



行政院環境保護署

111 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

利用磁性生物碳球進行農地含砷地下水 實場功能測試之研究(第二年) 期末報告

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立宜蘭大學／環境工程學系
專案主持人： 張章堂 教授
專案執行期間： 111 年 05 月 20 日起至
112 年 04 月 30 日止

中華民國 112 年 5 月 印製



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

☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	111 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☐ 研究型 ☒ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		主持人：張章堂 NO：A8
計畫名稱	利用磁性生物碳球進行農地含砷地下水實場功能測試之研究(第二年)		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 (一) 江康鈺委員 1. 建議計畫對於生物炭之砷飽和吸附能力，應有進一步之評析與說明；此外，模場試驗之管柱實驗，係以三道吸附管柱作為吸附試驗，若就僅一道管柱之試驗結果，砷之吸附均僅 30%之去除率；故本計畫對於生物炭之吸附能力驗證，仍須進一步評析。 2. 有關生物炭循環利用次數之試驗，係針對第一道吸附管柱?抑或是第三道?建議宜予以敘明，以利評析循環再利用性。 3. 期末報告提出之風險評估分析，然報告中所述內容較為不完整，請加強其評估基準及參數之選定等說明，以利瞭解風險評估分析之可信度。		1. (1) 生物炭之砷飽和吸附能力可利用 Langmuir 等溫吸附模式進行分析，經分析結果最大飽和吸附能力介於 0.184 至 1.004 mg/g 之間，如表 4.5 所示。(2) 本實驗以飲用水水源水質保護區內之地下水達到標準(0.05 mg/g)為目標，處理前地下水中砷濃度約介於 0.50 至 0.56 mg/g 之間，處理效率至少 92%以上，即須使用三道管柱進行處理才能符合標準，已補充修正在第 63-64 頁。 2. 本實驗將生物炭進行循環利用之實驗，乃針對第一道、第二道與第三道吸附管柱的生物炭全部回收，再進行循環測試，以利評析循環再利用性，已補充修正在第 40 頁。 3. 為評估攝入受砷污染之水源，可能帶來的健康風險，因此本研究計算不同的評估參數，包括平均日劑量、危險商數和致癌風險，已補充修正在第 43-44 頁。	
委員二 (二) 劉沛宏委員 1. 生物炭吸附效率經活化後低於 50%以有害事業廢棄物處理之依據。活化過程是否會破壞 Fe、Mn 與生物炭官能基之鏈結。是否確認 As 已完全脫附。		1. 本研究採用 DFT 進行 Fe、Mn 與生物炭官能基之鏈結情形，並瞭解是否會破壞 Fe、Mn 與生物炭官能基之鏈結。為降低廢棄物含砷量與毒性，經由Fe 與 Mn 改性生物炭，本實	



2. 小型模場設計是否考量生物炭球具磁性的特性。 3. P.44 碳表面官能基吸附位置是否誤植。 4. 廢木材、蔗渣、稻稈製成生物炭去除效率 17%~15%，似乎差異不大。 5. P.51 化學吸附、靜電吸引、正負電荷之敘述請再確認。 6. P.63 第三行”形成新的複雜化合物”？請說明。 7. 請補充說明生物炭吸附能力再現性，以及是否有做過不同批次的試驗來確認再現性？	驗採用 0.5 mol L^{-1} 氫氧化鈉溶液對已經吸附砷之材料進行脫附與活化，並利用 TCLP 毒性測試，再利用 ICP 進行萃取液毒性，並瞭解 As 是否已完全脫附，已補充修正在第 74 頁。 2. 小型模場設計已經考量生物炭球具磁性的特性，已補充修正在第 40 頁。 3. 根據 Majumdar 等人與 Zhao 等人的研究得知，各種碳表面官能基位置 O-H (3445 cm^{-1})、C-H ($2926 \text{ and } 800 \text{ cm}^{-1}$)、C=C 和 C=O ($1640 \text{ cm}^{-1}$)、C-H ($1384 \text{ cm}^{-1}$)、C-O ($1033 \text{ cm}^{-1}$)和 Si-O ($1102 \text{ and } 725 \text{ cm}^{-1}$)。，因此碳表面官能基吸附位置是誤植，已補充修正在第 46 頁。 4. 廢木材、蔗渣與稻稈製成未改性生物炭去除效率僅為 15 至 17%之間，但各種材料孔隙、芳香結構、比表面積有所不同，經改性後各種材料吸附能力略有差異，約介於 9.23 至 10.5 mg/g 之間，處理效率約介於 15 至 17 % 之間，已補充修正在第 47 頁。 5. 依 Navarathna 等人(2019)與 Henke 等人(2019)研究結果顯示，對 As (III)去除效率的提高可能是由於化學吸附，H_3AsO_3 可以在較高的 pH 值下，通過氫鍵與去質子化的 Fe-O-表面位點連接。$\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 在 3 左右的低 pH 值情況下，具有最高的去除效率。$\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的 zeta 電位在 pH 2.0 左右的情況下，As 在此範圍內，通常為負的物種存在。而 pH 值高於 3 時，生物炭表面的負電荷要大得多。因此，靜電排斥將大大減少 As 的吸收，使靜電吸引占主導地位，已補充修正在第 53 頁。 6. 透過 Fe 與 Mn 改性對吸附性能影響分析，由 DFT 模擬結果得知，本研究研製之材料吸附
--	--



	後，與砷離子產生化合物，已補充修正在第 66 頁。 7. 已補充生物炭吸附能力之再現性，並已進行不同批次試驗確認再現性，已補充修正在第 32 頁。
委員三 (三) 盧至人委員 1. 本模場試驗計畫期末報告已說明計畫的執行成果，也已說明計畫的執行流程及試驗方法。 2. 本模場試驗計畫期末報告並未說明後續可繼續執行的研究項目。 3. 計畫執行進度與預定進度相符。 4. 研究內容與原訂計畫目的相符。 5. 本模場試驗計畫期末報告已依據研究結果提出適當的討論與建議，此建議對於實場的實際應用性尚待進一步確認。 6. 本模場試驗計畫的整體研究成果符合預期的研究目標。 7. 本計畫的執行可以培育土壤/地下水領域的人才。 8. 本模場試驗計畫的研究成果:已提出申請專利。 9. 本模場試驗計畫符合國內土水污染技術研發的政策，對國內土水領域(整治工程)的發展有所助益。 10. 建議說明本技術的限制條件。	1. 感謝委員肯定。 2. 未來可將改性生物炭用於吸附水中抗生素，並進行廢水處理技術開發，已補充修正在第 86 頁。 3. 感謝委員肯定。 4. 感謝委員肯定。 5. 建議可將改性後生物炭使用於畜牧場廢水含抗生素處理與電子業含砷廢水處理，已補充修正在第 86 頁。 7. 感謝委員肯定。 8. 感謝委員肯定。 9. 感謝委員肯定。 10. 本計畫所開發之產品為磁性生物炭吸附材料，適合於地下水與廢水中低濃度重金屬(濃度高於 100 mg/L)處理，已補充修正在第 40 頁。



