接於材料上之型態、熱重分析瞭解嫁接官能基後的生物炭隨溫度增加質量損失的變化、X 光繞射光譜儀進行高質化生物炭之晶型結構分析。再者，就化學特性分析而言，本研究利用傅立葉轉換紅外線光譜儀進行高值化生物炭材料之表面官能基分析、X 射線光電子能譜儀進行材料表面化學的鍵結型態等元素組成分析。以下就各類物化分析儀器進行概要性之描述：

1. 比表面積(Brunauer-Emmett-Teller, BET)

比表面積及孔徑係利用氮氣吸脫附方法分析，於分壓 P/P_0 介於 0–1 之間進行氮氣吸附及脫附試驗，而實驗中之氮氣吸附量與相對壓力達平衡狀態時兩者間可繪製出曲線圖，即為氮氣吸脫附曲線圖，此時再將國際純化學和應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)所公告之六類氮氣吸脫附圖進行對照，可進一步瞭解材料表面所分布之孔洞種類。接著，再以等溫吸附中 BET 理論模式取其分壓於 0.05–0.35 時以單層吸附公式進行比表面積計算。而分壓於 0.4–1.0 時會有毛細現象產生，形成不同的吸脫附曲線，藉由該範圍可套用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)理論進一步計算得到於不同孔徑下之孔洞分布資訊。

2. X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

XPS 原理為在真空狀態下，利用高能電子束撞擊 Mg 或 Al 靶材後產生 X 光射線，具有高能量之 X 光射線會使待測樣品表面產生游離的自由電子，經過電子動能分析器計算後可得到具有不同動能的電子數量，並檢測出自由電子的束縛能(binding energy)。XPS 主要檢測範圍由樣品表面下 1–10 nm，因此由此法可得知樣品表面所含之元素種類、元素的化學態、元素的電子態、化學鍵結型態等資訊。在圖譜分析方面，若樣品中的元素是以化合物的形式存在，則該元素所被偵測到的電子束縛能將會產生訊號化學位移，經由訊號之化學位移量可以更精確的判斷樣品所含之化合物型態。本研究中使用軟體 XPSPEAK 4.1 核對所得到的電子束縛能訊號位置並計算訊號峰值面積，用以初估不同元素在樣品中所佔之比例。



3. 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡常用於觀察材料之微米及奈米表面結構型態。其實驗原理為於真空環境下，利用高電壓電子槍施加 0.5–35 kV 所產生之能量，透過電子磁透鏡將能量轉換為電子束，電子束於樣品表面形成交互作用產生二次電子、背散無線電子、歐傑電子以及 X 射線等訊號，藉由電子探測器蒐集不同電子的訊號，輸入至陰極射線管上進行成像，依據收到的電子強度不同，產生不同亮度成像。

4. 能量散佈能譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)

EDS 工作原理為當入射電子束撞擊試片產生二次電子，此時電子軌道留下許多電洞。若這些電洞是在內層軌道，那麼原子非穩定狀態，而為使其達到穩定，外層軌道電子會躍入內層軌道並將多出來的能量以 X 光形式放出。不同的元素會產生不同波長(能量)的光，所以可以定性與定量材料的成分。

5. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)

FTIR 應用吸收光譜法(sorption spectra)對待測物樣品進行表面官能基分析，同時亦分析特性化合物的含量。其原理利用紅外線輻射造成分子振動的原理，使分子吸收能量而引發分子振動或轉動，令能階達到躍遷(transition)之狀態，經由振動或能階之過度產生了紅外線光譜則可進一步瞭解分子結構和原子間的鍵結，以分析出具有機官能基之紅外線輻射光譜。若以另一個方式解釋，當樣品受紅外線輻射照射時，所產生對紅外線之光電流，經過傅立葉轉換之運算而形成樣品之紅外光吸收頻譜，藉以得知樣品之反應及其光電特性，而紅外光與物質作用後產生吸光效應，其特性基本上遵守比爾-朗伯(Beer-Lambert)定律。

6. 熱重分析(thermogravimetric analysis, TGA)

TGA 是用於量測待測樣品在特定溫度條件下的重量變化情形的儀器。其主要原理是將樣品置於一個可透過程控式升溫、降溫或恆溫的加熱爐中，通入固定的環境氣體下(例如氮氣或氧氣)，本研究所使用之環境氣體為氧氣。當溫度上升至樣品中某一材料成分的蒸發溫度、裂解溫度、氧化溫度時，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而造成重量的損失，記錄樣品隨溫度或時間的重量的變化。



4.4 吸附實驗

菇包生物炭材料通過碳化、活化、酸化及胺化等程序製備後，藉由批次式的吸附試驗驗證菇包生物炭對 As(V) 的去除可行性(圖 4.5)，並調查幾種關鍵因素以評估 As(V) 的吸附性能，如濃度、pH、反應時間、單獨與競爭吸附等，同時，進行動力學與等溫吸附試驗以分析菇包生物炭於吸附過程中的吸附行為與最大吸附容量。

首先配製適當濃度的亞砷酸鹽及砷酸鹽水溶液，於調整溶液的 pH 後，依照液固比調整適當的高質化生物炭與之添加，接著在室溫下透過往復式水域震盪機進行吸附反應，並分別在不同的時間間隔取出反應後的水樣，此時吸附量會隨吸附時間之增加而變化，以求得吸附達到平衡的時間，並作為吸附平衡實驗時間及吸附動力模式的依據。反應後的水樣需通過 0.22 μm 的過濾膜去除水樣中的高質化生物炭，並利用 pH 計分析吸附反應前後的 pH 值變化。收集過濾後的水樣以電感耦合電漿體原子發射光譜儀進行砷含量的分析。再者，進一步將水樣以高效能液相層析儀結合感應耦合電漿質譜儀(HPLC-ICP/MS)進行砷物種的分析。

實驗結果則以擬一階動力方程式(pseudo-first order kinetics)分析 As(V) 在高質化生物炭上的吸附動力及速率。砷的吸附成效則以移除容量評估高質化生物炭吸附水樣中砷的含量，藉以量化不同試驗條件下反映複合材料的效能。再者，以 Langmuir 與 Freundlich isotherm 兩種等溫吸附模式模擬高質化生物炭對含砷地下水兩者間的吸附行為。

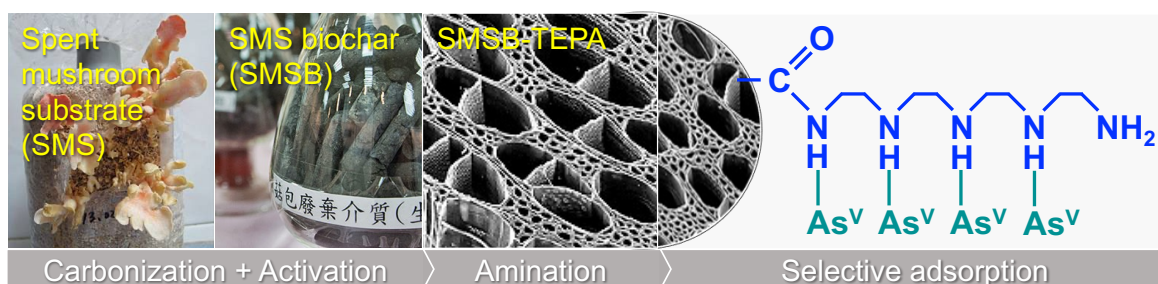


圖 4.5 生物炭複合材料選擇性吸附 As(V) 之示意圖



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

1. 選擇性分析

吸附質對 As(V) 之選擇性吸附效能，主要是利用吸附實驗評估材料吸附目標離子與相同濃度的競爭物質混合溶液時，其對於目標離子的吸附比例。選擇性係數(selectivity coefficient, α_{12})大於 1，表示對該目標物種具有選擇性，選擇性係數愈大代表選擇性越愈高：

$$\alpha_{12} = \frac{q_1/C_1}{q_2/C_2} \quad \text{式 4-1}$$

α_{12} ：選擇性係數

q_1 及 q_2 ：目標離子與競爭離子之吸附容量(mol/g)

C_1 及 C_2 ：水溶液中目標離子與競爭離子之初始濃度(mol/L)

2. 吸附容量

吸附容量(adsorption capacity, q_e)用於量化每單位吸附質於批次式的吸附實驗過程中所吸附之總砷含量：

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{式 4-2}$$

q_e ：於平衡濃度(C_e)下之計算出之吸附容量(mol/g)

C_0 及 C_e ：初始溶液與吸附平衡後之總砷濃度(mol/L)

V ：批次式吸附實驗之溶液體積(L)

m ：批次式吸附實驗所投入的高質化生物炭之質量(g)

3. 去除效率

去除效率(removal efficiency, R)可評估砷物種被高值化生物炭材料移除之效能：

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad \text{式 4-3}$$

R ：砷之去除效率(%)



4. 擬一階動力吸附

擬一階動力學方程式(pseudo-first order kinetic equation)主要是探討吸附質與吸附劑間的相互關係。在進行實驗過程中，吸附質會先擴散至吸附劑表面，此過程稱為外部質量傳送，再由吸附劑表面擴散至係附記內表面，稱內部質量傳送，藉此討論整體吸附反應達平衡的過程：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{式 4-4}$$

q_t ：單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg/g)

q_e ：固相吸附平衡濃度(mg/g)

t ：吸附時間(min)

k_1 ：擬一階吸附速率常數(1/min)

5. 等溫吸附模式

等溫吸附模式(adsorption isotherm)之目的為描述在固定溫度的吸附反應下，溶液的吸附平衡濃度與吸附質間之關係，可將固相中濃度與初始液相中濃度繪製成等溫吸附曲線(isotherm)，其中，Freundlich 及 Langmuir 為兩種較常用於描述固液相間吸附現象的等溫吸附模式。因此本研究計畫中，使用 Freundlich 與 Langmuir 兩種吸附模式，以描述水中砷與高質化生物炭兩者間的吸附情形。

Langmuir 等溫吸附模式為單層吸附理論，具有飽和吸附量之概念，因此其應用較廣泛，常用於描述吸附質均勻吸附於表面，其吸附模式之假設如下列四點：(1)吸附劑表面具有分布均勻之吸附位置，且每一吸附位置僅能吸附單一吸附質分子、(2)每個吸附位置與吸附質間之親和力皆相等、(3)吸附質分子不會影響其他位置吸附質分子之吸附，亦不會脫附、(4)最大吸附容量是指單分子層之吸附。Langmuir 主要探討氣體分子吸附於固體表面時的現象，此模式在目前的吸附實驗中較廣用，為單層吸附之假設：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{式 4-5}$$



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

q_e ：吸附劑達平衡濃度時的吸附容量(mg/g)

q_m ：單層最大吸附容量(mg/g)

C_e ：吸附平衡後之總砷濃度(mg/L)

K_L ：Langmuir 等溫吸附常數

Freundlich 等溫吸附模式為一種經驗式，依據實驗結果推算而得。此模式之基本假設為吸附劑表面不同吸附位置具有不同的吸附親和力，對於不同的吸附質亦有不同的分配作用，常用於表面不均勻之吸附劑在一定濃度範圍對單一吸附質系統的等溫吸附，但較不適用於描述高濃度之吸附情形。

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{式 4-6}$$

q_e ：吸附劑達平衡濃度時的吸附容量(mg/g)

C_e ：吸附平衡後之總砷濃度(mg/L)

K_F 及 n ：經驗常數，可用於判斷吸附能力，分別為 $n>1$ 為有利性吸附(favorable adsorption)、 $n=1$ 為線性吸附(linear adsorption)、 $n<1$ 時為不利性吸附(unfavorable adsorption)



4.5 研究設備與貴儀使用情形

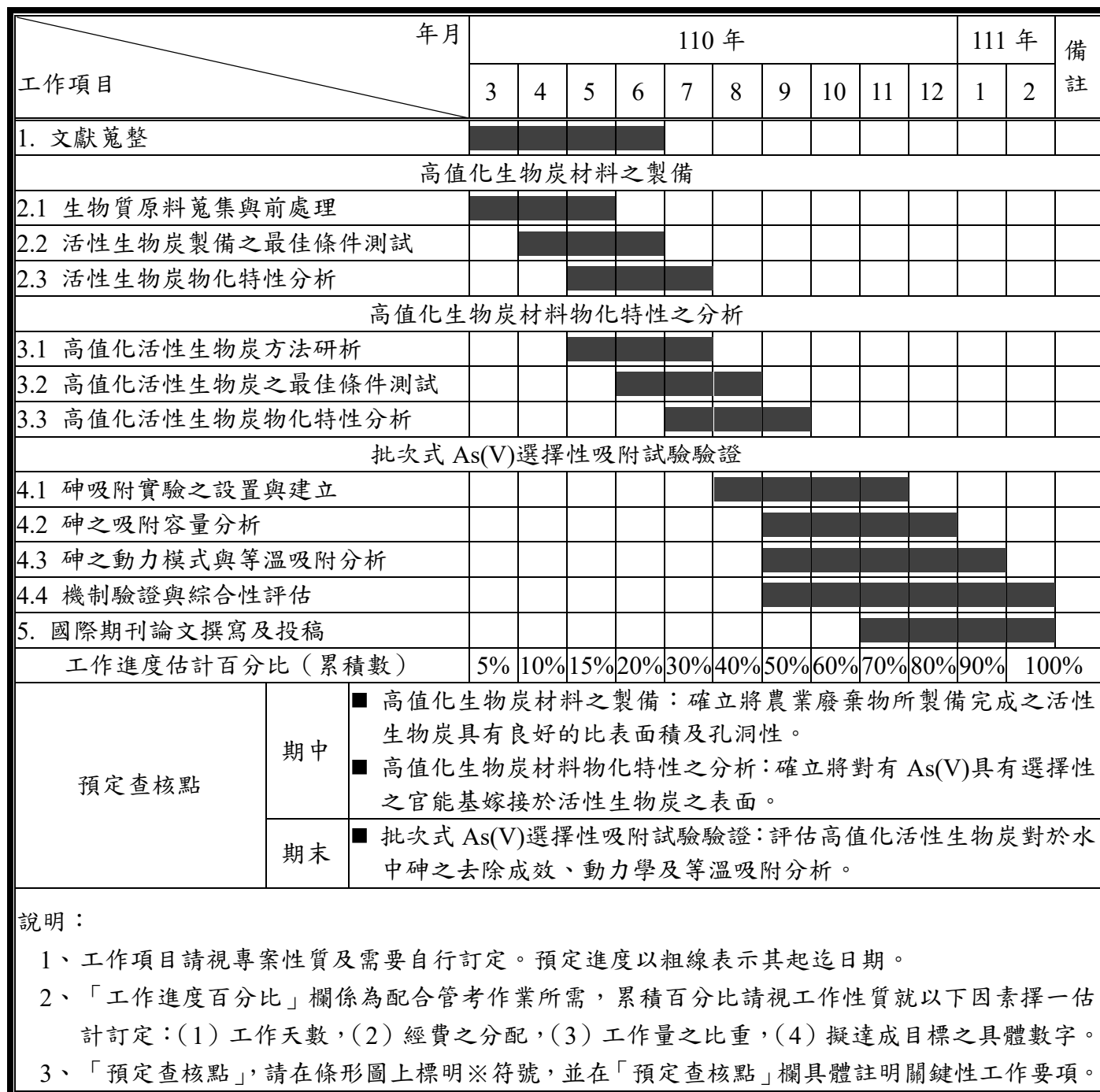
本研究計畫預期會使用之研究設備與貴重儀器如下所示：

1. 電子天秤：秤取生物炭材料及配製藥品時之用。
2. 電磁加熱攪拌器：用於製備材料或藥品時可快速加熱、攪拌及恆溫之功能。
3. 管狀高溫爐：熱裂解農業廢棄物之生物質原料，於缺氧環境製成生物炭材料。
4. 電子顯微鏡：材料表面型態分析，並以能量散佈能譜儀進行特定元素定性。
5. 比表面積分析儀：進行材料之表面積與孔隙特性分析。
6. 熱分析儀：分析材料之質量損失變化及熱穩定性。
7. 傅立葉轉換紅外線光譜儀：探討材料表面官能基之變化。
8. X 射線光電子能譜儀：探討材料表面之化學組成、化學狀態及鍵結型態。
9. 拉曼光譜：分析材料表面碳結構之差異。
10. 往復式震盪機：於吸附試驗中做為材料與含砷溶液的反應空間，震盪機可利用水域控制環境溫度控制。
11. 感應耦合電漿原子發射光譜儀：量化水樣中之總砷離子濃度。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

4.6 工作進度甘特圖





五、結果與討論

5.1 菇包生物炭之物化特性分析

5.1.1 比表面積與孔徑分布

為評估菇包生物炭(spent mushroom substrate biochar, SMSB)後續進行酸化修飾之最適化條件，本研究以比表面積分析儀測定 SMSB 於不同活化溫度(X)與時間(Y)的比表面積與孔徑分布，並以 SMSB-X-Y 表示之。