委員四 (四) 蔡俊鴻委員 1. 本年度(第二年)計畫目標達成度請分點具體展現(列於圖 2-1)。 2. 計畫進度(甘特圖)、各項工作執行時期，請具體說明。 3. 實驗數據品保/品管(3.12 節)請呈現，以掌握數據品質。 4. 模場試驗(第二年)顯示 2 次測試之吸附去除砷效率具差異性，請探討潛在原因，並檢視所製備吸附劑(磁性生物碳)效能穩定性與適用條件。 5. 請說明本計畫學術面/產業面/政策面之具體績效。	1. 本年度計畫目標達成度分點展現如圖 2-1 所示，已補充修正在第 28 頁，圖 2-1 中。 2. 本計畫進度(甘特圖)與各項工作執行時期已說明於表 5.1 中，並補充修正在第 85 頁。 3. 實驗數據品保/品管(如檢量線、再現性與干擾測試)，已呈現於圖 3.4、圖 4.30 與圖 4.34 中，以利掌握數據品質。 4. 第二年模場試驗結果顯示第 2 次測試之吸附去除砷效率較佳，主要原因為增加停留時間對地下水中砷吸附效率之影響，由原本第一年停留時間分為 1 分鐘(一道)、2 分鐘(兩道)與 3 分鐘(三道)，增加為 3 分鐘(一道)、5 分鐘(兩道)與 7 分鐘(三道)，並使用三種吸附劑充填量(1000、2000、3000 g/L)，於在室溫(25°C)與通水量為 $1.0 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$，透過增加停留時間，使砷增加與材料接觸的機會，乃第二次砷去除效率(約為 96%)較第一次砷去除效率(約為 81%)高，已補充修正在第 63 頁。 5. 本計畫學術面/產業面/政策面之具體績效已補充說明於(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)中。
委員五 (五) 許正一委員(書面意見) 1. 在 4.11 節中的風險分析建議刪除，理由是嘉義溪口農地之地下水非飲用水，而該風險分析係以飲用地下水為假設曝露途徑，非以食用稻米為主，情境已不太對，而且各項參數均無列出。另外，砷測值為 0.53ppm，已遠高於飲用水標準的 0.05ppm，亦無需再做風險計算。再者，以總砷進行非致癌之商數與致癌	1. 感謝委員肯定，已經將風險分析不合理部分刪除。



之機率計算，非目前區分物種砷再行計算風險之趨勢。	
委員六 (六) 土污基管會 1. 在農地預防砷污染的議題上，農地用水量與民眾用水量差異較大，未來若要在農地應用，技術設備在實務操作上是否可以簡化？以利農民管理使用技術設備。 2. 本研究中所研究之複合材料，如為 p.16 或 p.28 所述係指 Biochar 之類型，依國內目前學者及農政單位統一之用詞應稱為「生物炭」較為適當，而非「生物碳」，4.14 節所申請之專利名稱亦為「改性生物炭複合材料」。因此整份研究報告中相關文字均應重新修正，研究所述之「生物碳球」若係為「生物炭」之一種型態，則建議說明清楚。 3. p.5「地質母質中的砷」一節，砷濃度相關數據資料與表 1.2 資料來源請增加參考文獻，「台灣地區各岩層之含砷量以煤礦中的含砷量 140 mg kg^{-1} 最高」之資料來源為何？ 4. p.8 有關台中威宇金屬農地鉛污染案例一節，似與本研究無關聯性，建議刪除或改以國內其他農地砷污染案例說明對作物之影響較佳。 5. p.13「但是砷酸鹽可以通過減少作用或替代磷酸鹽來增加體內毒性(Kang et al., 2004)。」語意不清，建議修正或增加說明。 6. p.14「隨著人為砷污染物逐漸超過環境的自淨能力，地表水突然發生砷污染的可能性大大	1. 本計畫使用之技術設備在實務操作可以藉由自動控制系統予以簡化，以利農民管理使用技術設備。 2. 本計畫申請時，國內學者未統一「生物炭」一詞，申請計畫名稱採用「生物碳」，目前國內學者已統一「生物炭」一詞，因此使用「生物炭」申請專利。本計畫報告所述之「生物碳球」皆已改為「生物炭」一詞，已於全文修正。 3. 台灣地區各岩層之含砷量以煤礦中的含砷量 140 mg kg^{-1} 最高」之資料來源為(Wu and Lo., 2001)，已補充修正於第 5 頁。 4. 有關台中威宇金屬農地鉛污染案例一節與本研究無關聯性，已刪除此內容，已修正於第 8 頁。 5. 措辭已進行修正，即從動物實驗中發現，砷化合物的半致死量(LD₅₀)對亞砷酸鹽為 4.5 mg kg^{-1}，對砷酸鹽為 $14 - 18 \text{ mg kg}^{-1}$，但砷酸鹽會通過氧化作用或與磷酸鹽反應增加體內毒性(Kang et al., 2004)，已修正於第 13 頁。 6. 措辭已進行修正，即隨著人為砷污染物逐漸超過環境的自淨能力，地下水突然發生砷污染的可能性大大增加。因此，在水處理領域非常需要建立有效去除砷的新技術，已修正於第 14 頁。



- | | |
|--|--|
| <p>增加。因此，在水處理領域非常需要建立有效去除砷的新技術。」本研究係以地下水為處理對象，建議修正以符本研究主題範疇。</p> <p>7. p.17「芳構化程度高」、「低氧氣氛下」、「官能團」，p.23「表面絡合」，p.24「B 型三元表面複合物」，p.25「吸附 As 的機理」、「積累」、「增加...水平」、「晶粒」、「配體交換」，p.28~p.30「馬弗爐」，p.40「再研求最佳摻雜量」。等詞建議修正為較易理解或國內較通用之寫法。</p> <p>8. p.28 加熱之溫度建議加註攝氏溫度表示。</p> <p>9. 研究中探討磁性生物炭材料之回收，於現地試驗中實場實際係如何回收？又回收效率為何？</p> <p>10. 4.5 節建議增加說明每次現地測試時所通水試驗的體積及通水經過生物炭處理程序所耗費的時間，並據以估算處理效率及生物炭飽和前可處理的含砷地下水量。另建議說明四次測試的差異性為何，建議列表並增加文字說明比較包含使用材料、試驗之地下水濃度、通水量、測試時間、去除效率等試驗條件及試驗結果之差異。</p> <p>11. 4.9 節說明有關生物炭吸附砷後製作含砷產物製備成抗菌劑產品，評估結果之可行性為何？是否有建議之產品型式或可能之商業化型態？</p> <p>12. 4.11 節以吸附效率 98%計算及說明風險之依據為何？4.5 節四次試驗去除效率僅介於 77~90%之間，與 98%仍有差距。</p> <p>13. 4.13 節建議說明廢木屑、廢棄甘蔗渣與廢棄稻稈之來源或取得方式，每年是否有取得時間的限制？運輸成本是否計入？另生物炭材料使用後之廢棄處理費用亦應納入估算。依</p> | <p>7. 措辭已進行修正，即芳構化程度高已更改為官能團多、低氧氣氛下已更改為限氧下、表面絡合已更改為表面錯合、B 型三元表面複合物已更改為表面錯合物、吸附 As 的機理已更改為吸附 As 的反應機制、增加籽粒中的氨基酸水平已更改為增加籽粒中的氨基酸結構、晶粒已更改為水中、配體交換已更改為離子交換與再研求最佳摻雜量已更改為研求最佳鐵錳比例，已補充修正於第 17、23~25、28~30、及 40 頁。</p> <p>8. 已將加熱之溫度加註攝氏溫度，如 873 K 為攝氏 600 °C，已補充修正於第 28 頁。</p> <p>9. 因所開發生物炭材料具有磁性，可以使用磁鐵進行材料回收，且使用 NaOH 進行材料再生，經過六次再生與回收後對砷之吸附效率可達 85.1 %，已補充修正於第 74 頁中。</p> <p>10. 每次現地測試時所通水試驗的體積約為 1 m³ 及通水經過生物炭處理程序所耗費的時間約為 0.25 小時，處理效率約為 96 %。四次測試的差異性如表 4.3 所示，含使用材料、試驗之地下水濃度、通水量、測試時間、去除效率等試驗條件及試驗結果，已補充修正於第 59 與 65 頁中。</p> <p>11. 生物炭吸附砷後製作含砷產物製備成抗菌劑產品，評估結果之可行性佳，建議產品型式為粉體抗菌劑，已補充修正於第 69 頁中。</p> <p>12. 第四次實場測試時，吸附效率為 96.6%，已將風險評估之吸附效率改為 96.6%，已補充修正於第 72~74 頁，如圖 4.31~4.33 所示。</p> <p>13. 廢木屑、廢棄甘蔗渣與廢棄稻稈之來源為</p> |
|--|--|



據研究構想，生物碳使用後可再生重複使用，是否可增加不再生使用一次後直接廢棄、再生一次、兩次或多次後，比較不同情境下處理每噸水量所需之費用，以評估使用後再生作業之相對效益。 14. 研究報告中錯別字甚多，p.24「曾進型」、p.33「恒溫震蕩」，p.34「恒溫吸附」，P.40「對第 1、2 及 3 到吸附管」、「反復」等建議再行檢視修正。	農會體系，廢木屑、廢棄甘蔗渣與廢棄稻稈購買費用分別為 6.0、1.0 與 2.4 元/公斤，台灣農業產生的廢棄物每年約為 462 萬公噸，故較無時間限制，已補充修正於第 75 頁。本研究為探討改性後吸附劑的循環利用次數，實驗結果如第 71-72 頁與圖 4.1 所示。另廢棄處理費用已納入估算，如表 4.8 所示。 14. 曾進型已更改為曾進行、恒溫震蕩已更改為恆溫震盪、恒溫吸附已更改為恆溫吸附、第 1、2 及 3 到已更改為第 1、2 及 3 道及反復已更改為反覆，已補充修正於第 24、33、34 及 40 頁。
---	---



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		國立宜蘭大學環境工程學系					
機構地址		26047 宜蘭縣宜蘭市神農路一段 1 號					
專案主持人		張章堂		職等／職稱		教授	
協同主持人		林進榮		職等／職稱		教授	
專案 名稱	中文	利用磁性生物碳球進行農地含砷地下水實場功能測試之研究					
	英文	Study on the performance test of groundwater model field containing arsenic in agricultural land using magnetic biological carbon ball					
	關鍵字	磁性生物碳、鐵錳改性、三價砷、模廠性能測試					
執行期程		自民國 111 年 05 月 20 日起 至民國 112 年 04 月 30 日止					
專案主持人		姓名：張章堂		E-mail：ctchang@niu.edu.tw		專線：03-9317067 手機：0939-034-143	
專/兼任人員		姓名：高詩茵		E-mail： vivian890827@yahoo.com.tw		專線：03-9317068 手機：0971-794-827	
經費 分析 總 表		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	647,763	549,683	(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費	60,000	60,000	(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用	706,220	804,300	(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用	0	0	(含差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用	26,017	26,017	(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費	160,000	160,000	(1~5 項相加之 10%為限)	
		7.	自籌款			(自行籌備款項)	
		申請補助金額(1~6 項)		1,950,000	1,600,000	總金額：3,550,000	
計畫總金額(1~7 項)		1,950,000	1,600,000	總金額：3,550,000			

專案主持人(簽名及蓋章)：_____ 日期：_____



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

111 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：112年05月11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	國立宜蘭大學	專案主持人	張章堂
專案名稱	利用磁性生物碳球進行農地含砷地下水實場功能測試之研究		
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欄位中。

(一)學術面

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 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
項目							
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(第二年)	2	2	100	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1(第二年)	2	2	100	
		(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/說明會	1(第二年)	1	1	100	
		(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	1(第二年)	1	1	100	
		(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	結案後半年 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	1(第二年)	1	1	100	3/28 開會	
			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		1(第二年)	1	1	100		
		授權金(仟元)		300		1	100	3/28 開會	
		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)		1(第二年)	0	1	100		
(2)品種/系(件數)		磁性生物碳							
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、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。

為提升我國在地下水重金屬處理技術之基礎研究水準，並建立研究平台與團隊。本研究團隊已加入國際學術領域。透過廠商參與生物炭選擇性吸附材料與觸媒研製及應用於地下水重金屬處理與廢水處理，同時本研究成果已於國際研討會與學術期刊上發表。

為有效降低所製作材料成本，本研究已利用農業廢棄物，從中提取出碳源，以利合成磁性生物炭複合材料。為提升處理效率與回收重金屬效能，增進處理速率，因此本研究已研製具磁性生物炭複合材料，以有效捕捉地下水中重金屬。另為降低材料成本，乃嘗試從多種農業廢棄物(木屑、甘蔗渣與稻稈)，進行生物炭研製，並探討各種參數及操作條件對重金屬(如 As)吸附之影響，本研究已透過專利申請與技術轉移，使磁性生物炭複合材料能取代進口技術，提高國內地下水重金屬處理相關技術。