SMSB 於活化前之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖(圖 5.1(a))對照國際純化學和應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)公告屬於 Type IV 型的等溫線及 H4 型的遲滯曲線，該型的等溫線可觀察到遲滯孔(hysteresis loop)的形成，說明在孔洞發生的毛細凝聚作用，在高相對壓力(P/P_0)下氣體分子相互連結，進而衍生狹縫形的孔洞所致，故需在低 P/P_0 下才可完全脫附(Sing, 1985)。另外，可觀察到 SMSB 的孔徑分布有部分於孔徑為 3.1–4.3 nm 之間(圖 5.1(b))，說明材料除了微孔外，也具有中孔(2–50 nm)的結構特徵。而 SMSB 於活化後之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖(圖 5.2(a))對照 IUPAC 公告，同樣亦屬於 Type IV 型的等溫線及 H4 型的遲滯曲線，孔徑分布也與活化前的 SMSB 相似。有趣的是，隨著活化溫度與時間的增加，SMSB 對於氮氣吸附量亦隨之提升。然而，SMSB-800-60 的氮氣吸附量明顯低於 SMSB-800-30，推測孔洞結構可能發生崩解、垮孔的現象。

為進一步量化 SMSB 的孔洞特性，本研究利用 t-plot 的方式計算材料的比表面積與孔體積(表 5.1)。結果顯示，SMSB 的總比表面積(S_{BET})、微孔洞(S_{micro})與中孔洞(S_{meso})的比表面積、總孔體積(V_{tot})及微孔洞體積(V_{micro})皆隨著活化溫度與時間的增加而提升。具體而言，SMSB-800-30 的總比表面積為 $459.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔洞與中孔洞的比表面積分別為 $351.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 與 $108 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，微孔洞占總比表面積的 76.5%，微孔洞體積為 $0.185 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總孔體積的 67.3%。總比表面積高於未經活化的 SMSB 約 3.4 倍，總孔體積高於約 3.1 倍。值得注意的是，SMSB-800-60 的總孔體積($0.239 \text{ cm}^3/\text{g}$)低於 SMSB-800-30 ($0.275 \text{ cm}^3/\text{g}$)，說明在較長時間的活化階段，二氧化碳愈熱膨脹的擴孔作用使 SMSB 的孔洞結構塌陷，進而造成總孔體積與比表面積下降。因此，本研究將以 SMSB-800-30 作為活化的最適化條件進行後續的酸化修飾。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

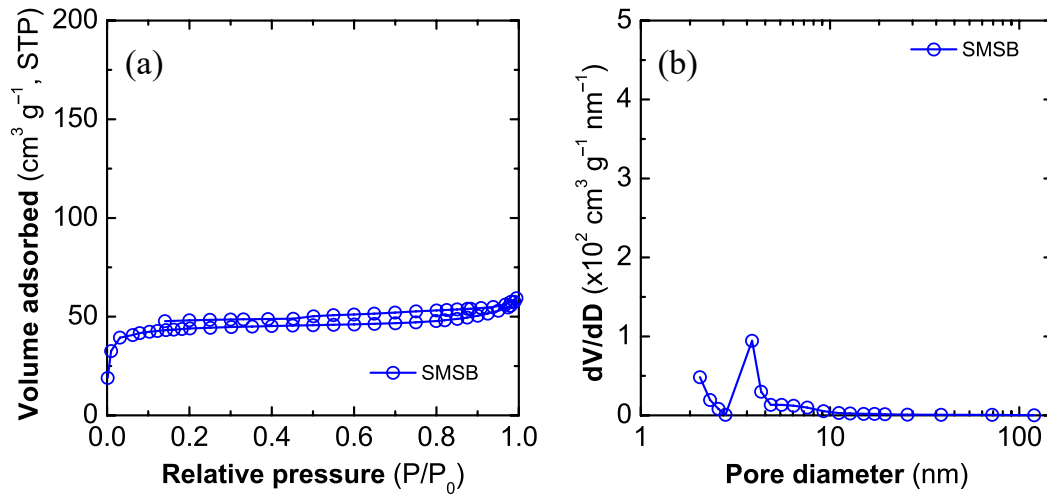


圖 5.1 菇包生物炭於碳化後之

(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖

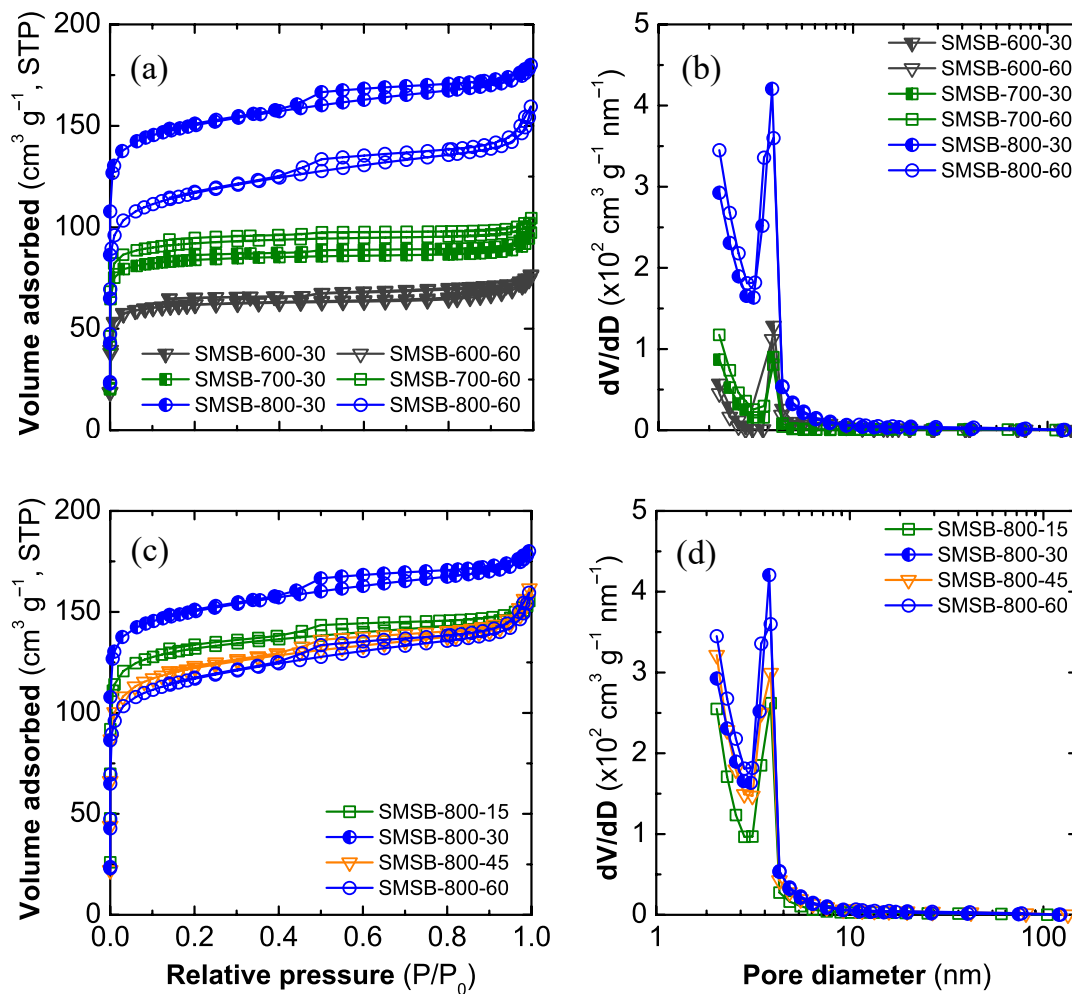


圖 5.2 菇包生物炭於不同活化溫度與時間下之

(a, c)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b, d)孔徑分布曲線圖



表 5.1 菇包生物炭之比表面積與孔洞特性

Material	S_{BET}^a	S_{micro}^b	S_{meso}^c	V_{tot}^d	V_{micro}^e	V_{meso}^f	$V_{\text{micro}}/V_{\text{tot}}$	Yield
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$		%
SMSB	134.4	98.5	35.9	0.089	0.052	0.037	58.4	22.7
SMSB-600-30	176.6	141.9	34.7	0.116	0.081	0.035	69.8	21.3
SMSB-600-60	186.3	156.7	29.6	0.115	0.083	0.032	72.2	18.5
SMSB-700-30	252.8	217.2	35.6	0.146	0.114	0.032	78.1	17.6
SMSB-700-60	278.0	234.1	43.9	0.158	0.123	0.035	77.8	12.0
SMSB-800-15	402.6	311.3	91.2	0.237	0.164	0.073	69.2	11.2
SMSB-800-30	459.8	351.8	108.0	0.275	0.185	0.090	67.3	10.8
SMSB-800-45	377.7	264.3	113.5	0.242	0.139	0.103	57.4	10.1
SMSB-800-60	363.8	242.6	121.2	0.239	0.128	0.111	53.6	9.8

^aBET specific surface area. ^bmicroporous surface area. ^cmesoporous surface area.

^dtotal volume of pores. ^evolume of micropores. ^fvolume of mesopores.



5.1.2 表面型態及元素分析

本研究將接續前述章節(5.1.1 比表面積與孔徑分布)的結論，將最適化的菇包生物炭(即 SMSB-800-30)進行表面型態及元素分析(圖 5.3)。結果顯示，經由 500°C 的碳化及 800°C 的活化程序後，可在表面觀察到具有更粗糙與更多孔的結構。由於在升溫過程中水分的失去、有機質的揮發及材料結構的破裂/塌陷，以及二氧化碳蝕刻了碳的表面，皆為生物炭的孔隙開始形成的關鍵步驟(Xian et al., 2018; Liu et al., 2021)。整體而言，菇包生物炭顯示出分散在表面上的板狀固體結構，表面的特徵是規則不一的孔隙，並帶有清晰可見的線狀股線。另一方面，由能量散佈能譜儀可半定量材料表面的元素分佈比例，除碳(58.1%)及氧(22.9%)主要元素外，在生物炭表面上可清楚識別隨機散佈的結構碎片，透過能量散佈能譜儀映射生物炭含有豐富的鈣(8.5%)、磷(4.6%)、鎂(2.2%)、鉀(2%)及矽(1.6%)等礦物質元素。

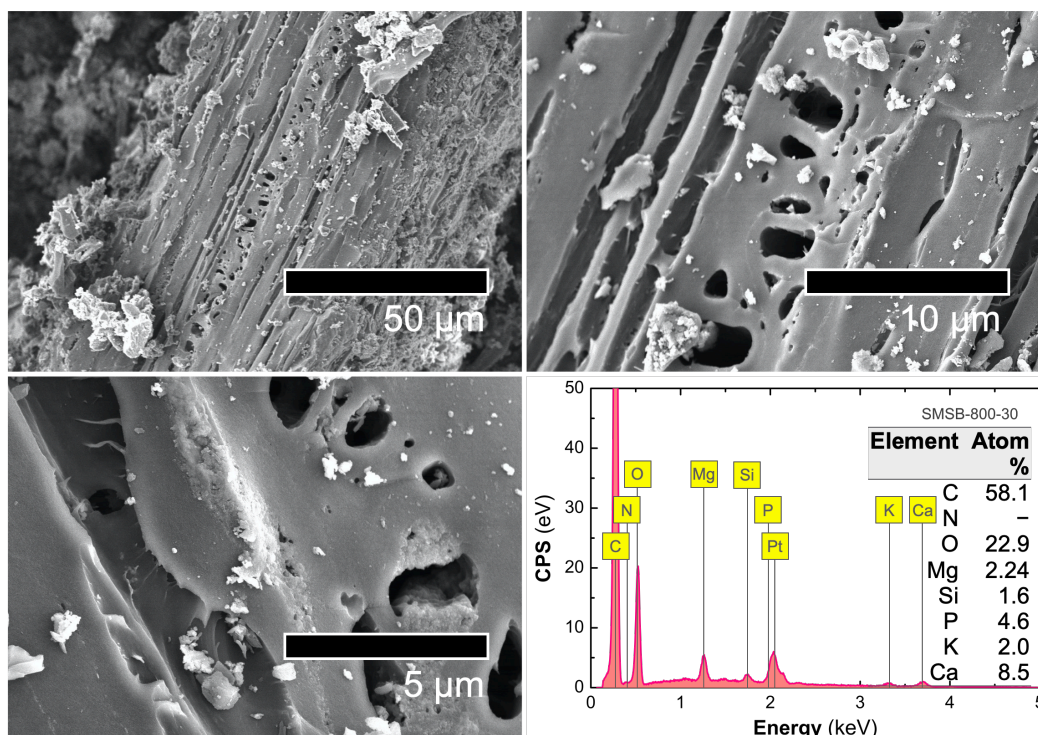


圖 5.3 菇包生物炭(SMSB-800-30)之表面型態及元素分析



5.2 氧化型生物炭之物化特性分析

5.2.1 比表面積與孔徑分布

為評估氧化型生物炭(oxidized SMSB, SMSBA)材料後續進行胺化修飾之最適化條件，本研究以比表面積分析儀測定 SMSBA 於不同硝酸濃度(X)與酸化時間(Y)的比表面積與孔徑分布，並以 SMSBA-X-Y 表示之。

SMSBA 材料的氮氣等溫吸附/脫附曲線圖(圖 5.4(a)、(c)及(e))結果可觀察出，SMSBA 在經酸化修飾前後的等溫線與遲滯曲線型態相似，孔徑分布(圖 5.4(b)、(d)及(f))也與酸化前的材料特徵相似。值得注意的是，經由 t-plot 的量化材料的比表面積與孔體積(表 5.2)，結果顯示 SMSBA 的 S_{BET} 、 S_{micro} 、 S_{meso} 、 V_{tot} 及 V_{micro} 皆相較於 SMSB 有所提升。具體而言，SMSBA-60-1 的總比表面積為 $587.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔洞與中孔洞的比表面積分別為 $389.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 與 $197.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，微孔洞占總比表面積的 66.3%，微孔洞體積為 $0.206 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總孔體積的 58.4%。總比表面積高於未經酸化的 SMSB 約 1.3 倍，總孔體積則高於約 1.3 倍。該結果表明酸化修飾有助於改善材料孔洞結構，促進材料總孔體積與比表面積的提升。有趣的是，隨著硝酸濃度的提升，SMSBA 的比表面積與孔徑分布並無顯著差異(相對差異百分比 $< 1\%$)。另一方面，酸化時間的增加會影響 SMSBA 的比表面積，在酸化時間為 1 小時(即 SMSBA-60-1) (圖 5.4(e)及(f))，觀察到最高的比表面積($587.2 \text{ m}^2/\text{g}$)與孔體積($0.353 \text{ cm}^3/\text{g}$)。而酸化時間增加至 3 小時(即 SMSBA-60-3)，觀察到比表面積($493.7 \text{ m}^2/\text{g}$)與孔體積($0.288 \text{ cm}^3/\text{g}$)降低。酸化時間增加至 12 小時，比表面積($38.7 \text{ m}^2/\text{g}$)與孔體積($0.023 \text{ cm}^3/\text{g}$)明顯降低。相似的結果也同樣發生在硝酸濃度為 40%的材料(即 SMSBA-40) (圖 5.4(c)及(d))。說明酸化時間愈長，硝酸擴散至生物炭的孔洞結構內，使侵蝕的效果愈明顯，以致於發生垮孔的結果。因此，本研究將繼續藉由 XPS 分析 SMSBA 材料(包括 SMSBA-20-1、SMSBA-40-1 及 SMSBA-60-1)的表面化學特性，目的為確定酸化修飾後-COOH 嫁接的最適化條件。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

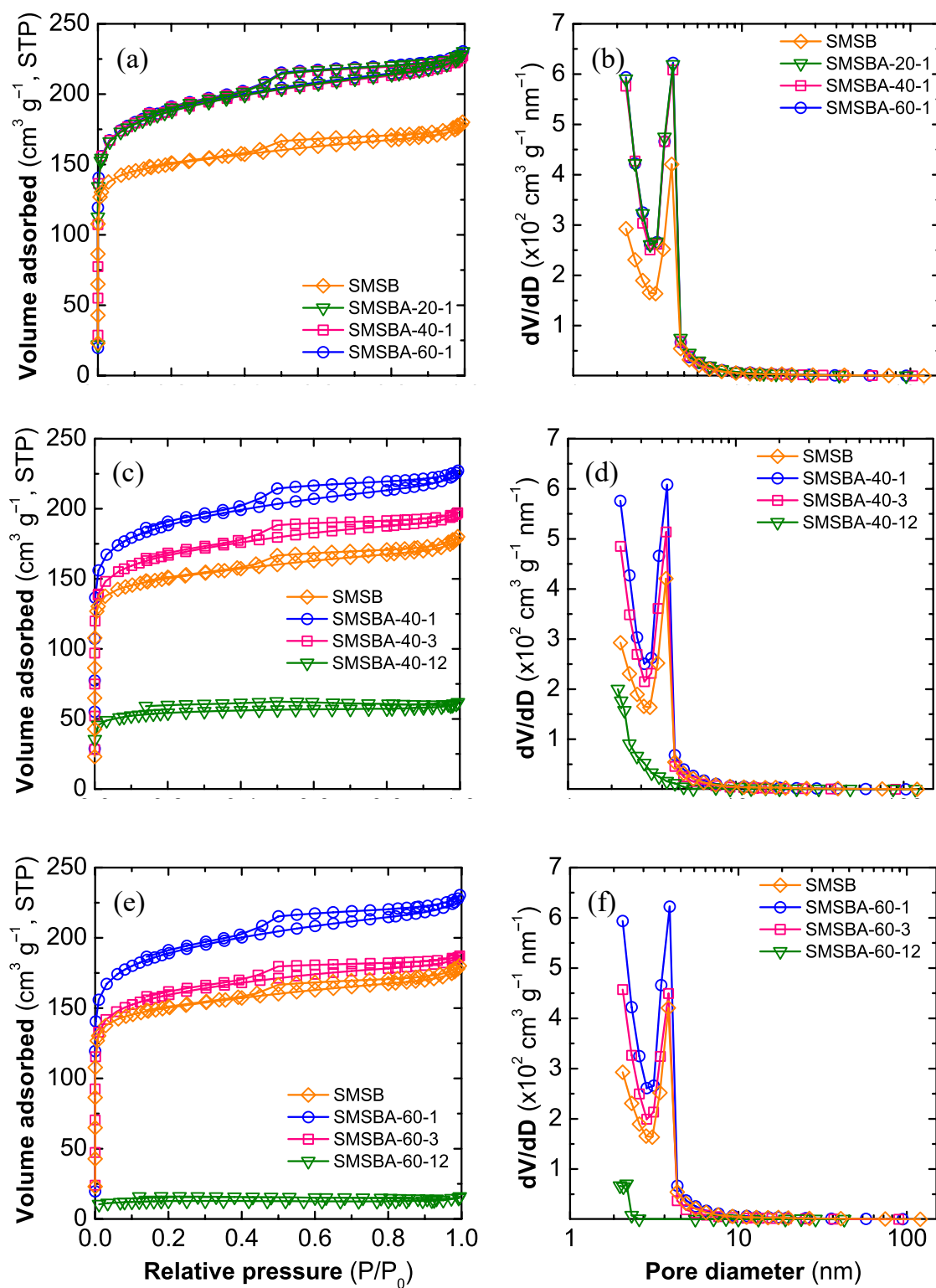


圖 5.4 氧化型生物炭於不同硝酸濃度與酸化時間下之
(a, c, e)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b, d, f)孔徑分布曲線圖