本計畫所開發之產品為生物炭選擇性吸附材料研製及應用於地下水重金屬處理，為保護地球環境盡一份心力。贊助教育界人士赴國內與國際間學術交流，提昇國內教育水準，薄盡一份回饋社會的企業責任。取代進口技術，提高國內地下水重金屬處理設備的設計製造，並且能夠資加產業投入此領域的設備製作，形成聚落效應，增加就業人口。



摘要

砷是一種類金屬元素，在自然界中廣泛分佈且對人類身體健康存在威脅。生物炭具有來源廣泛、吸附性能優良等特點。為有效降低重金屬對環境危害，乃利用磁性生物炭複合材料進行地下水中重金屬脫附與回收，以達到資源再利用目的，為驗證本技術實場應用之可行性，擬與富立業公司合作，並以嘉義縣某農地進行實場研究，進行農地地下水中含砷重金屬之處理與回收。本研究曾以木屑為生物質，利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 對其改性，通過高溫裂解的方法製備出原始生物炭以及具有磁性的鐵改性生物炭及鐵錳改性生物炭。改性後的生物炭材料對溶液中三價砷的去除效果相較於原始生物炭均有明顯的提高。經由 XRD、BET、EA、ETC 及 VSM 特性分析得知，鐵改性生物炭含有 Fe 元素，鐵錳改性生物炭含有 Fe、Mn 元素；改性生物炭均具有磁性，且 KMnO_4 的加入使其磁性增強。通過對吸附時間、投加量、初始 pH 及初始濃度等吸附性能探究發現，最佳鐵碳品質比為 1:1，最佳鐵錳摩爾比為 1:2； Fe_1C_1 及 $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$ 的最佳投加量均為 1 g L^{-1} ；原始生物炭、 Fe_1C_1 吸附三價砷的最佳 pH 條件為強鹼性，而 $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$ 為強酸性。第一年研究成果對實場(農地)地下水中含砷重金屬之處理，其所開發磁性生物炭應用之限制條件為 pH 值介於 6.5 至 7.5 之間、溫度介於 25 至 35 $^{\circ}\text{C}$ 之間、劑量介於 1000 至 3000 g L^{-1} 之間、Fe 濃度在 8 mg L^{-1} 以內，經實場使用原水(地下水的含砷濃度為 0.56 mg L^{-1})進行砷吸附實驗之去除效率可達 77-81% 之間，即處理後可達飲用水水源水質保護區之外之砷濃度管制標準(0.5 mg L^{-1})。第二年研究成果對實場(農地)地下水中含砷重金屬之處理方式採串聯三道，處理效率可達 96%，處理後濃度僅為 0.02 mg L^{-1} ，即處理後可達飲用水水源水質保護區之內之砷濃度管制標準(0.05 mg L^{-1})，處理後砷濃度已經頗低可打回地下水層。針對所研製生物炭進行經濟效益分析，以 300 公斤廢木屑所研製生物炭(Pristine biochar, PB)售價約為 666 元，以廢棄甘蔗渣所研製生物炭(Sugarcane bagasse biochar, SBB)售價約為 576 元，以廢棄稻稈所研製生物炭(Rice straw biochar, RSB)售價約為 594 元。本計畫已針對磁性生物炭吸附重金屬(砷)之機制、吸附設備操作模式最佳化及完成重金屬(砷)吸附作用後之飽和磁性生物炭後續處置(廢料處理、二次污染預防或再生、再利用)。已完成砷吸附後的磁性生物炭吸附材料回收以及砷產物回收再製備成抗菌劑產品，包括脫附後的廢溶液預處理、含砷溶液濃縮、萃取與製備成抗菌劑等等的步驟，並已完成抗菌劑對抑菌的效果評估，且抗菌成效良好。

關鍵字：磁性生物炭、鐵錳改性、三價砷、模廠性能測試



Abstract

Arsenic is a kind of metal elements, widely distributed in nature. Many technologies, including adsorption, ion exchange, membrane separation and extraction, have been developed to treat arsenic-containing wastewater due to a series of drinking water safety problems caused by arsenic pollution. Biochar has some advantages of big surface area, low cost. An attempt was made to use the acid extraction process to desorb and recover the heavy metals adsorbed on the magnetic bio-carbon ball composite material to effectively reduce the environmental hazards of heavy metals. It is planned to assess the As removal performance from underground water in field study by cooperating with Fuliye Company to verify the feasibility of the field application of this technology in the farm. In our previous study, wood, sugarcane bagasse and rice straw were used as biomass and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and KMnO_4 were also used to promote the performance of arsenic removal. The results of XRD, BET, EA, ETC and VSM analysis show that modified biochar has major elements of Fe, Mn with KMnO_4 . The modified biochar, $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$, has higher magnetism of 40 emu g^{-1} . Through adsorption performance assessment, the best ratio of Fe/C is 1:1 and the adsorption efficiency and capacity of Fe_1C_1 is 61.6% and 0.681 mg g^{-1} , respectively. Then, the best ratio of Fe, Mn and C is 1:2:1 with highest adsorption efficiency of 80.8% and capacity of 0.724 mg g^{-1} . The best dosage of Fe_1C_1 and $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$ is the same as 1 g L^{-1} . It shows better adsorption capacity under higher pH with PB and Fe_1C_1 while under lower pH with $\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$. It is feasible to remove the As from underground water in field study due to the high performance of prepared magnetic bio-carbon ball composite material in laboratory. It also looks forward to use this technique to control the As in farm with assessing the performance of As removal in pilot scale plant. The price of wood pristine biochar is about 666 NT, sugarcane bagasse biochar is about 576 NT, and the price of rice straw biochar is priced at about 594 NT. In addition, the mechanism of adsorption of arsenic by magnetic biochar spheres, the optimization of the operation mode of adsorption equipment, and the subsequent disposal of saturated magnetic biochar spheres after the completion of arsenic adsorption were also finished. In this project, the main focus of this project is on the recovery of arsenic-adsorbed magnetic bio-carbon spheres and the recovery of arsenic products, and then to make the antibacterial products. It includes the steps of pretreatment of As solution after desorption, the concentration of the arsenic solution, extraction and preparation of antibacterial agent, etc. In addition, the effect of an antibacterial agent on bacteriostasis was also tested and developed well for good performance products.