表 5.2 氧化型生物炭之比表面積與孔洞特性

Material	S_{BET}^a	S_{micro}^b	S_{meso}^c	V_{tot}^d	V_{micro}^e	V_{meso}^f	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$
	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	
SMSB-800-30	459.8	351.8	108.0	0.275	0.185	0.090	67.3
SMSBA-20-1	584.0	383.3	200.7	0.353	0.203	0.150	57.5
SMSBA-40-1	584.0	388.8	195.2	0.349	0.206	0.143	59.0
SMSBA-40-3	515.2	352.6	162.7	0.303	0.187	0.116	61.7
SMSBA-40-12	165.9	120.6	45.3	0.094	0.064	0.030	68.1
SMSBA-60-1	587.2	389.4	197.8	0.353	0.206	0.147	58.4
SMSBA-60-3	493.7	340.7	153.2	0.288	0.180	0.108	62.5
SMSBA-60-12	38.7	26.0	12.7	0.023	0.014	0.009	60.9

^aBET specific surface area. ^bmicroporous surface area. ^cmesoporous surface area.

^dtotal volume of pores. ^evolume of micropores. ^fvolume of mesopores.



5.2.2 化學鍵結型態分析

為評估 SMSBA 材料經酸化修飾後的表面特性有利於後續的胺化修飾，本研究以 X 射線光電子能譜儀(XPS)測定 SMSBA 材料於不同酸化濃度與酸化時間表面的化學元素種類鑑定，並將高解析圖譜以 XPSPEAK 軟體進一步分峰、擬合，進行材料表面的化學鍵結型態定性與定量分析。

SMSBA 材料的 XPS 全譜圖掃描(圖 5.4)結果顯示，SMSBA 材料在經酸化修飾前，即 SMSB 材料，表面含有碳、氧、矽以及鹽類如鈣、鎂、鉀、磷等元素的特徵峰。在經酸化修飾後，材料表面則以碳、氧為主要元素，以及因硝酸脂反應形成硝酸脂(nitrate ester, RO-NO)的氮元素的特徵峰。將 SMSBA 材料進行 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素的細掃，可進一步定性元素的化學狀態，而 C 1s、O 1s 及 N 1s 光電子能譜圖(圖 5.6 及圖 5.7)分峰結果顯示，位於 277 至 298 eV 處的結合能可對應於碳的 C 1s 軌域，並由擬合結果顯示，材料表面的碳存在不同的化學鍵結型態，包括 C-Si (283.4 eV)、C-C (284.6 eV)、C-O (286.3 eV)、C=O (287.6 eV)、-COOH (289.0 eV)及衛星峰(圖中以 π - π^* transition 表示)(Yang et al., 2009; Sui and Liu, 2013; Ahmed et al., 2015; Peng et al., 2018; Ciochoń et al., 2018; Zhang et al., 2019; Shih et al., 2019; Li and Li, 2019; Nagano et al., 2020; Li et al., 2022)。另一方面，位於 524 至 540 eV 處的結合能可對應於氧的 O 1s 軌域，而材料表面的氧亦存在不同的化學鍵結型態，包括-OH (529.8 eV)、O=C (531.1 eV)、O=C-O (532.3 eV)、O-C (533.3 eV)及-COOH (534.2 eV) (Yang et al., 2009; Zhang et al., 2019; Shih et al., 2019; Li and Li, 2019; Li et al., 2022)。而位於 392 至 410 eV 處的結合能可對應於氮的 N 1s 軌域，而材料表面的氮亦存在不同的化學鍵結型態，包括 pyridinic N (398.4 eV)、pyrrolic N/amide/amine (400.1 eV)、quaternary N (401.2 eV)、oxidic N (402.4 eV)及-NO₂ (405.0 eV) (Jansen and van Bakkum, 1995; Li et al., 2009; Schultz et al., 2014; Karthikayini et al., 2016; Tao et al., 2016; Chiang et al., 2017; Rabchinskii et al., 2020)。綜上所述，藉由高分辨率的 C 1s、O 1s 及 N 1s 光譜可以進一步將其分解成數個擬合峰，以證實 SMSBA 材料表面上的碳、氧及氮元素存在不同的化學鍵結型態。

有趣的是，本研究進一步將數個擬合峰的波峰面積積分，半定量各化學鍵結型態的比例(表 5.3)，結果顯示，與 SMSB 材料相比，酸化修飾後的 SMSBA 材料，C 1s 及 O 1s 軌域中的 C=O、O=C-O 及-COOH 官能基團比例增加，表示羧基(carboxyl)存在於材料表面的含量增加，這說明可增加生物炭表面嫁接 TEPA 的活性點位，有助於後續胺化修飾階段胺官能基與羧基二者官能基的置換反應。



五、結果與討論

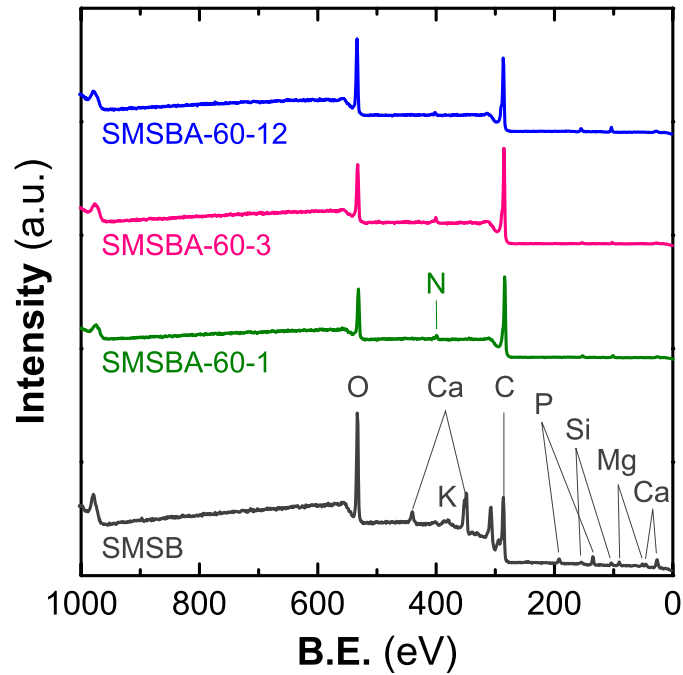


圖 5.5 氧化型生物炭於不同酸化時間之 XPS 全譜圖掃描

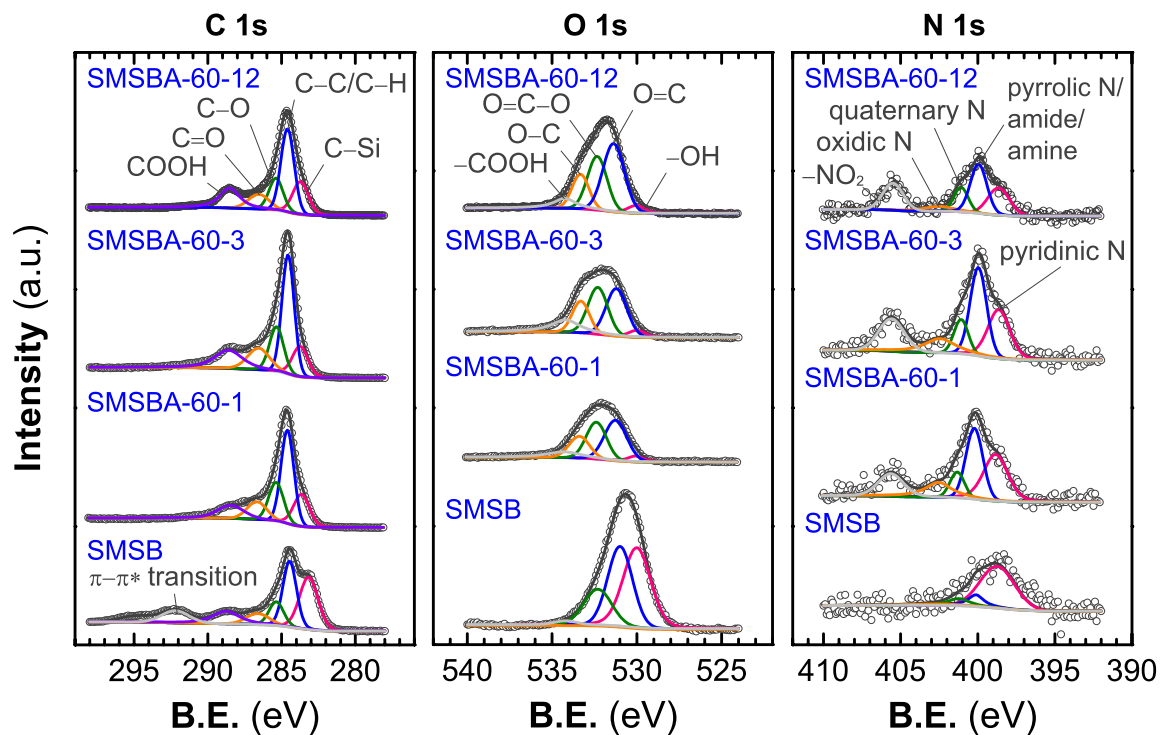


圖 5.6 氧化型生物炭於不同酸化時間 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素之高解析圖譜

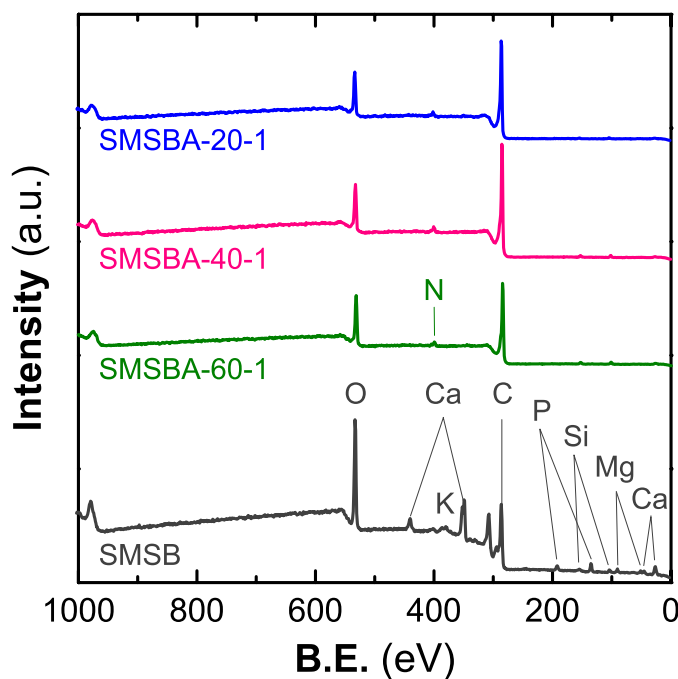


圖 5.7 氧化型生物炭於不同酸化濃度之 XPS 全譜圖掃描

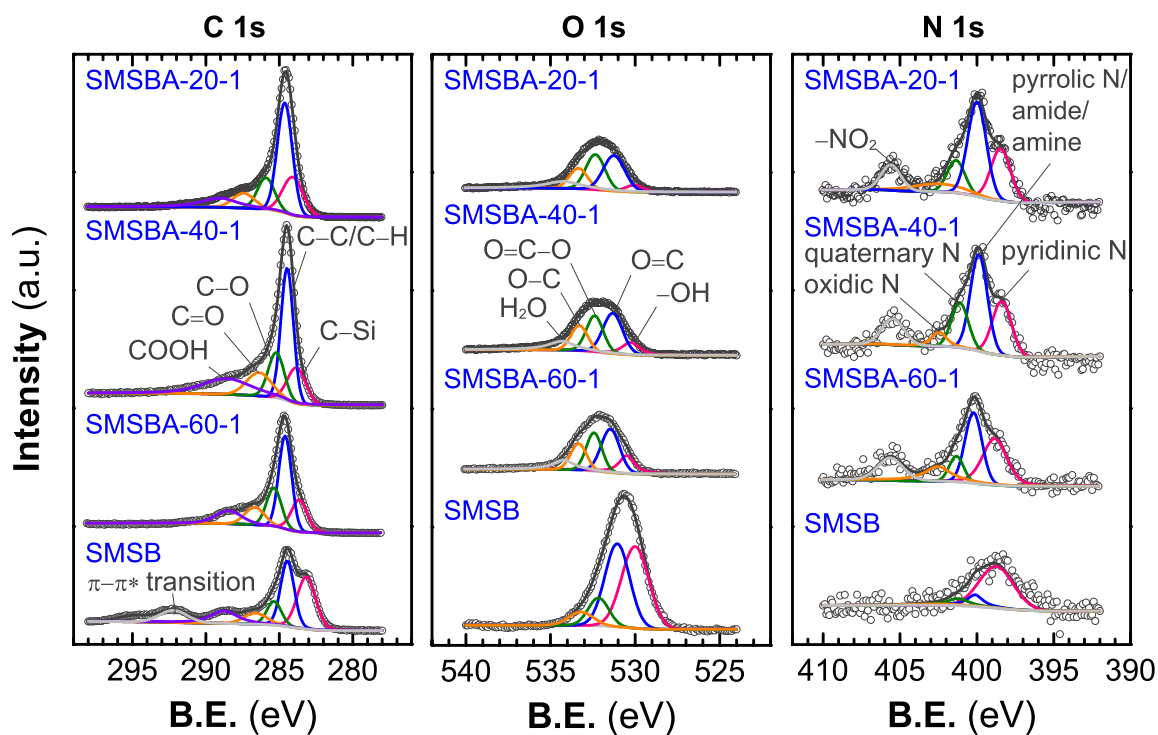
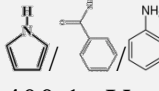


圖 5.8 氧化型生物炭於不同酸化濃度 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素之高解析圖譜



表 5.3 氧化型生物炭表面官能基之百分比

Band	C 1s (%)				
	C-Si	C-C	C-O	C=O	-COOH
	283.4 eV	284.6 eV	286.3 eV	287.6 eV	289.0 eV
SMSB-800-30	29	26	10	7	12
SMSBA-20-1	21	44	15	9	11
SMSBA-40-1	15	37	16	13	19
SMSBA-60-1	18	40	19	11	12
SMSBA-60-3	14	39	17	13	16
SMSBA-60-12	18	37	16	11	17
Band	O 1s (%)				
	-OH	O=C	O=C-O	O-C	-COOH
	529.8 eV	531.5 eV	532.4 eV	533.2 eV	534.5 eV
SMSB-800-30	45	38	19	-	2
SMSBA-20-1	6	34	30	16	15
SMSBA-40-1	7	30	31	16	17
SMSBA-60-1	5	36	30	18	11
SMSBA-60-3	4	32	30	18	15
SMSBA-60-12	4	41	30	16	9
Band	N 1s (%)				
	pyridinic N	pyrrolic N/ amide/amine	quaternary N	oxidic N	-NO ₂
	 398.4 eV	 400.1 eV	 401.3 eV	 402.4 eV	405.0 eV
SMSB-800-30	72	13	10	4	-
SMSBA-20-1	24	41	13	10	12
SMSBA-40-1	24	38	18	6	14
SMSBA-60-1	31	30	9	14	15
SMSBA-60-3	25	32	11	13	19
SMSBA-60-12	24	33	14	7	22



5.2.3 表面型態及元素分析

本研究將接續前述章節(5.2.2 化學鍵結型態分析)的結論，將最適化的氧化型生物炭(即 SMSBA-40-1)進行表面型態及元素分析(圖 5.9)。結果顯示，以 40% 的硝酸進行酸化修飾後，可在表面觀察到原本多孔性的孔狀結構(圖 5.3)變得有如壓密、緊縮的層狀結構。說明在酸性的環境下的硝酸持續的侵蝕，使得材料的結構塌陷。另一方面，由能量散佈能譜儀可半定量材料表面的元素分佈比例，大部分仍以碳(77.6%)及氧(16.6%)元素為主。此外，在生物炭表面上已經沒有明顯的鹽類成份存在。有趣的是，氧化型生物炭的氮元素相較於菇包生物炭的有明顯的提升，這可能是由酸化修飾過程形成的硝酸脂(RO-NO)所貢獻。在此研究結果中，可進一步觀察到在酸化修飾後的氧化型生物炭材料，其表面鹽類成分被有效去除，且經過 1 小時的酸化修飾，SMSBA 並無發生的垮孔情形，SMSBA 的比表面積與孔徑分布可以進一步證明這一點(5.2.1 比表面積與孔徑分布)。

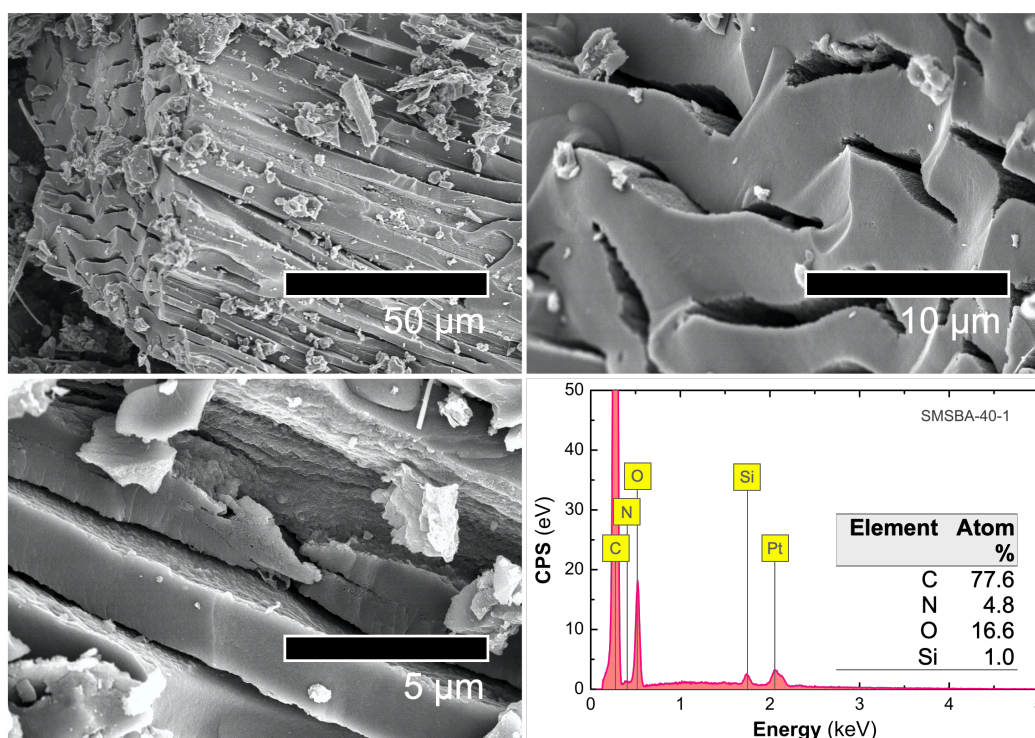


圖 5.9 氧化型生物炭(SMSBA-40-1)之表面型態及元素分析



5.3 胺化型生物炭之物化特性分析

5.3.1 比表面積與孔徑分布

為評估胺化型生物炭(modified SMSBA by TEPA, SMSBA-TEPA)材料後續進行吸附試驗之最適化條件，本研究以比表面積分析儀測定 SMSBA-TEPA 於不同重量百分濃度(X)的 TEPA 嫁接量，並以 SMSBA-TEPAX 表示之。

SMSBA-TEPA 材料的氮氣等溫吸附/脫附曲線圖(圖 5.10(a))結果可觀察出，SMSBA-TEPA 在經胺化修飾前後的等溫線與遲滯曲線型態相似，孔徑分布(圖 5.10(b))也與酸化前的材料特徵相似。值得注意的是，經由 t-plot 的量化材料的比表面積與孔體積(表 5.4)，結果顯示 SMSBA-TEPA 的 S_{BET} 、 S_{micro} 、 S_{meso} 、 V_{tot} 及 V_{micro} 皆相較於 SMSBA 有所降低。具體而言，SMSBA-TEPA10 的總比表面積為 $438.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、微孔洞與中孔洞的比表面積分別為 $271.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 與 $167.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，微孔洞占總比表面積的 61.9%，微孔洞體積為 $0.144 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總孔體積的 52.9%。總比表面積低於經酸化修飾的 SMSBA 約 1.3 倍，總孔體積亦低於約 1.3 倍。該結果表明胺化修飾會影響材料孔洞結構，使得材料總孔體積與比表面積的下降。

另一方面，TEPA 添加量的增加會影響 SMSBA-TEPA 材料的比表面積，在 TEPA 添加量為 10 wt% (即 SMSBA-TEPA10)，觀察到相對較高的比表面積 ($438.6 \text{ m}^2/\text{g}$)與孔體積($0.272 \text{ cm}^3/\text{g}$)。而 TEPA 添加量增加至 20 wt% (即 SMSBA-TEPA20)，觀察到比表面積($373.0 \text{ m}^2/\text{g}$)與孔體積($0.237 \text{ cm}^3/\text{g}$)降低。TEPA 添加量增加至 40 wt% (即 SMSBA-TEPA40)，比表面積($313.4 \text{ m}^2/\text{g}$)與孔體積($0.202 \text{ cm}^3/\text{g}$)明顯降低。此研究結果與其他相關負載 TEPA 的研究成果趨勢一致(Ye et al., 2012; Wang et al., 2015; Jiao et al., 2016; Zhang et al., 2021)。這可歸因於 TEPA 負載堵塞生物炭材料的孔隙，且隨著 TEPA 負載量的增加，比表面積與孔體積顯著的減少。因此，本研究將繼續藉由 XPS 分析 SMSBA-TEPA 材料(包括 SMSBA-TEPA10、SMSBA-TEPA20 及 SMSBA-TEPA40)的表面化學特性，目的為確定胺化修飾後 TEPA 嫁接的最適化條件。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

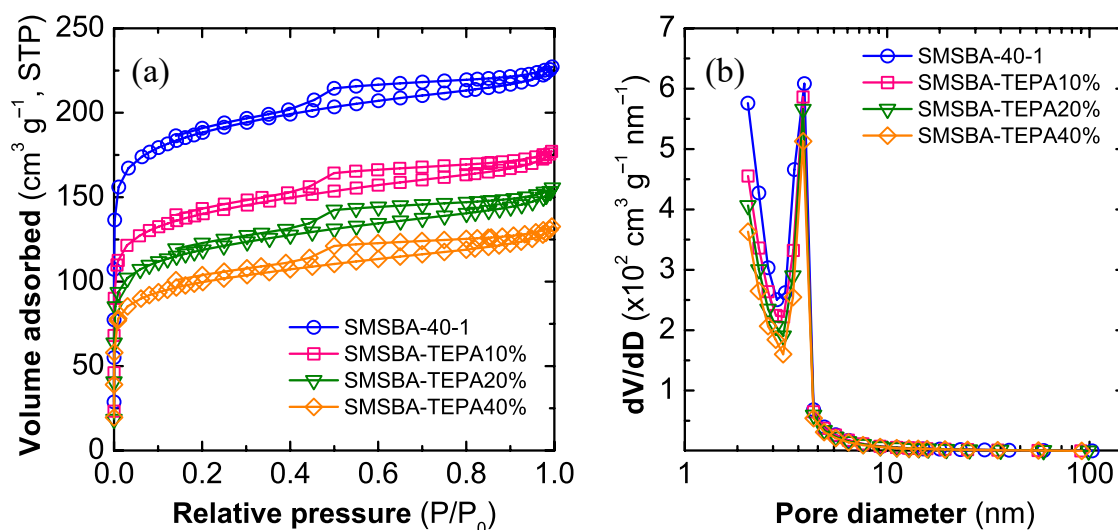


圖 5.10 胺化型生物炭於不同濃度下之
(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖

表 5.4 胺化型生物炭之比表面積與孔洞特性

Material	S_{BET}^a	S_{micro}^b	S_{meso}^c	V_{tot}^d	V_{micro}^e	V_{meso}^f	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	
SMSBA-40-1	584.0	388.8	195.2	0.349	0.206	0.143	59.0
SMSBA-TEPA10%	438.6	271.5	167.1	0.272	0.144	0.128	52.9
SMSBA-TEPA20%	373.0	221.6	151.4	0.237	0.117	0.120	49.4
SMSBA-TEPA40%	313.4	182.4	131.0	0.202	0.096	0.106	47.5

^aBET specific surface area. ^bmicroporous surface area. ^cmesoporous surface area.

^dtotal volume of pores. ^evolume of micropores. ^fvolume of mesopores.



5.3.2 化學鍵結型態分析

為評估 SMSBA-TEPA 材料經胺化修飾後的表面特性有利於後續的五價砷吸附試驗，本研究以 X 射線光電子能譜儀(XPS)測定 SMSBA-TEPA 材料於不同重量百分濃度的 TEPA 嫁接量，其表面的化學元素種類鑑定，並將高解析圖譜以 XPSPEAK 軟體進一步分峰、擬合，進行材料表面的化學鍵結型態定性與定量分析。

SMSBA-TEPA 材料的 XPS 全譜圖掃描(圖 5.11)結果顯示，SMSBA-TEPA 材料與在經胺化修飾前之 SMSBA 材料，表面含有碳、氧及氮等元素的特徵峰不具太顯著的差異。將 SMSBA-TEPA 材料進行 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素的細掃，可進一步定性元素的化學狀態，而 C 1s、O 1s 及 N 1s 光電子能譜圖(圖 5.12)分峰的方式可參考 5.2.2 節各元素的化學鍵結型態對應的結合能。於碳的 C 1s 軌域同樣可以擬合出 C-Si (283.4 eV)、C-C (284.6 eV)、C-O (286.3 eV)、C=O (287.6 eV)、-COOH (289.0 eV)及衛星峰(圖中以 $\pi-\pi^*$ transition 表示)等不同的化學鍵結型態。另一方面，於氧的 O 1s 軌域亦可擬合出-OH (529.8 eV)、O=C (531.1 eV)、O=C-O (532.3 eV)、O-C (533.3 eV)及-COOH (534.2 eV)等不同的化學鍵結型態。而氮的 N 1s 軌域亦可擬合出 pyridinic N (398.4 eV)、pyrrolic N/amide/amine (400.1 eV)、quaternary N (401.2 eV)、oxidic N (402.4 eV)及-NO₂ (405.0 eV)等不同的化學鍵結型態。綜上所述，藉由高分辨率的 C 1s、O 1s 及 N 1s 光譜可以進一步將其分解成數個擬合峰，說明 SMSBA 與 SMSBA-TEPA 材料表面上的碳、氧及氮元素存在不同的化學鍵結型態相同。再者，進一步觀察各化學鍵結型態的含量，結果顯示在 C 1s 及 O 1s 軌域中的-COOH 及-OH 官能基團面積降低，同時，N 1s 軌域中位於結合能為 400.1 eV 處的 pyrrolic N/amide/amine 官能基團的面積增加，證實-OH 被胺官能團成功置換。

本研究亦進一步將數個擬合峰的波峰面積積分，半定量各化學鍵結型態的比例(表 5.5)，結果顯示，與 SMSB-800-30 材料相比，胺化修飾後的 SMSBA-TEPA40%材料，胺官能基團的比例由 13%明顯增加至 64%，而胺官能基團比例的上升，說明本研究嫁接 TEPA 於生物炭材料表面的含量增加，且隨著 TEPA 的添加量愈高，SMSBA-TEPA 材料表面被嫁接的 TEPA 的量則愈多，說明 TEPA 已成功透過本研究的合成方式將其嫁接在生物炭材料表面上。

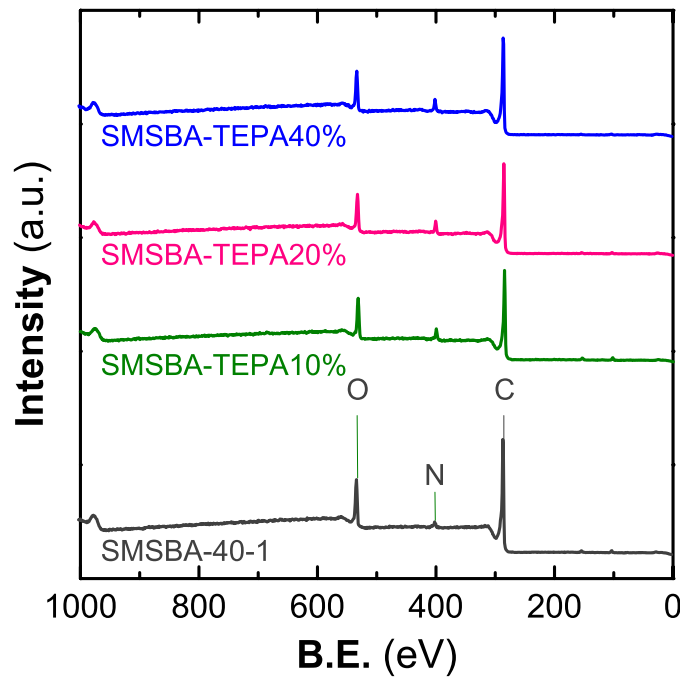


圖 5.11 胺化型生物炭於不同胺化濃度之 XPS 全譜圖掃描

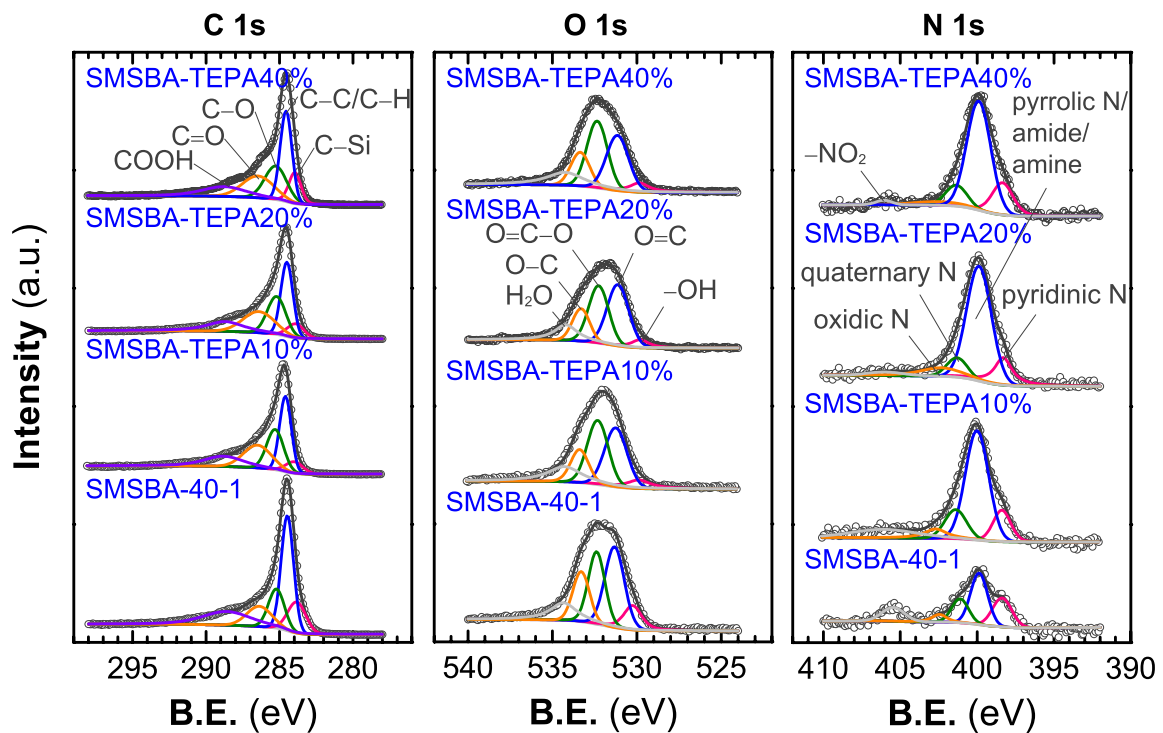
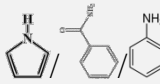


圖 5.12 胺化型生物炭於不同胺化濃度 C 1s、O 1s 及 N 1s 元素之高解析圖譜



表 5.5 胺化型生物炭表面官能基之百分比

Band	C 1s (%)				
	C-Si	C-C	C-O	C=O	-COOH
	283.4 eV	284.6 eV	286.3 eV	287.6 eV	289.0 eV
SMSBA-40-1	15	37	16	13	19
SMSBA-TEPA10% 7		31	24	22	16
SMSBA-TEPA20% 8		30	24	23	15
SMSBA-TEPA40% 12		31	22	2	15
Band	O 1s (%)				
	-OH	O=C	O=C-O	O-C	-COOH
	529.8 eV	531.5 eV	532.4 eV	533.2 eV	534.5 eV
SMSBA-40-1	7	30	31	16	17
SMSBA-TEPA10% 7		31	31	15	16
SMSBA-TEPA20% 5		36	31	15	13
SMSBA-TEPA40% 6		30	33	15	15
Band	N 1s (%)				
	pyridinic N	pyrrolic N/ amide/amine	quaternary N	oxidic N	-NO ₂
	 398.4 eV	 400.1 eV	 401.3 eV	 402.4 eV	405.0 eV
SMSBA-40-1	24	38	18	6	14
SMSBA-TEPA10% 13		55	14	6	12
SMSBA-TEPA20% 16		63	9	9	3
SMSBA-TEPA40% 18		64	11	5	2