Keywords: magnetic biochar, iron-manganese modification, trivalent arsenic, pilot



performance test

目錄

摘要I	
ABSTRACT	II
目錄III	
圖目錄	VII
表目錄	IX
第一章 研究之背景	1
1.1 砷的基本性質	1
1.2 砷在環境中的傳輸	6
1.3 農地土壤重金屬污染現況	7
1.4 地下水重金屬污染現況	8
1.5 重金屬污染處理技術	9
第二章 文獻回顧	11
2.1 砷的物理與化學特性	11
2.1.1 砷的介紹	11
2.1.2 砷的影響	13
2.1.3 除砷方法	14
2.2 生物碳回顧	16
2.2.1 生物碳的定義	16
2.2.2 生物碳的製備	17
2.2.3 生物碳的應用	21
2.2.4 改質生物碳的應用	24
第三章 研究方法與步驟	27
3.1 生物碳的製備方法	28



3.1.1 原始生物碳的製備	28
3.1.2 鐵離子改性生物碳的製備	29
3.1.3 鐵和錳離子改性生物碳的製備	30
3.2 砷吸附性能評估	30
3.2.1 水中砷污染物的測定原理及方法	30
3.2.2 砷吸附測試實驗	32
3.3 動力學模型與等溫吸附模型分析方法	34
3.3.1 Freundlich 吸附理論	34
3.3.2 Langmuir 吸附理論	35
3.3.3 擬一階動力吸附模式	36
3.3.4 擬二階動力吸附模式	36
3.3.5 顆粒內部擴散模式	37
3.4 實場會勘	38
3.5 模廠設計	39
3.6 針對反應路徑與動力學進行研究	41
3.7 反應動力學分析與反應路徑擬合	41
3.8 小型實場重金屬之處理效能分析	42
3.9 密度泛函理論模式模擬(DFT)	42
3.10 電化學分析	42
3.11 砷產物製備抗菌劑評估與測試	42
3.12 人類健康風險評估	43
3.13 實驗數據品保/品管	44
第四章 結果與討論	45
4.1 材料特性分析	45
4.1.1 不同材料之比較結果	45



4.1.2 XRD 分析.....	47
4.1.3 SEM 和 EDS 分析	47
4.1.4 磁滯曲線分析.....	48
4.1.5 TGA 分析.....	49
4.2 砷吸附性能評估	50
4.2.1 材料種類的影響.....	50
4.2.2 pH 值的影響	51
4.2.3 初始濃度的影響.....	52
4.2.4 劑量的影響.....	54
4.3 等溫吸附模式分析	55
4.4 吸附動力學	56
4.5 模廠之砷吸附方法	58
4.5.1 第一次測試.....	59
4.5.2 第二次測試.....	60
4.5.3 第三次測試.....	62
4.5.4 第四次測試.....	62
4.6 吸附機制.....	65
4.7 DFT 模擬結果	65
4.8 電化學分析結果	67
4.9 抗菌劑抑菌效果之影響測試結果	68
4.10 不同離子對吸附砷之影響	70
4.11 風險分析.....	71
4.12 實驗再現性	73
4.13 製備材料之經濟效益計算	74
4.14 專利申請結果	78



4.15 投稿國內研討會論文	80
4.16 投稿國外期刊論文	81
4.17 辦理學術會議	81
第五章 結論與未來規劃	82
5.1 結論	82
5.2 未來規劃	85
第六章 參考文獻	85



圖目錄

圖 1.1 氧化還原電位與 pH 值關係圖	4
圖 1.2 物種離子態與 pH 值之關係圖	4
圖 2.1 整體研究技術路線圖	28
圖 3.1 PB 的製備流程圖	29
圖 3.2 鐵離子改性生物碳的流程圖	29
圖 3.3 使用 Fe 和 Mn 離子改性的生物碳的流程圖	30
圖 3.4 As(III)的標準曲線	32
圖 3.5 Freundlich 等溫吸附曲線圖	34
圖 3.6 Langmuir 等溫飽和吸附曲線示意圖	36
圖 3.7 實場會勘照片	38
圖 3.8 農地污染情形	39
圖 3.9 農地位置圖	39
圖 3.10 小型模廠吸附設備設計圖	40
圖 3.11 小型模廠吸附設備實體圖	41
圖 4.1 使用三種生質廢棄物之生物碳產量差異性分析	46
圖 4.2 使用三種生物碳產量對砷處理之去除效率差異性分析	46
圖 4.3 XRD 分析結果(a) Fe_xC_1 及 (b) $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$	47
圖 4.4 SEM 圖及 EDS 分析結果(a, b) PB、(c, d) Fe_4C_1 及 (e, f) $\text{Mn}_4\text{Fe}_1\text{C}_1$	48
圖 4.5 磁滯迴線分析結果(a) Fe_xC_1 及 (b) $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$	49
圖 4.6 磁性生物碳的回收	49
圖 4.7 TGA 分析結果	50
圖 4.8 材料種類對去除效率之影響 (a) Fe_xC_1 and (b) $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$	51
圖 4.9 PB、 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的 pH 前後變化	53
圖 4.10 pH 值對 As(III)去除效率的影響	53
圖 4.11 As 初始濃度的影響	54
圖 4.12 吸附劑用量的影響	55
圖 4.13 三種等溫吸附模式分析結果	56
圖 4.14 As 在 PB、 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 上的動力學吸附曲線	58
圖 4.15 小型模場規模圖	59
圖 4.16 現場設置圖	59



圖 4.17 第一年模廠實驗吸附結果(第一次).....	60
圖 4.18 第一年模廠實驗吸附結果(第二次).....	61
圖 4.19 第一年實場管柱貫穿實驗測試結果.....	61
圖 4.20 第二年模廠實驗吸附結果(第一次).....	62
圖 4.21 第二年模廠實驗吸附結果(第二次).....	64
圖 4.22 第二年實場管柱貫穿實驗測試結果.....	64
圖 4.23 反應機理分析示意圖	65
圖 4.24 DFT 模型模擬(a) PB, (b) Fe_1C_1 和(c) $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的結構	66
圖 4.25 As(V)被吸附在各種材料	66
圖 4.26 生物碳電極的循環伏安圖	67
圖 4.27 不同電位下的線性掃描伏安曲線.....	68
圖 4.28 不同含量對抗菌效果之影響	69
圖 4.29 放置 24 小時後之抑菌圈實驗結果圖	70
圖 4.30 不同重金屬離子之競爭吸附影響.....	71
圖 4.31 為每人每日平均劑量	72
圖 4.32 砷之危險商數	72
圖 4.33 砷之癌症風險因子	72
圖 4.34 再現性對 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 吸附砷離子的影響	74
圖 4.35 三種生物碳材料之購買價格(300 公斤)	76
圖 4.36 三種生物碳材料之產生率	76
圖 4.37 三種生物碳材料之售價	77
圖 4.38 專利申請文件	78
圖 4.39 技轉申請文件	80