5.3.3 表面型態及元素分析

本研究將接續前述章節(5.3.2 化學鍵結型態分析)的結論，分別將 SMSBA-TEPA10% (圖 5.13)、SMSBA-TEPA20% (圖 5.14)及 SMSBA-TEPA40% (圖 5.15)的胺化型生物炭進行表面型態及元素分析。結果顯示，在胺化修飾後，觀察到許多明顯粗糙的覆蓋層(coating layers)，且 TEPA 的嫁接並不會對 SMSBA-TEPA 材料本身的表面型態造成任何明顯的損害，可以發現在 SMSBA 材料在改質前 (圖 5.9)與改質後的外觀均無太大差異，呈現不規則的層狀結構。然而，隨著 TEPA 負載量增加，可以更強烈的觀察到在材料表面紋路的擴展方向上具有粗糙且起伏的部分，證實 TEPA 嫁接在菇包生物炭基材上的分佈與分散更好。

另一方面，由能量散佈能譜儀可半定量材料表面的元素分佈比例，以胺化型生物炭(SMSBA-TEPA40%)為例，大部分仍以碳(79.2%)及氧(13.9%)元素為主。值得注意的是，胺化型生物炭的氮(6.2%)元素比例皆高於氧化型生物炭(SMSBA-40-1)材料，說明胺化修飾使胺官能基團嫁接在生物炭材料表面的含量增加，此研究結果與 XPS 分析的結果一致(5.3.2 化學鍵結型態分析)。

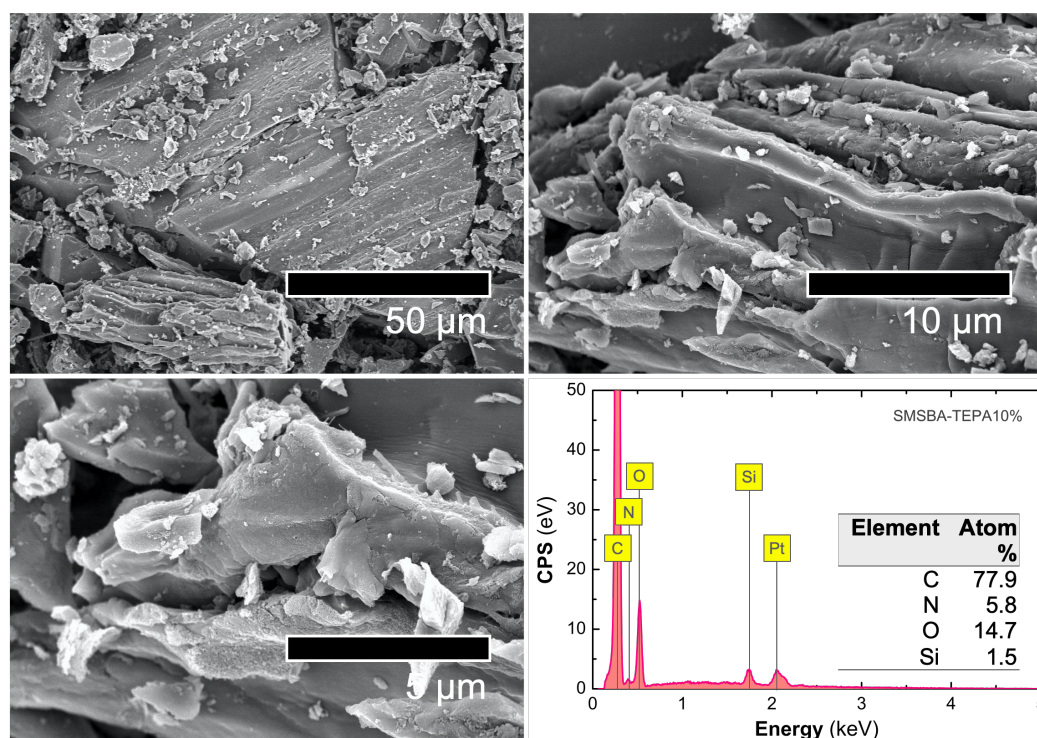


圖 5.13 胺化型生物炭(SMSBA-TEPA10%)之表面型態及元素分析



五、結果與討論

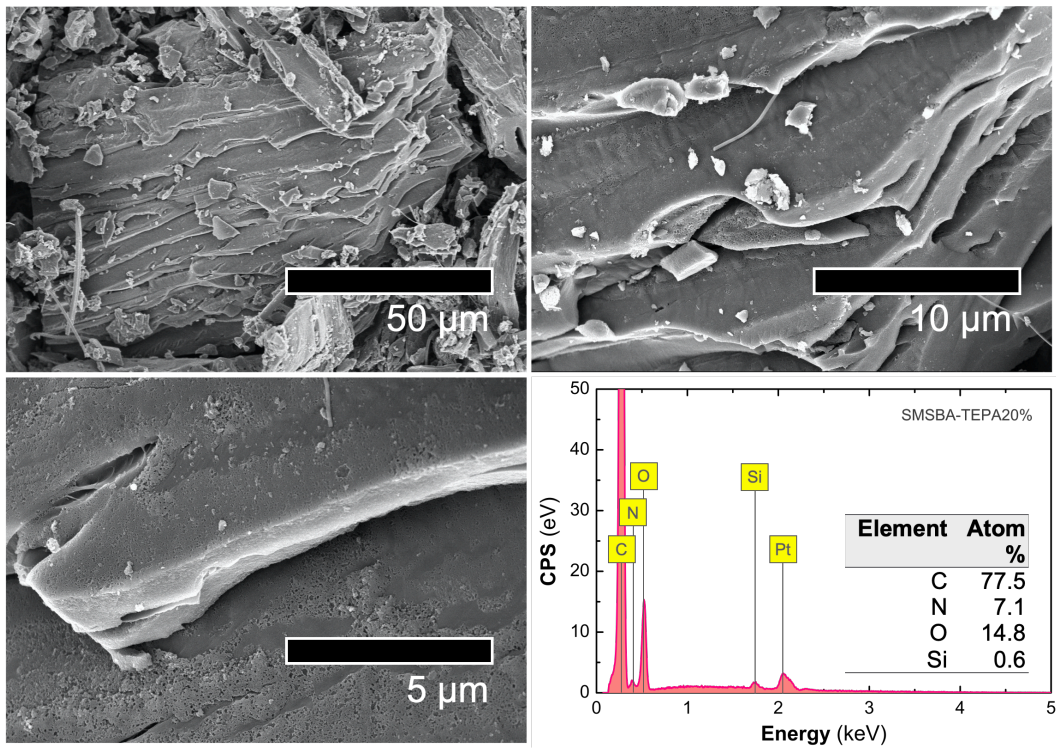


圖 5.14 胺化型生物炭(SMSBA-TEPA20%)之表面型態及元素分析

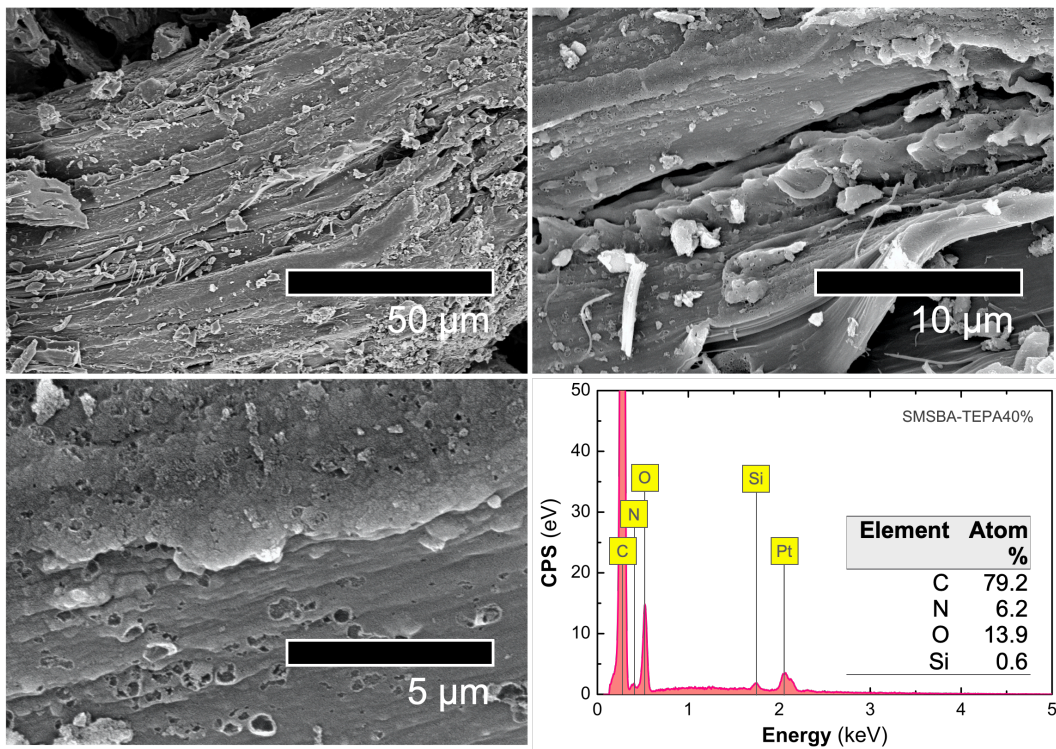


圖 5.15 胺化型生物炭(SMSBA-TEPA40%)之表面型態及元素分析



5.4 生物炭之批次式吸附試驗

5.4.1 TEPA 嫁接量之影響

本研究為進一步確定 TEPA 嫁接量對菇包生物炭吸附五價砷的影響，分別配製 0、5、10、20、40 及 60% 的 TEPA 進行胺化型生物炭的合成，並以批次式吸附試驗驗證吸附材對五價砷的吸附性能(圖 5.16)。結果顯示，五價砷的吸附容量會隨著胺基披覆量增加而增加，因 TEPA 的嫁接有助於提供材料表面更多的活性吸附點位，進而提升五價砷的吸附容量，最高的可達 0.52 mg/g (SMSB-TEPA40)。值得注意的是，TEPA 添加量增加至 60% (即 SMSB-TEPA60) 後，胺化型生物炭對五價砷的吸附容量略為降低至 0.45 mg/g，去除效率降低約 1.3 倍。主因為 TEPA 的直鏈式分子結構較容易阻擋材料孔洞的通道(Jang and Park, 2011)，故過量的胺官能機團使比表面積與孔隙率降低，進而影響胺化型生物炭吸附五價砷的效能。此現象可以由 5.3.1 節胺化型生物炭之比表面積與孔徑分布中表 5.4 說明，隨著 TEPA 負載量的增加，更多的胺官能基活性位點被引入至生物炭材料孔隙內，造成比表面積與孔體積明顯下降。因此，本研究結果表示 SMSB-TEPA40 具有相較於其他添加量的 SMSB-TEPA 複合材料而言有最大的吸附容量，故以 40% 的 TEPA 添加量作為最適的胺官能團嫁接參數，並進行後續的批次式吸附試驗。

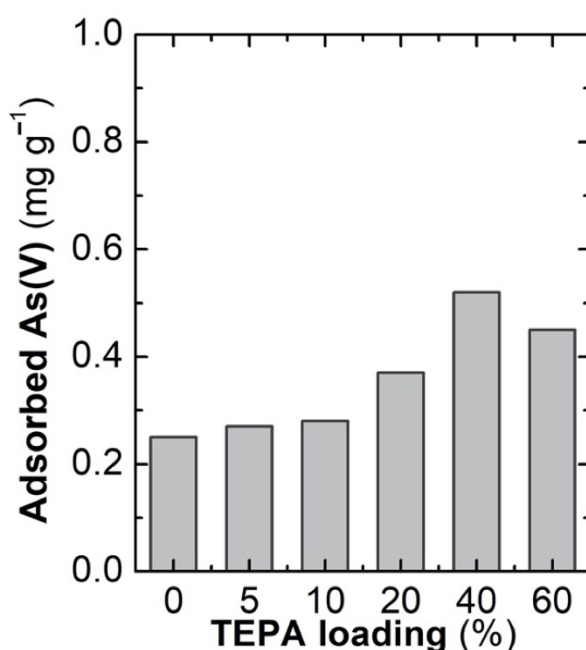


圖 5.16 菇包生物炭於不同 TEPA 添加量對五價砷吸附效能之影響



5.4.2 吸附動力學與吸附等溫線

本研究接續利用胺化型生物炭(SMSB-TEPA)的最適 TEPA 嫁接量(40%)進行五價砷的吸附動力試驗，並同時與未經嫁接的菇包生物炭(SMSB)比較。結果顯示，隨著接觸時間的增加，菇包生物炭與胺化型生物炭吸附五價砷的容量在前 30 min 內皆迅速增加並逐漸達到吸附平衡(圖 5.17 (a))。另由吸附動力模式擬合的參數可得知(表 5.6)，擬二階動力模式產生最佳的擬合結果($R^2 > 0.99$)，表示吸附速率控制步驟是通過吸附劑和吸附質之間的化學吸附(Qi et al., 2015; Lee et al., 2017; Wei et al., 2021)。根據擬二階動力模式的計算，SMSB-TEPA 對五價砷的吸附容量為 0.55 mg/g，高於 SMSB-800-30 的約 1.5 倍。而根據去除效率的計算，SMSB-TEPA 的去除效率高於 SMSB-800-30 的去除效率約 1.4 倍。相較之下，SMSB-TEPA 因表面披覆 TEPA 之官能基，進而提升菇包生物炭對五價砷的吸附容量與吸附速率。

本研究進一步將吸附試驗數據以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模式進行擬合(圖 5.17 (b))，結果顯示，在較高的五價砷初始濃度下，吸附劑的吸附容量增加，可能是由於較高濃度的溶質，所產生的高濃度梯度，使其吸附點位可被有效利用。於此情況下，表示有更多離子可被擴散到吸附劑中，並進一步在其孔洞表面被吸附或固定化。然而，在較低的五價砷初始濃度下，吸附劑的吸附容量反而減少，這可能由於吸附位點的利用率不高所導致。再者，由等溫吸附模式擬合試驗數據之參數結果表明(表 5.7)，本研究之吸附試驗皆遵循 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模式與吸附過程擬合良好($R^2 > 0.91$)。SMSB-TEPA 對五價砷的飽和吸附容量為 38.2 mg/g，相較於 SMSB 則高出了近 3 倍。

綜合上述，SMSB-800-30 及 SMSB-TEPA 複合材料的吸附效能，皆隨著初始的五價砷濃度的增加而提升。尤其在 SMSB-TEPA 複合材料當中，對於砷的吸附容量皆顯著大於 SMSB-800-30 材料。由此可說明，SMSB-TEPA 複合材料相較於 SMSB-800-30 材料，具有更優異的砷去除效能。可能為歸因於 TEPA 的修飾改善了 SMSB 材料的吸附特性，包括提供了更多的胺官能基的活性吸附點位及較佳的吸附親合性。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

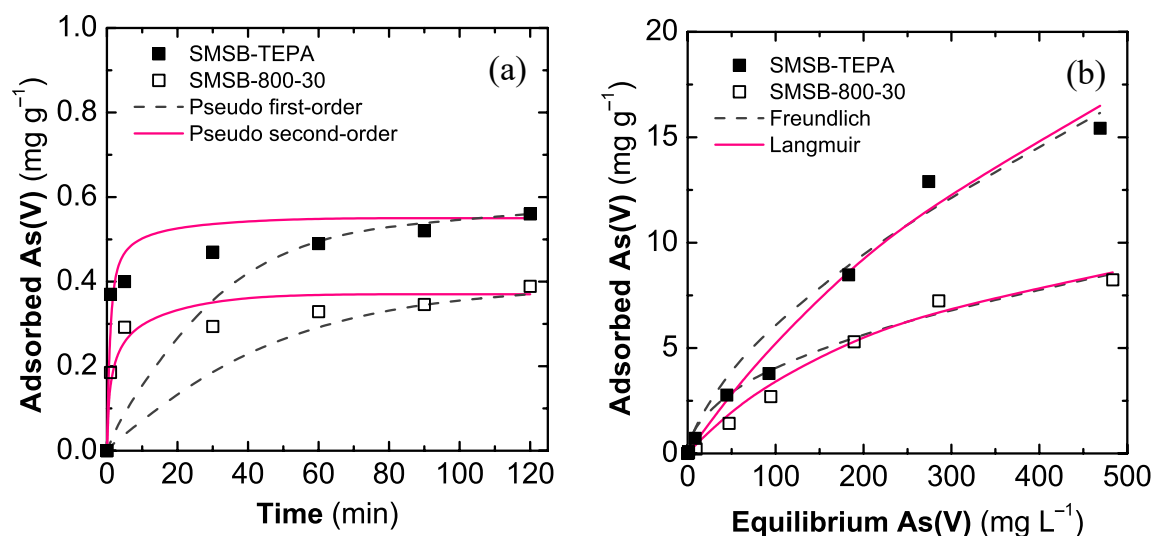


圖 5.17 菇包生物炭與胺化型生物炭對五價砷之(a)吸附動力及(b)等溫吸附模式
[砷的初始濃度 = 1–500 mg/L、吸附劑量 = 2 g/L、振盪時間 = 1–120 min、
振盪速度 = 150 rpm、pH = 7.0 ± 0.1、溫度 = 25 ± 1 °C]