表目錄

表 1.1 砷的基本物化特性	2
表 1.2 台灣地區各岩層之含砷量表	6
表 2.1 砷的相關性質	11
表 2.2 砷的分類	12
表 2.3 pH 對水中亞砷酸鹽和砷酸鹽形態的影響	12
表 2.4 砷的主要來源	12
表 2.5 常用碳材料的特性	17
表 2.6 生物質種類及產地	18
表 2.7 各生物碳熱裂解的特性分析	18
表 2.8 生物質熱裂解方法	19
表 2.9 不同溫度下稻殼生物碳特性比較	20
表 2.10 不同溫度製備的稻草生物碳特性	20
表 2.11 不同熱裂解時間製備的稻草生物碳特性	21
表 2.12 各種生物碳對砷吸附之製作條件	26
表 3.1 液相層析儀工作參數	31
表 3.2 ICP-AES 工作參數	32
表 3.3 吸附實驗操作參數	33
表 4.1 生物碳吸附砷不同等溫吸附模式的參數	56
表 4.2 不同吸附動力學模式的參數	57
表 4.3 四次測試的差異性	64
表 4.4 不同稀釋倍數對最大生長速率與生長量及抑制率之影響	69
表 4.5 人類健康風險評估指數	73
表 4.6 研製生物碳材料之設備與其功率	75
表 4.7 研製生物碳材料所需藥品與耗材費用	75
表 4.8 研製生物碳材料之人力成本	75
表 4.9 夏月與非夏月研製生物碳之成本(廢棄甘蔗渣為例)	78
表 5.1 預期完成時程與實際完成時程差異分析	84



第一章 研究之背景

1.1 砷的基本性質

砷(Arsenic)為一普遍存在於大氣、土壤及岩石、自然界水體及有機體的元素。在自然界水體中，砷的含量範圍甚廣($0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ~ $5,000 \mu\text{g L}^{-1}$)，值得注意的是地下含水層中常存在高濃度的砷。1960 年代首次發現台灣地區地下水中含砷的問題，陸續有關砷的相關研究證實了在台灣西南地區和東北地區的地下水中，含有高濃度的砷含量。

(1) 砷的物化特性

砷，英文化學名稱 Arsenic，元素週期表中屬於 VA 族，分子量為 74.9216，其原子序為 33，在 25 °C 下之比重為 5.9、物質狀態為固體、形狀為晶狀固體、顏色為灰黑色、沸點為 613 °C (1135 °F 昇華)、熔點為 817 °C、蒸氣密度 2.6。自然環境中以兩性元素型態存在，其化學特性介於金屬與非金屬間，常以化合物的形式出現。自然水體中，可發現無機砷與有機砷兩種砷化合物，有機砷較不常見，絕大多數均以無機砷為主。基本物化特性彙整於表 1.1。

有機砷可分為單甲基砷(Monomethylarsonic, MMA)及雙甲基砷(Dimethylarsonic, DMA)，主要是由無機砷經厭氧微生物作用所產生，反應非常緩慢，生成之 MMA 與 DMA 容易被還原成三甲基砷(Trimethylarsine)等氣體而逸散至空氣中。無機砷在環境中於不同的 pH 值及氧化還原電位下，會形成四種穩定的價位，分別為+V、+III、0、-III 價。環境中常見之無機砷為+III 及+V 價兩種，其中+III 價比+V 價具有更高的毒性且不易去除。



表1.1 砷的基本物化特性

項目	特性範圍	項目	特性範圍
物質狀態	固態	莫耳體積	$12.95 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
熔點	1090 K (817.2 °C)	汽化熱	$34.76 \text{ KJ mol}^{-1}$
沸點	887 K (613.8 °C)	熔化熱	$369.9 \text{ KJ mol}^{-1}$
原子量	74.92160 amu	價電子組態	[Ar]3d104s24p3
原子半徑	115 pm	氧化價	-3、0、+3、+5
共價半徑	119 pm	晶體結構	簡單三方

(2) 砷的毒理特性

環境中存在之砷的形態一般來說以砷酸、亞砷酸、單甲基砷及雙甲基砷存在。三價砷之毒性一般來約為五價砷之 10 倍，且比單甲基砷與雙甲基砷高出 70 倍，對人體而言，亞砷酸鹽毒性比砷酸鹽高 60 倍，因為亞砷酸鹽可以與蛋白質中流質反應，而砷酸鹽則不行。國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)將砷與其化合物歸類於第一類致癌物質。砷中毒依暴露時間的長短可分為慢性毒及急性毒兩種，急性中毒者可能出現語言障礙、臉部水腫、呼吸困難、心悸、腸胃道不適、腹部絞痛、腹瀉、血尿、嘔吐及神經系統受阻等病變。慢性毒則是因砷具累積性中毒作用，若飲用水中砷含量大於 0.05 mg L^{-1} ，即可能使頭髮之含砷量增加，若地下水中砷濃度超過 0.35 mg L^{-1} ，即可能引發烏腳病，而長期接觸砷的人，其尿中含砷量可達 0.05 mg L^{-1} ，超過衛生標準 0.2 mg L^{-1} ，並可能引發烏腳病。

以砷及其化合物之慢性中毒之微觀角度來看，砷藉由許多不同的機制阻礙了三磷酸腺苷(Adenosine Triphosphate, ATP)的合成。在檸檬酸循環過程中，砷在許多階段下會抑制丙酮酸脫氫酶之活性並藉由與磷的競爭，使氧化磷酸化過程無法順利進行，因此抑制了烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(Nicotinamide Adenine Dinucleotide, NAD⁺)的還原程序、粒線體呼吸作用以及 ATP 的合成反應。砷使過氧化氫的生成增加，可能引發活性氧化物與氧化壓力的產生，這些代謝上的干擾導致了多重器官衰竭以至於死亡。

(3) 自然水域中的砷



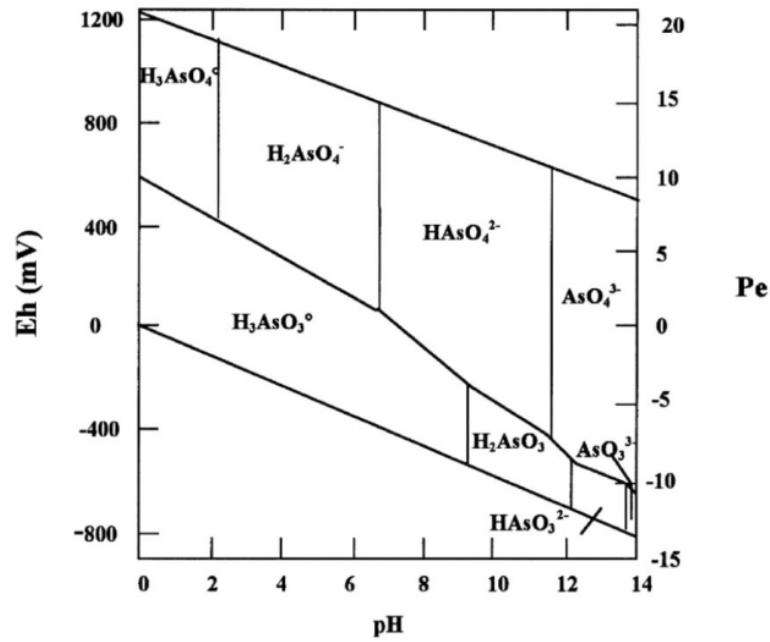
砷(Arsenic)為一種類金屬(metalloid)，普遍存在於土壤、岩石、自然水體、大氣和生物體內，自然界中砷經由岩石風化、自然沉積、河川傳輸、生物活動、降雨和揮發等途徑，進入到海洋、湖泊、植物、地下水和大氣；砷因為對酸鹼值非常的敏感，使得其氧化及還原態皆能存在於地下水中(pH 6.5~8.5)，典型的砷通常以三價砷酸鈉或五價砷酸鹽的無機形態存在於自然水域中，然而有機砷形態一般來說雖然量很少，但其可以經由生物反應而產生，大多於地表水中被發現，因此最常發生在有工業污染之區域。

A. 砷於地下水中之形態

由於地下水的酸鹼值趨於中性，大部分有毒微量重金屬(鉛、銅、鎳、鎘、鉍、鋅)於此環境狀況下，溶解度相較於酸性環境大幅降低(上述微量重金屬於 25 °C、一大氣壓下之氧化還原電位與 pH 關係圖如圖1.1所示)，而使得其重金屬陽離子因強烈吸附作用而產生水和金屬氧化物、黏土或有機物或與其他物質產生沉澱，例如氫氧化物、碳酸鹽或磷酸鹽礦物(Smedley and Kinniburgh, 2002)。

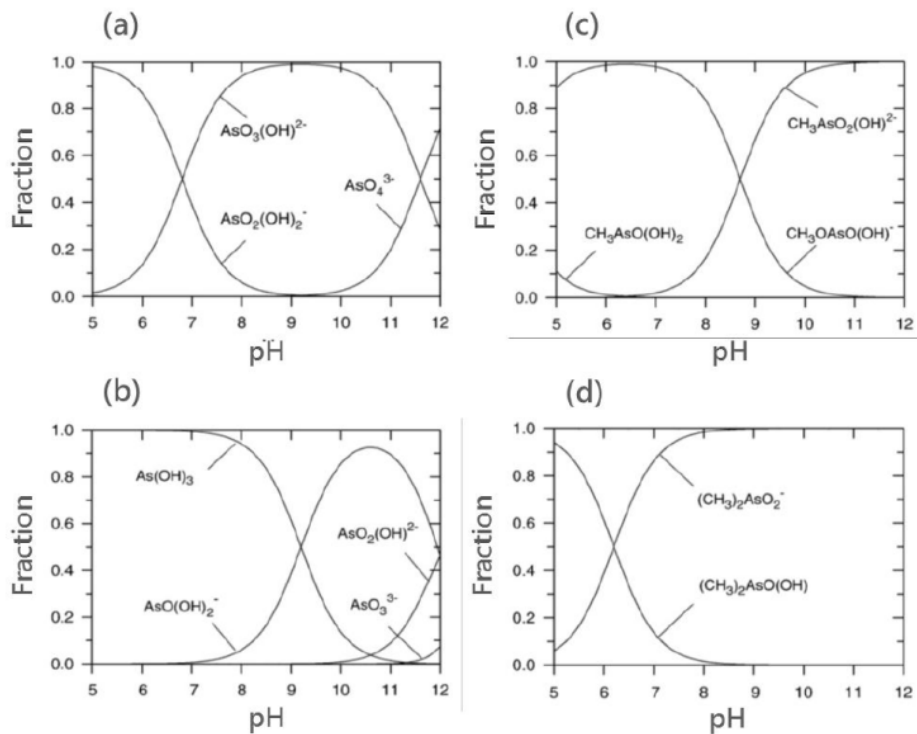
反之，於水溶液中與砷酸結合的含氧陰離子隨著酸鹼值的增加而吸附性大大減弱，因此這些含氧陰離子於酸鹼值趨於中性之地下水，於某些情況下還能以高濃度存在於水溶液中，導致含氧陰離子元素(鉻、砷、鈾、硒等元素)為地下水中較常見之微量污染物。氧化還原電位以及酸鹼值是控制砷物種形成的重要因素，在氧化狀態下，低酸鹼值(小於 6.9)主要是以 H_2AsO_4^- 存在，而在高酸鹼值則是 HAsO_4^{2-} 為主要物種(在極酸以及鹼性狀態下主要分別以 H_3AsO_4 與 AsO_4^{3-} 存在)。在酸鹼值小於 9.2 的還原環境下，以不帶電荷 H_3AsO_3 的砷物種為主(Brookins, 1988)，圖1.2代表各種砷物種隨著酸鹼值變化的分布。事實上，許多文獻歸類物種形成的時候並沒有把酸化的程度考慮進去。在極高濃度的還原硫下，可溶性的硫化砷物種是可被值得注意的，還原酸性的環境下容易造成 As_2S_3 、 AsS 的沉澱或其他硫化礦物與砷的結合沉澱(Cullen and Reimer, 1989)。

因此在擁有高濃度的水中並不會有高濃度的硫存在。在地下水中，As(III)與 As(V)的比例會因為具有氧化還原活性的固體，尤其是有機碳、微生物活動、以及大氣中氧氣的擴散與對流程度而有所改變。在強烈還原性的地下蓄水層裡(Fe(III)與 SO_4^{2-} 還原地下蓄水層)，砷主要會以 As(III) 存在，地下水中幾乎沒有有機砷的蹤影(Chen et al., 1995)。



資料來源：Smedley and Kinniburgh (2002)

圖1.1 氧化還原電位與 pH 值關係圖



資料來源：Cullen and Reimer (1989)

圖1.2 物種離子態與 pH 值之關係圖

(a)As(V)、(b)As(III)、(c)MMA 及(d)DMA

B. 砷於地表水中的形態



在典型的河流(酸鹼值 5-7、鹼度 $< 100 \text{ mg L}^{-1} \text{ as HCO}_3$)，其地下水中的砷含量並沒有特別高，原因是砷物種的氧化反應以及吸附作用，而砷的最高量通常發生於夏天，這樣的現象來自於微生物將 As(V) 還原成可流動的 As(III) 而造成砷在河流中的含量增加(McLaren and Kim, 1995)，若地表水中有砷濃度較高的異常情形，往往都與周圍的污染源有關，如工業污染或礦區開挖等。