表 5.6 菇包生物炭與胺化型生物炭對五價砷之吸附動力模式試驗參數

Samples	Pseudo first-order				Pseudo second-order		
	$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_2 (g/mg/h)	R^2
SMSB-800-30	0.39	0.55	0.02	0.622	0.37	2.22	0.990
SMSB-TEPA	0.56	0.87	0.04	0.635	0.55	4.48	0.995

表 5.7 菇包生物炭與胺化型生物炭對五價砷之等溫吸附模式試驗參數

Samples	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (mg/g)	n (L/g)	R^2
SMSB-800-30	13.8	21.22	0.999	0.50	2.17	0.992
SMSB-TEPA	38.2	16.17	0.999	0.36	1.61	0.988



六、結論

在本研究中，首先透過迴流嫁接法成功將四亞乙基五胺(TEPA)披覆於菇包生物炭(SMS biochar, SMSB)材料表面上，製備出新穎的胺化型生物炭(modified SMSB by TEPA, SMSB-TEPA)複合材料，並應用於地下水砷污染之整治。隨後掌握複合材料的表面結構、孔徑分布、官能基及鍵結型態等物化參數，以評選出優異的 SMSB-TEPA 複合材料製備條件。同時，為驗證本計畫之研究構想，進行複合材料之批次式砷吸附試驗。透過 TEPA 上多個胺官能基團的質子化，使表面獲得電荷，進而以靜電吸引方式去除五價砷。並藉由後續的研究成果進一步釐清 SMSB-TEPA 複合材料在選擇性吸附五價砷過程中之機制。本研究計畫之結論如下：

1. 廢棄菇包經由 500°C 碳化 1 小時及 800°C 活化 30 分鐘(SMSB-800-30)後，成功製備出高比表面積(459.8 m²/g)的菇包生物炭，並作為菇包生物炭於碳化及活化程序的最適條件。
2. 菇包生物炭經由 40%的 TEPA 添加量胺化修飾 2 小時(SMSB-TEPA40)後，成功嫁接多胺官能基團的胺化型生物炭，胺官能基團的比例明顯由 13% 提升至 64%，同時，-COOH 及 -OH 官能基團的比例降低，說明 -OH 可能被 -NH₂ 成功置換。
3. 由不同 TEPA 添加量的批次式吸附試驗結果顯示，40%的 TEPA 添加量顯示出最高的五價砷吸附容量(0.52 mg/g)，並作為胺化型生物炭於胺化修飾的最適嫁接量。
4. 相比於未經胺化修飾的 SMSB-800-30 材料，SMSB-TEPA40 複合材料對五價砷的飽和吸附容量($Q_{\max}$)提升將近 3 倍，吸附速率則提升約 2 倍。主要歸因於 TEPA 提供更多的胺基吸附點位及較佳的吸附親合性，即在質子化的過程中可獲得正電荷，進而有效以靜電吸引的方式去除五價砷。
5. 本研究後續將持續進行五價砷的選擇性吸附試驗，同時藉由分析吸附試驗後的表面物化特性，進一步驗證五價砷選擇性吸附的機制，成果預期可協助地下水砷污染控制處理技術之精進。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



七、參考文獻

- Abd El-Magied, M.O., Hassan, A.M.A., Gad, H.M.H., Mohammaden, T.F., Youssef, M. A. (2018). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions using modified activated carbon: a kinetic and equilibrium study. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(6), 862–873.
- Ahmed, M., Khawaja, M., Notarianni, M., Wang, B., Goding, D., Gupta, B., Boeckl, J.J., Takshi, A., Motta, N., Saddow, S.E., Iacopi, F. (2015). A thin film approach for SiC-derived graphene as an on-chip electrode for supercapacitors. *Nanotechnology*, 26(43), 434005.
- Ali, I., Al-Othman, Z.A., Alwarthan, A., Asim, M., Khan, T.A. (2014). Removal of arsenic species from water by batch and column operations on bagasse fly ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(5), 3218–3229.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T.A. (2013). Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc–zinc and copper–copper electrodes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(2), 377–384.
- Alkurdi, S.S., Herath, I., Bundschuh, J., Al-Juboori, R.A., Vithanage, M., Mohan, D. (2019). Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: what needs to be done in future research?. *Environment international*, 127, 52–69.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D., Hipps, N.A. (2010). Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and soil*, 337(1), 1–18.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental pollution*, 159(12), 3269–3282.
- Berg, M., Tran, H.C., Nguyen, T.C., Pham, H.V., Schertenleib, R., Giger, W. (2001). Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environmental Science & Technology*, 35(13), 2621–2626.
- Bhattacharya, P., Frisbie, S.H., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., Sarkar, B. (2002).



- Arsenic in the environment: a global perspective. Handbook of Heavy Metals in the Environment, Marcell Dekker Inc., New York, 147–215.
- Bhowmick, S., Pramanik, S., Singh, P., Mondal, P., Chatterjee, D., Nriagu, J. (2018). Arsenic in groundwater of West Bengal, India: a review of human health risks and assessment of possible intervention options. *Science of the Total Environment*, 612, 148–169.
- Chiang, Y.C., Chen, Y.J., Wu, C.Y. (2017). Effect of relative humidity on adsorption breakthrough of CO₂ on activated carbon fibers. *Materials*, 10(11), 1296.
- Ciochoń, P., Bodek, Ł., Garb, M., Zajac, Ł., Kołodziej, J.J. (2018). Si beam-assisted graphitization of SiC (0001). *Applied Physics A*, 124(10), 1–9.
- Cuong, D.V., Liu, N.L., Nguyen, V.A., Hou, C.H. (2019). Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. *Science of the Total Environment*, 692, 844–853.
- Degering, E.F., Boatright, L.G. (1950). Studies on the Synthesis of Lysine¹. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 5137–5139.
- El-Naggar, A., Lee, S.S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A.K., Zimmerman, A.R., Ahmad, M., Shaheen, S.M., Ok, Y.S. (2019). Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. *Geoderma*, 337, 536–554.
- Fan, H.T., Fan, X., Li, J., Guo, M., Zhang, D., Yan, F., Sun, T. (2012). Selective removal of arsenic (V) from aqueous solution using a surface-ion-imprinted amine-functionalized silica gel sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(14), 5216–5223.
- Gibaud, S., Jaouen, G. (2010). Arsenic-based drugs: From fowler's solution to *modern anticancer chemotherapy*. In *Medicinal organometallic chemistry* (pp. 1–20). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Güzel, F., Saygılı, H., Saygılı, G.A., Koyuncu, F., Yılmaz, C. (2017). Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution.



- Journal of Cleaner Production, 144, 260–265.
- Jang, D.I., Park, S.J. (2011). Influence of amine grafting on carbon dioxide adsorption behaviors of activated carbons. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32(9), 3377–3381.
- Jansen, R.J.J., Van Bekkum, H. (1995). XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon*, 33(8), 1021–1027.
- Jiao, J., Cao, J., Xia, Y., Zhao, L. (2016). Improvement of adsorbent materials for CO₂ capture by amine functionalized mesoporous silica with worm-hole framework structure. *Chemical Engineering Journal*, 306, 9–16.
- Jin, J., Li, S., Peng, X., Liu, W., Zhang, C., Yang, Y., Han, L., Du, Z., Sun, K., Wang, X. (2018). HNO₃ modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 256, 247–253.
- Johansson, E., Nyborg, L. (2003). XPS study of carboxylic acid layers on oxidized metals with reference to particulate materials. *Surface and Interface Analysis*, 35(4), 375–381.
- Kapteijn, F., Abbel, G., Moulijn, J.A. (1984). CO₂ gasification of carbon catalysed by alkali metals: Reactivity and mechanism. *Fuel*, 63(8), 1036–1042.
- Karthikayini, M.P., Thirupathi, T., Wang, G., Ramani, V.K., Raman, R.K. (2016). Highly active and durable non-precious metal catalyst for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6), F539.
- Khan, N., Clark, I., Sánchez-Monedero, M.A., Shea, S., Meier, S., Bolan, N. (2014). Maturity indices in co-composting of chicken manure and sawdust with biochar. *Bioresource Technology*, 168, 245–251.
- Lee, C.G., Alvarez, P.J., Nam, A., Park, S.J., Do, T., Choi, U.S., Lee, S.H. (2017). Arsenic (V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: kinetic, equilibrium, and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 223–229.
- Lee, C.G., Alvarez, P.J.J., Nam, A., Park, S.J., Do, T., Choi, U.S., Lee, S.H. (2017). Arsenic (V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: kinetic,



- equilibrium, and regeneration studies. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 223–229.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota—a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836.
- Li, B., Li, K. (2019). Effect of nitric acid pre-oxidation concentration on pore structure and nitrogen/oxygen active decoration sites of ethylenediamine-modified biochar for mercury (II) adsorption and the possible mechanism. *Chemosphere*, 220, 28–39.
- Li, W., Shih, Y.J., Carretero, D.S., Huang, C.P. (2022). The electrochemical oxidation of chloride on Pt-Ni-Co-G electrodes and its application in in-situ disinfection of water. *Chemical Engineering Journal*, 428, 132069.
- Li, X., Wang, H., Robinson, J.T., Sanchez, H., Diankov, G., Dai, H. (2009). Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43), 15939–15944.
- Li, Y., Wang, X., Zhu, Y., Wang, L., Wang, Z. (2012). In situ preparation of biochar coated silica material from rice husk. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 157–160.
- Lin, Z., Wei, J., Geng, L., Mei, D., Liao, L. (2017). Adsorption of carbon dioxide by a novel amine impregnated ZSM-5/KIT-6 composite. *RSC Advances*, 7(86), 54422–54430.
- Liu, P., Gao, S., Wang, Y., Huang, Y., Zhou, F., Liu, P. (2021). Magnetic porous N-doped carbon composites with adjusted composition and porous microstructure for lightweight microwave absorbers. *Carbon*, 173, 655–666.
- Liu, Q., Shi, Y., Zheng, S., Ning, L., Ye, Q., Tao, M., He, Y. (2014). Amine-functionalized low-cost industrial grade multi-walled carbon nanotubes for the capture of carbon dioxide. *Journal of Energy Chemistry*, 23(1), 111–118.
- Mondanaro, K.R., Dailey, W.P. (1998). Propellane. *Organic Syntheses*, 75(98.10), 15227.



- Mukherjee, A., Fryar, A.E., O'Shea, B.M. (2009). Major occurrences of elevated arsenic in groundwater and other natural waters. *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, 303–350.
- Mukherjee, A., Gupta, S., Coomar, P., Fryar, A. E., Guillot, S., Verma, S., Bhattacharya, P., Bundschuh, J., Charlet, L. (2019). Plate tectonics influence on geogenic arsenic cycling: From primary sources to global groundwater enrichment. *Science of The Total Environment*, 683, 793–807.
- Nagano, T., Sato, K., Kawahara, K. (2020). Gas permeation property of silicon carbide membranes synthesized by counter-diffusion chemical vapor deposition. *Membranes*, 10(1), 11.
- Pels, J.R., Kapteijn, F.L., Moulijn, J.A., Zhu, Q., Thomas, K.M. (1995). Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*, 33(11), 1641–1653.
- Peng, Y., Pan, N., Wang, D., Yang, J., Guo, Z., Yuan, W. (2018). A Si–O–Si bridge assembled from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and silicon carbide for effective charge transfer in photocatalysis. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12432–12440.
- Pittman Jr, C.U., He, G.R., Wu, B., Gardner, S.D. (1997). Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. *Carbon*, 35(3), 317–331.
- Postma, D., Mai, N.T.H., Lan, V.M., Trang, P.T.K., Sørensen, H.U., Nhan, P.Q., Larsen, F., Viet, P.H., Jakobsen, R. (2017). Fate of arsenic during Red River water infiltration into aquifers beneath Hanoi, Vietnam. *Environmental Science & Technology*, 51(2), 838–845.
- Probst, K., Borchard, N., Siemens, J., Kautz, T., Séquaris, J.M., Möller, A., Amelung, W. (2013). Biochar affected by composting with farmyard manure. *Journal of Environmental Quality*, 42(1), 164–172.
- Qi, J., Zhang, G., Li, H. (2015). Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe–Mn binary oxide impregnated chitosan bead. *Bioresource Technology*, 193, 243–249.



- Rabchinskii, M.K., Ryzhkov, S.A., Kirilenko, D.A., Ulin, N.V., Baidakova, M.V., Shnitov, V.V., Pavlov, S.I., Chumakov, R.G., Stolyarova, D.Y., Besedina, N.A., Shvidchenko, A.V., Potorochin, D.V., Roth, F., Smirnov, D.A., Gudkov, M.V., Brzhezinskaya, M., Lebedev, O.I., Melnikov V.P., Brunkov, P.N. (2020). From graphene oxide towards aminated graphene: Facile synthesis, its structure and electronic properties. *Scientific Reports*, 10(1), 1–12.
- Ross, D.S., Gu, C.L., Hum, G.P., Malhotra, R. (1986). Oxidation of benzyl alcohols by nitrous and nitric acids in strong sulfuric acid media. *International journal of chemical kinetics*, 18(11), 1277–1288.
- Sarkar, S., Greenleaf, J.E., Gupta, A., Uy, D., SenGupta, A.K. (2012). Sustainable engineered processes to mitigate the global arsenic crisis in drinking water: challenges and progress. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3, 497–517.
- Schultz, B.J., Dennis, R.V., Aldinger, J.P., Jaye, C., Wang, X., Fischer, D.A., Cartwright A.N., Banerjee, S. (2014). X-ray absorption spectroscopy studies of electronic structure recovery and nitrogen local structure upon thermal reduction of graphene oxide in an ammonia environment. *Rsc Advances*, 4(2), 634–644.
- Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K.V., Prakash, P., Deepchand, V., Divya, B.V. (2021). Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*, 12(3), 101079.
- Shi, S., Yang, J., Liang, S., Li, M., Gan, Q., Xiao, K., Hu, J. (2018). Enhanced Cr (VI) removal from acidic solutions using biochar modified by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ particles. *Science of the Total Environment*, 628, 499–508.
- Shih, Y.J., Dong, C.D., Huang, Y.H., Huang, C.P. (2019). Electro-sorption of ammonium ion onto nickel foam supported highly microporous activated carbon prepared from agricultural residues (dried *Luffa cylindrica*). *Science of The Total Environment*, 673, 296–305.
- Sing, K.S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603–619.



- Sing, K.S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603–619.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247–270.
- Spokas, K.A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O: C molar ratios. *Carbon Management*, 1(2), 289–303.
- Srivastava, S. (Ed.). (2020). *Arsenic in drinking water and food*. Springer.
- Steiner, C., Glaser, B., Gerales Teixeira, W., Lehmann, J., Blum, W.E., Zech, W. (2008). Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(6), 893–899.
- Steiner, C., Melear, N., Harris, K., Das, K.C. (2011). Biochar as bulking agent for poultry litter composting. *Carbon Management*, 2(3), 227–230.
- Stopelli, E., Duyen, V. T., Mai, T.T., Trang, P.T., Viet, P.H., Lightfoot, A., Kipfer, R., Schneider, M., Eiche, E., Kontny, A., Neumann, T., Glodowska, M., Patzner, M., Kappler, A., Kleindienst, S., Rathi, B., Cirpka, O., Bostick, B., Prommer, H., Winkel, L.H.E., Berg, M. (2020). Spatial and temporal evolution of groundwater arsenic contamination in the Red River delta, Vietnam: Interplay of mobilisation and retardation processes. *Science of the Total Environment*, 717, 137143.
- Sui, J., Liu, X. (2013). Preparation and characterization of a dual-layer carbon film on 6H-SiC wafer using carbide-derived carbon process with subsequent chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 235, 469–474.
- Tao, H., Yan, C., Robertson, A.W., Gao, Y., Ding, J., Zhang, Y., Ma, T., Sun, Z. (2017). N-Doping of graphene oxide at low temperature for the oxygen reduction reaction. *Chemical Communications*, 53(5), 873–876.
- Tytlak, A., Oleszczuk, P., Dobrowolski, R. (2015). Sorption and desorption of Cr (VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5985–5994.



- Van Woezik, B.A.A., Westerterp, K.R. (2000). The nitric acid oxidation of 2-octanol. A model reaction for multiple heterogeneous liquid–liquid reactions. *Chemical engineering and processing: process intensification*, 39(6), 521–537.
- Vatutsina, O.M., Soldatov, V.S., Sokolova, V.I., Johann, J., Bissen, M., Weissenbacher, A. (2007). A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water. *Reactive and Functional Polymers*, 67(3), 184–201.
- Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y.S., Kirkham, M.B., Rinklebe, J. (2017). Interaction of arsenic with biochar in soil and water: a critical review. *Carbon*, 113, 219–230.
- Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Ahmad, M., Uchimiya, M., Dou, X., Alessi, D.S., Ok, Y.S. (2015). Mechanisms of antimony adsorption onto soybean stover-derived biochar in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, 151, 443–449.
- Wan, W., Pepping, T.J., Banerji, T., Chaudhari, S., Giammar, D.E. (2011). Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research*, 45(1), 384–392.
- Wang, X., Chen, L., Guo, Q. (2015). Development of hybrid amine-functionalized MCM-41 sorbents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 260, 573–581.
- Weerasundara, L., Ok, Y.S., Bundschuh, J. (2021). Selective removal of arsenic in water: A critical review. *Environmental Pollution*, 268, 115668.
- Wei, J., Shen, B., Ye, G., Wen, X., Song, Y., Wang, J., Meng, X. (2021). Selenium and arsenic removal from water using amine sorbent, competitive adsorption and regeneration. *Environmental Pollution*, 274, 115866.
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J., Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 1(1), 1–9.
- Xian, Y., Wu, J., Yang, G., Liao, R., Zhang, X., Peng, H., Yu, X., Shen, F., Li, L., Wang, L. (2018). Adsorption characteristics of Cd (ii) in aqueous solutions using spent mushroom substrate biochars produced at different pyrolysis temperatures.



- RSC advances, 8(49), 28002–28012.
- Yang, K., Gu, M., Guo, Y., Pan, X., Mu, G. (2009). Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*, 47(7), 1723–1737.
- Yang, Q., Lau, C.H., Ge, Q. (2019). Novel ionic grafts that enhance arsenic removal via forward osmosis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(19), 17828–17835.
- Ye, Q., Jiang, J., Wang, C., Liu, Y., Pan, H., Shi, Y. (2012). Adsorption of low-concentration carbon dioxide on amine-modified carbon nanotubes at ambient temperature. *Energy & Fuels*, 26(4), 2497–2504.
- Yeh, C.L., Hsi, H.C., Li, K.C., Hou, C.H. (2015). Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio. *Desalination*, 367, 60–68.
- Yu, X., Tong, S., Ge, M., Wu, L., Zuo, J., Cao, C., Song, W. (2013). Synthesis and characterization of multi-amino-functionalized cellulose for arsenic adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 380–387.
- Yuan, Y., Wei, J., Geng, L., Mei, D., Liao, L. (2020). An amine-bifunctionalization strategy with Beta/KIT-6 composite as a support for CO₂ adsorbent preparation. *RSC Advances*, 10(56), 34187–34196.
- Zhang, J., Zuo, J., Ai, W., Zhang, J., Zhu, D., Miao, S., Wei, C. (2021). Preparation of mesoporous coal-gasification fine slag adsorbent via amine modification and applications in CO₂ capture. *Applied Surface Science*, 537, 147938.
- Zhang, L., Jing, Y., Chen, G., Wang, X., Zhang, R. (2019). Improvement of physical and hydraulic properties of desert soil with amendment of different biochars. *Journal of Soils and Sediments*, 19(7), 2984–2996.
- 行政院環境保護署(2020)。110 年度施政計畫。
- 行政院環境保護署(2020)。主管法規查詢系統。
- 聯合國(2020)。2020 年聯合國世界水發展報告—水與氣候變化：執行摘要。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



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

110 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：111 年 2 月 7 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
申請機構系所	國立臺灣大學地質學系	專案主持人	劉雅瑄
專案名稱	農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

(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	結案後 半年 達成率	備註
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	第十八屆(2021 年)海峽兩岸碳材料暨第五屆臺灣碳材料學術研討會(宜蘭礁溪，中華民國 11 月 5 及 6 日)，並榮獲學生口頭論文競賽佳作。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	研究的主要成果將於計畫結束半年內，投稿於國際知名期刊如 Chemical Engineering Journal、Journal of Hazardous Materials 或 Chemosphere。
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討會					
		(2)成果發表會					



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

項目			目標達成程度	申請 預估 數	期中 達成 數	期末 達成 數	結案後 半年 達成率	備註
B 人才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(3)論壇						
		(1)已開發技術						
		(2)技術平台						
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士						
		(2)博士	1	1	1	100%		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1	1	1	100%		國立臺灣大學環境工程 學研究所
		(2)跨機構團隊						
		(3)形成研究中 心						
		(4)形成實驗室						

(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	結案後半年 達成率	備註
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)						



專案成果績效自評表

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備 註
項目							
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)					

(三) 政策面

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備 註
項目							
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(%)						



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)
在官能化材料於 As(V) 的選擇性吸附可有學理上的突破，同時將研究成果發表至國內研討會及國際知名期刊各一篇，增加我國於 As(V) 選擇性去除之國際影響力，培養相關選擇性材料發展及地下水整治之人才。
產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)
於產業應用方面，利用農業廢棄物製備出高值化活性生物炭，並將其應用於 As(V) 之選擇性吸附，與國際發展趨勢相鏈結，並希冀將此技術應用於地下水中 As(V) 之整治。
政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)
經濟效益部份，本計畫將農業廢棄物進行高值化，應用於環境污染物之處理，符合農業廢棄物資源再利用及永續循環經濟的宗旨。社會影響層面上，為國內學界及業界注入新技術及能量，以提升技術之技術純熟度同時有具有於實場應用值潛力，維護環境同時降低民眾之健康風險。



審查意見回覆對照表

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

☒構想書 ☐申請計畫書
☐期中報告 ☐期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它		主持人：劉雅瑄 NO：B11
計畫名稱	農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水五價砷之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
對自然界的地下水相對是低濃度，在處理過程之反應裝置及反應時間如何。		謝謝委員建議。本計畫主要將高值化活性生物炭進行五價砷選擇性吸附之測試，現階段於國際上之技術而言，已成功證明本次選定高質化之材料對於五價砷具有選擇性，然尚缺十場模擬水樣及實際水樣之測試，本研究團隊擬藉由本年度之計畫針對低濃度水體，及反應時間進行測試，希冀研究成果可對將來實場應用有更進一步的發展。	
使用生物炭的服務週期如何？吸附滿了以後如何再生或處理？		謝謝委員建議。本研究目標在於製備對五價砷具選擇性之高值化生物炭，主要針對五價砷進行選擇性吸附，藉由高值化程序使生物炭表面對五價砷具有選擇性，而就使用週期而言，不同農業廢棄物所製成之生物炭，會因原料結構不同，亦有不同之吸附效果。另一方面，在處理回收的部分上，現階段之國際發展趨勢中，生物炭近年為國際常用於地下水整治、土壤復育及固炭之具有循環經濟特性之材料，且近年在農委會的推廣政策中，採用生物炭回歸的循環經濟模式，藉由生物炭的封存提升土壤肥力，並且同時具有固炭的作用。	
有越南學者參與可建立台越合作關係。		謝謝委員肯定。目前已與越南學者達成合作共識，希冀未來藉由雙方專業知識建立國際研究團隊。	
委員二			
符合徵求主題範疇。		謝謝委員肯定。	
委員三			
本計畫屬於 P&T 的地下水污染處理方式，相關的工程作為建議說明。		針對委員之建議，本研究團隊將依據本年度之研究成果，進一步評估實場之應用性，同時提出相關建議。	



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

吸附後的材料再處理（處置）的方式建議說明。	謝謝委員建議。本研究將配合近年國際發展趨勢與農委會之推廣內容將生物炭回歸自然的循環經濟模式，利用生物炭的封存提升土地肥沃度同時達到炭封存的效果。
砷的吸附：TRL 建議重新評估。	謝謝委員建議。以吸附方式去除地下水中的研究已進行多年，但在傳統吸附實驗中，地下水中的其他物質，如：磷酸鹽(PO_4^{3-})、硫酸鹽(SO_4^{2-})及硝酸鹽(NO_3^-)等在進行吸附的過程中會與砷進行競爭的反應，對砷的選擇性吸附之研究亦於近年興起，對照現階段國際上之發展現況，砷的選擇性吸附 TRL 約落在 3~4 之間。
委員四	
本研究主題，過去已有研究多年，又預期於 2 年後才提出模場型，因為時效亦是考量重點，期重行考量期程。	謝謝委員建議。本研究團隊將依據本年度之研究成果評估未來於實場應用與未來申請模廠型計畫之可行性。對於五價砷之選擇性吸附試驗，本團隊提出以下策略：以模擬實場水樣進行高值化生物炭於五價砷之競爭測試，以評估於實場之可行性。希冀在驗證基礎原理與實場可行性後，以此概念逐步邁向小型模組試驗。
委員五	
目標明確，符合主題。	謝謝委員肯定。
委員六	
建議納入具適用潛力之場址條件來設計實驗。	謝謝委員建議。本研究計畫規劃今年度之規畫主要係藉由將農業廢棄物高值化後進行五價砷之選擇性吸附測試，此高值化方法現階段已經得到許多國際研究團隊驗證，然在處理範圍及實際應用上並無相關研究成果，希冀藉由本次計畫可進一步評估於實場應用之可行性。
委員七	
主持人長期專注地下水砷污相關研究，成果應有可期待性。	謝謝委員對本研究團的肯定。
農業廢棄物之利用吸附五價砷，值得支持	謝謝委員肯定。



審查意見回覆對照表

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 審查意見回覆對照表
☐修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	110 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：劉雅瑄	
計畫名稱	農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水五價砷之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
應注意生物炭備製的程度標準化與產品的均質與一致性，達到此前提才能有後續試驗數據之可比性，以及將來的推廣應用性。		謝謝委員建議。本計畫主要對農業廢棄物進行高值化，並對地下水中五價砷選擇性吸附進行研析，研究中將優先研析高值化吸附材之表面特性，並以模擬之五價砷水樣進行初步吸附試驗，並於其中選出最佳吸附效果之高值化參數進行量產同時進行穩定性測後，方進行選擇性吸附試驗。	
地下水砷含量很低，量很大，將來應用時必須考量反應器的設計，否則田間使用困難。		謝謝委員建議。本研究團隊預期藉由本年度之研究成果，進一步研析本研究內容於實場之實用性，同時提出實場之操作建議，目前初步擬定未來以抽取處理法(pump & treat)的方式進行應用。	
委員二			
應具發展潛力。		謝謝委員肯定。	
委員三			
一、主持人與計畫執行團隊			
主持人(協同主持人)與執行團隊的研究及技術研究發展績效良好。		謝謝委員對本團隊研究及技術的肯定。	
主持人與執行團隊的研究能力及技術發展能力佳，足以勝任本計畫。		謝謝委員對本團隊的認可。	
二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義			
本專案計畫對國內地下水污染整治工作的發展具有貢獻。		謝謝委員的肯定。	
本計畫書撰寫具體，對研究方法的說明完整，研究方法與試驗流程具可行性。		謝謝委員對本團隊研究內容的認可。	
本計畫的潛在實場應用性與操作方式建議說明(例如：吸附後的廢棄物處置、P&T 的其他參數的影響...等等)		謝謝委員的建議。目前對於吸附後之高值化材料處理方式，可作為生質燃料處理，並藉由燃燒時產生之熱能進行發電，以達到廢棄物資源化及循環經濟雙贏的貢獻。	



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

	再者，本研究團隊擬針對本年度之研究成果，評估未來於土水污染實場應用性、未來應用方式及標的。
主持人(協同主持人)與執行團隊曾執行過土污基金會的模場(或研究)研究計畫，之前的專案執行績效佳。之前的成果的實務應用性建議說明。	謝謝委員肯定。本研究團隊在過去研究中已成功利用生物炭配合二氧化錳針對地下水中砷物質進行研析，並且於 109 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研究成果中，成功利用活性生物炭管柱單元與電容去離子裝置對實場地下水砷污染控制之潛力，並且在持劑水體中有良好的處理效果。本年度預期使用不同的生物炭表面高值化方式提升水體中五價砷選擇性去除效果。
建議說明本計畫成果實務應用的適用情境及該情境下與其他可行整治工法的成本效益比較。	謝謝委員建議。本研究團隊將針對本年度研究成果，評估未來於土水污染實場應用性、未來應用方式及標的，並嘗試與其他可行整治工法進行成本比較。
初期計畫構想書的意見已說明。	謝謝委員的肯定。
委員四	
生物炭表面複雜，主要的表面反應機制是離子交換，建議宜先確認可以和低濃度的五價砷進行選擇性吸附。	謝謝委員建議。本年度主要藉由表面修飾的高值化方式對於水體中的五價砷進行選擇性去除，此高值化方式主要係在生物炭表面嫁接胺基官能基團，並藉由胺基官能基與五價砷之嫁接進而進行選擇性之去除研究，本團隊將先行針對高質化之表面特性進行研析，再於不同濃度下之五價砷溶液進行選擇性去除試驗，以評估未來於實場之可行性。
由於生物炭的來源不同會影響其表面功能，同一種來源但不同批，也是會影響的。建議宜確認其來源，否則不宜比較其前後之功能。	感謝委員建議。本研究團隊所選用之生物炭為農委會所推廣之生物炭，屬於量產之生物炭。本團隊再實驗部分預期先行針對高值化生物炭於五價砷選擇性之研究進行研析，在確立最佳高值化參數後進行量產及應用。
計畫書中提出砷吸附飽和後之生物炭，是所謂的有害廢棄物，可藉由生物炭的封存提升土壤肥力，並且同時具有固炭的作用的說法，並不可行。	謝謝委員建議。目前對於吸附飽和後之高值化材料，配合農業局生物炭之推廣內容，擬將其作為生質燃料，利用燃燒時產生之熱源進行發電，達到廢棄物資源化及循環再利用的概念。
委員五	
相關研究已於 107 年申請土基會補助多年，宜加快腳步進入實場實作，研究出可行之處理方式。	謝謝委員建議。本研究團隊擬藉由近年之研究經驗及成果，評估未來於土水污染實場應用性及未來申請模場型計畫之可行



審查意見回覆對照表

	性。
委員六	
建議對於未來可能應用方式稍加說明，以便和科技部的基礎研究有所區隔。	謝謝委員建議。本年度計畫之研究內容主要係利用將農業廢棄物進行高值化並針對地下水中五價砷進行選擇性去除之研究。首先，將農業局所推廣之生物炭以表面改值方式進行高值化。再者，針對五價砷選擇性進行研析，並評估未來於十場應用之可行性。最後，提出實場之操作建議，現階段初步建議未來以抽取處理法(pump & treat)的方式進行應用。
委員七	
作用完之廢棄物最終處置宜妥善規劃。	謝謝委員建議。目前對於吸附飽和後之高值化材料，擬將其作為生質燃料，利用燃燒時產生之熱源進行發電，達到廢棄物資源化及循環再利用的概念。
委員八	
長期實驗研究，應加速進入實場，解決模場實務問題。	謝謝委員建議。本研究團隊將藉由近年之研究經驗及成果，評估未來於土水污染實場應用性及申請模場型計畫之可行性。
委員九	
(六)行政管理費編列超過(一)~(五)總和的10%。(四捨五入問題)	已修正行政管理費用，詳見修正計畫書內文。
考量預算有限及預計執行期程建議附件11-33(一)人事費用： (1)以編列 11 個月為上限、計畫主持人月支酬金統一酌調為 15,000 元/月、協同主持人月支酬金統一酌調為 10,000 元/月。 (2)附件 11-34 人事費用-總計未填寫，請補充。	已修正主持人、謝同主持人及其他相關人事費用編列，詳見修正計畫書內文。
附件 11-35(二)、貴重儀器使用費請敘明各儀器公告單價。	已說明並修正貴重儀器使用費清單，詳見修正計畫書內文。
附件 11-36 消耗性器材共編列 561,636 元，請說明購置氣體、藥品等細項，以利審查。	已修正消耗性器材編列及細項清單，詳見修正計畫書內文。
附件 11-38(五)雜項費用：報告書印刷編列上限建議為 40 本(300 元/本)共 12,000 元。	已修正雜項費用，詳見計畫書內文。



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



審查意見回覆對照表

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	110 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人：劉雅瑄 NO：B3	
計畫名稱	農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水五價砷之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 請補充說明廢棄菇包製備為生物炭之質量平衡結果，其中生質炭之產率為何？建議宜予說明。		謝謝委員建議。生物炭之產率已補充於表 5.1，結果顯示，隨著活化的溫度及活化的時間愈高，生物炭之產率愈低。	
2. 請補充說明改質前後生物炭之相關物化特性比較。		生物炭在改質前(5.1 菇包生物炭物化特性分析)與改質後(5.3 胺化型生物炭物化特性分析)之物化特性已補充於期末報告內文中，分析包括比表面積與孔徑分布、表面型態及元素分析、化學鍵結型態分析等，	
3. 請補充說明本計畫所謂「高值化」活性生物炭之規格或性能，與傳統或市售活性碳之差異，同時，對於「高值化」之意義，亦應明確說明。		本計畫產製之高值化生物炭係具備選擇性吸附五價砷之潛力。具體而言，本研究透過表面官能化的方式，使胺官能基團嫁接在生物炭材料上，以產生更高附加價值的複合材料，進而達到高值化。	
4. 請補充說明本計畫成果應用於實場去除地下水砷之可行性，以及發展策略。		本年度計畫完成基礎原理的可行性驗證(TRL2)，成功發展對五價砷具有吸附選擇性之胺化型生物炭。故後續將依據今年度計畫之研發成果，進一步朝向 TRL3 實驗室規模的試驗邁進，將技術之關鍵功能於實驗室進行技術開發與測試。此外，本研究對於處理含砷污染地下水的技術需求具有實務應用價值與發展潛力，實符合廢棄物高值化、資源循環再利用之新穎技術。	
委員二			
1. 本研究計畫係利用廢棄菇包作為生物炭之原料，以二氧化碳物理活		謝謝委員肯定與建議。針對多胺基吸附劑嫁接方法，本團隊將會持續蒐整相關文	



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

化法製備出活性生物炭，再以迴流嫁接胺官能基團用於五價砷的選擇性吸附。期中報告之進度內容符合預期，撰述方式大致完備，文獻資料蒐集(國、內外)尚稱完整，但多胺基吸附劑嫁接方法可再予以補強。研究方法撰寫完整詳盡，儀器的使用亦具體說明，但 HPLC-ICP/MS 對砷物種的鑑定其準確性令人存疑，期中報告成果具體，但是仍應尋求更精密方法以確認 TEPA 是否確實嫁接於 MWCA(最好能夠定量)表面(10% TEPA v.s. 40% TEPA)。最後，期中報告應清楚交待後續工作重點。	獻，並納入期末報告定稿本內文中。另本研究以 X 射線光電子能譜儀(XPS)的高解析圖譜進一步量化胺基嫁接於材料表面的比例，詳見報告書第 5.3.2 節的表 5.3 所示，結果表明在胺化修飾後，可觀察到 -NH 與 -NH₂ 二者胺基的特徵峰比例增加，而 -OH 的特徵峰則不顯著，說明 -OH 與 -NH₂ 的置換成功製備高值化生物炭複合材料。此外，本研究後續亦會透過傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)加強佐證多胺基的嫁接，並納入期末報告定稿本內文中。另一方面，本計畫最終將會依據期末的執行成果考量 HPLC-ICP/MS 儀器對砷物種(三價砷及五價砷)定性與定量分析的必要性，並會根據環保署環檢所公告之檢測方法，其所規範的儀器相關的品保品管(QA/QC)確實執行。最後，本計畫於期中報告階段成功嫁接 TEPA，製備出具備多胺基的胺化型生物炭複合材料。因此，本計畫後續工作重點在於進行五價砷的選擇性吸附試驗，同時釐清 SMSBA-TEPA 對於五價砷選擇性吸附之機制，以協助未來在地下水砷污染去除技術的精進。
委員三	
1. 本研究主要以活性生物炭表面嫁接對於五價砷，提升高質化生物炭對於五價砷的選擇性吸附。	本研究以廢菇包介質作為基材，透過碳化與活化程序製成菇包生物炭。隨後利用 TEPA 以浸漬法進行胺基修飾，進而在菇包生物炭上嫁接對五價砷具有吸附選擇性之胺官能基團，促使五價砷的吸附容量與吸附選擇性的提升。
2. 工作進度均依據計畫進度進行中。需等待後續將三價砷及五價砷溶液中進行選擇性吸附試驗結果。	本計畫於期中報告階段的執行成果符合預期之工作進度，即成功製作出對五價砷具有選擇性吸附潛力的胺化型生物炭材料。後續將依據研究成果，進一步進行選擇性吸附試驗，藉以驗證胺化型生物炭對五價砷的選擇性吸附效能，以協助未來在含砷污染之地下水去除技術之精進。
委員四	
1. 本計畫已針對高質化生物炭製備的方法及活化結果有所掌握，其對	謝謝委員的肯定。本計畫已於期中報告階段掌握複合材料之最適製備條件，成功合



審查意見回覆對照表

地下水五價砷之吸附試驗，仍待進行。	成對五價砷具有選擇性吸附潛力的胺化型生物炭材料。後續生物炭材料吸附五價砷的驗證工作，已進一步將相關結果納入其中報告內文中，詳請參閱 5.4 胺化型生物炭之批次式吸附試驗。
委員五	
1. P.18 提及配合林業局近年所推廣之生物炭成果，選用廢棄菇包，建請敘述其成果以及選用廢棄菇包的契機為何？	臺灣每年產生超過 15 萬噸的廢棄菇包，僅次於稻殼。且根據 Oei (1991) 的說法，每收穫一噸的蘑菇，會留下兩噸的廢棄菇包，即廢棄菇包的產生量比收成的蘑菇量高出兩倍。故一般是以焚燒或掩埋的方式處理廢棄菇包，但對環境並不友善。因此，本研究利用廢棄菇包作為含砷污染地下水的吸附劑，進一步評估其在吸附污染物方面的潛力，同時，達到廢棄物高值化以及資源循環再利用的雙重目標。 Ref.: Oei, P., 1991. Some aspects of mushroom cultivation in developing countries. In: Mahe M.J. (ed) Proceeding of the 13 th international congress on the science and cultivation of fungi, vol 2. Rotterdam, Netherlands XIII, 777-780
2. P.19 的圖 4.3，使用「0.5g 生物炭」製作高質化生物炭，是否為 4.2.2 所述之氧化形態生物炭，如是，建議列入流程圖以資識別。	謝謝委員建議。高值化生物炭的階段性製備流程示意圖，包括菇包生物炭、氧化型生物炭以及胺化型生物炭，皆已納入期末報告內文中。
3. 已選定使用 MWCA-900-40 製作 MWCA-TEPA，製備過程是否有數據說明單位重量廢棄菇包，可製作多少重量的高質化生物炭？	在廢棄菇包(SMS)經由碳化/活化程序製備成菇包生物炭(SMSB)的過程中，由於升溫或持溫時間不同，每克的廢棄菇包可產生約 0.1-0.2 g 的菇包生物炭，產率介於 10-20%之間，該數據已納入期末報告的表 5.1 中。另一方面，菇包生物炭製備成胺化型生物炭(SMSB-TEPA)係為一質量平衡的過程，透過添加不同重量百分濃度的 TEPA，可產出不同重量的胺化型生物炭。舉例而言，在 40 wt% 的 TEPA 嫁接條件下，每克的生物炭可以製備出 1.7 g 的胺化型生物炭，其計算公式為如下： $\text{Yield} = m_{\text{TEPA}} / (m_{\text{TEPA}} + m_{\text{SMSB}}) \times 100\%$



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究



審查意見回覆對照表

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	110 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人：劉雅瑄 NO：B3	
計畫名稱	農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水五價砷之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
5. 請補充說明本計畫製備生物炭之最佳操作條件為何？另生物炭之吸附特性，係屬何種型態之吸附模型？		本計畫以廢棄菇包製成菇包生物炭的最佳操作條件係經由 500°C 碳化 1 小時及 800°C 活化 30 分鐘(SMSB-800-30)後，可製備出較高比表面積(459.8 m ² /g)的菇包生物炭。此外，研究成果顯示，Langmuir 與 Freundlich 二者等溫吸附模型皆可充分擬合(R ² > 0.91)生物炭吸附五價砷的數據，說明五價砷在生物炭上的吸附特性並不局限於單一的機制。	
6. 請補充說明改質前後(胺化反應)之功能提升成效，並說明胺化修飾後之生物炭，其吸附反應之可能機制。		經胺化修飾後的菇包生物炭可增進水中五價砷的去除，從而產生 38.2 mg/g 的飽和吸附容量，相較於未經修飾的生物炭(13.8 mg/g)高出近 3 倍。再者，本研究計畫對於此吸附機制之表面反應表示如下(詳見期末報告書圖 3.9)： $R-NH_2 + HAsO_4^{2-} = (R-NH_3^+) \cdot AsO_4^{3-}$ 在生物炭表面上單鍵的胺基(-NH ₂)官能團，於表面質子化的過程中解離成表面帶正電荷的官能基(-N ⁺ H ₃)。因此，可進一步與帶負電的五價砷物種通過靜電力強烈吸引。	
7. 請補充說明本計畫開發之生物炭，其吸附脫附之反應特性，此外，對生物炭之再生試驗或成果為何？以利驗證生物炭之後續應用性。		謝謝委員的建議。本計畫開發之菇包生物炭在吸附過程中皆遵循 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模式，說明其吸附反應特性可以應用於均質或非均質系統以描述在廣泛濃度範圍內的吸附。另外，本計畫將依今年度成果持續精進生物炭後	



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

	續應用性之研究，並在後續生物炭再生試驗時，將一併進行砷脫附效率、酸/鹼洗劑種類與濃度、再生後砷吸附效能之探討與分析。
委員二	
2. 研究計畫以廢菇包當基材透過碳化程序與表面修飾製成對五價砷具選擇性的吸附材料，期末報告撰述完整，研究成果達成預期目標。	謝謝委員的肯定。
3. 文獻資料蒐集完備，研究成果具體具學術與實用價值。	謝謝委員的肯定。
4. 胺化修飾後的 SMSBA-TEPA 應可經由 C:N 比值瞭解 TEPA 嫁接於生物炭表面的含量(或由質量平衡)(As 吸附量亦同)。	本研究係透過能量散佈能譜儀(EDS)及 X 射線光電子能譜儀(XPS)半定量改質前後生物炭材料表面的元素分佈，進而計算碳元素與氮元素的比例(C:N)。由 EDS 分析結果顯示，菇包生物炭(SMSB)並未偵測到顯著的氮元素含量，而胺化型生物炭(SMSB-TEPA)的氮元素比例佔整體的 7.1%。另外，由 XPS 分析結果顯示，SMSB-TEPA 胺官能基團的比例由明顯增加至 64%，說明 TEPA 成功透過本研究的合成方式將其嫁接在 SMSB 材料表面上。
5. 請補充說明初始溶液及吸附後平衡溶液之 pH，調整溶液之酸為何？調整後之質子化(protonation)是否僅限於示意圖之-NH ⁺ ，而-NH ₂ 是否一併被質子化而吸附？圖 3.9 (b)之吸附機制為何？	本研究進行批次式吸附試驗係配製 10 mg/L 的五價砷溶液，其初始溶液之 pH 約等於 7.7，而吸附後平衡溶液之 pH 約等於 8.4，吸附前後平衡溶液之 pH 變化不顯著。本研究係以 0.01 N 的鹽酸(HCl)調整溶液之 pH。 此外，本研究對 SMSB-TEPA 複合材料去除五價砷機制的假說分別描述如下：一是透過胺官能基團在水中質子化的過程獲得電荷，從而以靜電吸引方式去除砷酸鹽(圖 3.9 (a))。另一方面，則可通過貝尚(Béchamp)的親電取代反應以解釋胺官能基團對於砷物種吸附機制，在此反應途徑中，帶有胺官能基團的 SMSB-TEPA 可與砷物種反應，進而生成對氨基苯砷酸(圖 3.9 (b))，其為一強化學吸附作用。



審查意見回覆對照表

	後續將依據吸附試驗之驗證成果，進一步分析 SMSB-TEPA 複合材料吸附後的化學特性，如 XPS，在未來研究中釐清胺官能基團吸附砷物種的實際機制。
委員三	
3. 本研究使用廢棄菇包碳化高值化之作法值得推廣，可提升農業廢棄物再製再利用之願景。	謝謝委員的肯定。
4. 是否有相關文獻提及菇包活性碳化之比表面積？(一般活性碳比表面積應可達 103 m ² /g)	相關文獻的分析結果指出菇包生物炭的比表面積介於 0.96–332.0 m²/g 之間(Xian et al., 2018; Abdallah et al., 2019; Chang et al., 2020; Jin et al., 2021; Liu et al., 2021)。其中，菇包生物炭的比表面積會隨著製備程序(碳化及活化)的差異而有所不同。舉例而言，本研究係以不同活化溫度(600、700、800°C)及時間(15、30、45、60 min)的操作條件製成菇包生物炭，隨著活化溫度與時間的增加，菇包生物炭的比表面積隨之提升。值得一提的是，較長的活化時間，會導致其比表面積下降，可能原因為孔洞結構發生崩解及垮孔。因此，不同結構的生物炭會依其性質而具最適的製備條件。 Ref: Xian, Y., Wu, J., Yang, G., Liao, R., Zhang, X., Peng, H., Yu, X., Shen, F., Li, L., Wang, L. (2018). Adsorption characteristics of Cd(II) in aqueous solutions using spent mushroom substrate biochars produced at different pyrolysis temperatures. <i>RSC advances</i>, 8(49), 28002-28012. Abdallah, M.M., Ahmad, M.N., Walker, G., Leahy, J.J., Kwapinski, W. (2019). Batch and continuous systems for Zn, Cu, and Pb metal ions adsorption on spent mushroom compost biochar. <i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>, 58(17), 7296-7307. Chang, J., Zhang, H., Cheng, H., Yan, Y., Chang, M., Cao, Y., Huang, F., Zhang, G., Yan, M. (2020). Spent <i>Ganoderma lucidum</i> substrate derived biochar as a new bio-adsorbent for Pb²⁺/Cd²⁺ removal in water. <i>Chemosphere</i>, 241, 125121. Jin, Y., Zhang, M., Jin, Z., Wang, G., Li, R., Zhang, X., Liu, X., Qu, J., Wang, H. (2021). Characterization of biochars derived from various spent mushroom substrates and evaluation of their adsorption performance of Cu(II) ions from aqueous solution. <i>Environmental Research</i>, 196, 110323. Liu, B.L., Fu, M.M., Xiang, L., Feng, N.X., Zhao, H.M., Li, Y.W., Cai, Q.Y., Li, H., Mo, C.H., Wong, M.H.



農業廢棄物高值化於選擇性吸附地下水中五價砷之研究

	(2021). Adsorption of microcystin contaminants by biochars derived from contrasting pyrolytic conditions: Characteristics, affecting factors, and mechanisms. Science of The Total Environment, 763, 143028.
5. 請於第四章補充批次吸附試驗五價砷濃度及分析之 QA/QC。	謝謝委員的建議。本研究將於計畫期末結案後持續補充批次式吸附試驗之 QA/QC，以利結案後半年內將研究的主要成果發表至國際知名期刊，增加學術產出。
6. 圖 5.4 顯示硝酸濃度對 SMBS 比表面積之提升並無顯著差異，反而是酸化時間對活性碳吸附特性影響較大，是否酸處理時間愈短，對於 SMSB 提升愈顯著？是否測試過 1 分鐘以內之樣本？酸浸泡時間多長可以有最佳效益？	謝謝委員的建議。本研究未來可持續精進今年度計畫結案成果，進行短時間酸化修飾之材料物性分析，從而討論酸化修飾時間對生物炭比表面積之影響。
7. P.38 提到「硝酸濃度的提升，SMSBA 材料表面被嫁接羧基的量則愈多」，但是表 5.3 顯示 SMSBA-40-1 所生成之羧基比例最高，請說明。	謝謝委員的意見。已將 P.38 論述修正成「與 SMSB 材料相比，酸化修飾後的 SMSBA 材料，C 1s 及 O 1s 軌域中的 C=O、O=C-O 及 -COOH 官能基團比例增加，表示羧基(carboxyl)存在於材料表面的含量增加，這結果說明可增加生物炭表面嫁接 TEPA 的活性點位，有助於促進胺化修飾階段胺官能基與羧基二者官能基的置換反應。」。此外，由本研究結果顯示，羧基嫁接的量並不與硝酸濃度以及酸化時間成正比，因此，可進一步從不同硝酸濃度找出最適的酸化修飾條件。
8. 所有數據是否具有再現性？若是測試數筆平均，請註明測試數量與 error bar。	謝謝委員的建議。本研究於計畫期末結案後，欲針對相關的研究數據進行重覆試驗，於相同控制、試驗及分析條件下，以重覆分析結果之精密度作為量化指標，進而確立試驗數據的再現性。
9. 第四章有提到去除效率之計算，後面結果未顯現，請補充說明。	謝謝委員的意見。本團隊已將去除效率計算之量化指標納入期末報告定稿本內文中。
10. 本報告提及政策產業面應用，SMSB-TEPA 製造成本是否可估算並與市售相關活性碳材料互相比	謝謝委員的建議。本年度計畫尚屬於技術概念成形與發展階段(TRL 2)，故原料、化學合成等製造成本較難以估算，惟本



審查意見回覆對照表

較。	研究利用廢棄菇包為循環材料，資源豐富且價格低廉，其成本效益具一定優勢。未來若將技術於實驗室規模進行試驗，完成技術關鍵功能開發與測試(TRL 3)，可進一步針對委員建議，將菇包生物炭複合材料的製造成本與市售活性碳材料之成本一併納入考量。
委員四	
2. 執行進度及成果符合計畫書之規劃。	謝謝委員的肯定。
3. P.35 第二段略以，吸附/脫附曲線圖(圖 5.3...)，應為圖 5.4，請修正。	謝謝委員的意見。本計畫期末報告定稿本已修正勘誤。
4. 本案使用廢棄菇包做為生物炭之原料來源，廢棄菇包是否有相關品質要求？	原菇包(太空包)的品質要求不一，會依據栽種的菇種而有所不同，一般菇包主要由木屑、米糠、玉米穗軸、稻殼或棉子殼等農業廢棄物組成。故廢棄菇包若要產製高值化生物炭且應用於水體污染物質的吸附，木質素含量高的料源將有助於廢棄菇包在熱裂解後得到多孔性結構，使得材料比表面積增加，從而促進污染物的吸附。
5. 本案適合用於高濃度或低濃度處理？	砷於地下水體中的濃度範圍較低(ppb 等級)，因此，本計畫主要著重於開發新穎的菇包生物炭複合材料，可選擇性吸附五價砷，藉以提升砷的去除效率。未來對於處理含砷污染地下水的技術需求具有實務應用價值與發展潛力，實符合廢棄物高值化、資源循環再利用之新穎技術。
6. 依據 P.53 本案後續將持續進行吸附機制探討及精進，建議亦可分析其成本效益，以利判別實場應用之可行性？	謝謝委員的建議。本研究之吸附機制探討將於計畫結案後持續精進，以完成發表且增加學術產出。此外，本團隊於今年度已完成 TRL 2 基礎原理的可行性驗證，後續將依計畫研究成果進一步朝向 TRL 3 實驗室規模的試驗邁進，將技術之關鍵功能於實驗室進行技術開發與測試。針對未來土水污染的實場實務應用性、可行性及成本效益等，將參考委員建議，進行更進一步的釐清與驗證，以增加技術於現地應用之機會。