湖泊水中的砷含量通常與河流中含量差不多更甚於低於河流中的砷含量，也會因為湖泊中的氧化還原情形不同而有所變化(Aggett and O'Brien, 1985)，Azcue and Nriagu (1995)發現安大略湖中砷濃度會隨著深度增加，可能是因為 As(III) 與 As(V) 的比例隨著深度而增加，夏天砷含量因為 As(III) 的比例較多而較高，因為生物反應而耗盡氧氣造成高濃度的砷存在於湖泊底部。

砷的有機型態在地表水中是比較微量的，在湖泊和河流中，砷以 As(V) 為主要型態(Seyler and Martin, 1990; Pettine et al., 1992)，然而物種也會隨著季節變化而變動， As(V) 與 As(III) 的濃度與相對比例常會因為源頭、氧化還原條件、以及生物活動而改變， As(III) 因為生物對於 As(V) 的還原反應而可維持存在，而有機砷的含量可以靠著一些微生物(細菌、酵母菌、海藻)的甲基化催化行為而增加，其中砷是五價氧化態以二甲基砷酸(DMAA; $(\text{CH}_3)_2\text{AsO(OH)}$) 與單甲基砷酸(MMAA; $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$) 存在，由於微生物夏天較為活躍，因此這種現象常發生於夏天，在接近含有高含量砷的工業廢水區或地熱區的河段可發現比較高比例的 As(III) 及有機砷存在。

(4) 地質母質中的砷

自然的來源，主要來自母岩或土壤母質的風化，地殼中砷的含量約 1.8 mg kg^{-1} ；自然的土體中，砷含量範圍為 $0.2 \sim 40 \text{ mg kg}^{-1}$ ，平均濃度為 5 mg kg^{-1} 。海水中砷的含量平均濃度為 $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ，每年流入海洋的砷量達 $1.5 \times 10^7 \text{ kg}$ ，估計海洋中砷的總重量達 $4.3 \times 10^{12} \text{ kg}$ 。火山噴發物中砷含量約 20 mg kg^{-1} 。大氣中砷的主要來自土壤和植物體的釋出，估計每年從地表以蒸氣型態逸散至大氣中的砷，約有 $2.37 \times 10^7 \text{ kg}$ 。台灣地區各岩層之含砷量以煤礦中的含砷量 140 mg kg^{-1} 最高，如表1.2所示。



表1.2 台灣地區各岩層之含砷量表

岩層	花崗岩	火成岩	玄武岩	頁岩	砂岩	煤礦
砷(mg kg^{-1})	1.5	1.8	2.0	6.0	10.0	140.0

(資料來源：Wu and Lo.,2001)

土壤中砷的基線濃度通常為 $5\text{--}10 \text{ mg kg}^{-1}$ 。Boyle 和 Jonasson (1973) 引用世界土壤的平均基線濃度 $7.25\text{--}10 \text{ mg kg}^{-1}$ ；引用美國土壤的平均濃度 7.4 mg kg^{-1} (901 個樣品)。Ure 和 Berrow (1982)用較高的平均濃度 11.3 mg kg^{-1} 。泥炭和沼澤土壤中的砷濃度較高(平均為 13 mg kg^{-1})，這主要由於還原條件下硫化物礦物相會變得愈廣泛。在富含硫化物的地形中，如黃鐵礦的頁岩，礦脈和脫水的紅樹林沼澤，經由黃鐵礦氧化而成的酸性硫酸鹽土壤中相對之砷含量較高。Dudas (1984) 發現加拿大的含黃鐵礦高之頁岩，經風化後會形成酸性硫酸鹽之土壤，而當中砷濃度高達 45 mg kg^{-1} 。至於上層經淋洗過之化育層(殘積層)的砷濃度很低 ($1.5\text{--}8.0 \text{ mg kg}^{-1}$)，這是由於砷會經過揮發或淋洗而移到下層所導致。Gustafsson 和 Tin (1994)發現了越南湄公河三角洲中的酸性硫酸鹽土壤含有類似之高濃度砷含量(高達 41 mg kg^{-1})。

土壤中的砷主要由地質而來，因此跟母質的砷濃度有一定程度的關係。而其他額外的來源為工業來源，如冶煉和化石燃料的燃燒產物，以及農業來源，如殺蟲劑和磷肥，都可衍生成土壤中的砷。Ure 和 Berrow (1982)引用曾施用含砷農藥之果園土壤的砷濃度，範圍為 $366\text{--}732 \text{ mg kg}^{-1}$ 。

1.2 砷在環境中的傳輸

砷如同大多數的微量金屬，在自然水域中的濃度通常受到固液型態間的交互作用所影響，最重要的因子可能是含氧礦物的脫附和溶解，尤其是鐵氧化物。此反應過程的重點在於其為一表面反應，由初始吸附位置轉移至另一吸附點之反應，其速率相當快。決定此速率的因子可能受 pH、氧化還原電位及含水層中的水質參數改變而受到影響。沉積物中，鐵是與砷最有關聯之元素，因此鐵鹽(及鋁和錳鹽)常用來移除水中的砷及其他元素，當湖泊、海灣、土壤、沉積物和地下含水層變成厭氧狀態時，鐵氧化還原過程所引起的化學變化將直接影響砷的移動性。地下水含有



高濃度砷的主要原因之一，是因為水合鐵氧化物的還原溶解，將吸附或鍵結的砷釋放出來。分解有機質造成氧氣的消耗及溶解二氧化碳的增加開始一序列的還原反應，此時 NO_3^- 被還原成 NO_2 、氣體 N_2O 及 N_2 ，錳和鐵氧化物還原溶解成可溶性 Mn^{2+} 及 Fe^{2+} ，接著 SO_4^{2-} 還原成 S^{2-} ，發酵作用和甲烷生成作用產生 CH_4 ，最後是 N_2 還原成 NH_4^+ 。 SO_4^{2-} 的還原過程中，產生的 S^{2-} 與 Fe 反應生成 FeS ，最後形成黃鐵礦 FeS_2 。由於鐵的含量往往比硫還要豐富，因此有過量的鐵可反應形成黃鐵礦(Widerlund and Ingri, 1995)。 As(V) 還原作用通常發生在 Fe(III) 還原之後以及 SO_4^{2-} 還原之前，在強烈還原條件下，三價鐵及硫酸會發生還原反應，導致砷酸的釋出，增加了砷於環境中的移動性。

1.3 農地土壤重金屬污染現況

目前全球各國皆面臨重金屬污染農田與土壤災害，農地重金屬污染已是全球環境面臨嚴峻考驗之一。全球農地重金屬污染輸入來源，主要包含：灌溉用水、土壤用資材(例如：土壤改良劑)、化學農藥、化學肥料、除草劑、石化燃料燃燒、畜牧與養殖業排泄物(例如牛、豬、雞及魚等)及大氣中沉澱物等。於全球土壤污染調查研究中，如表一所示，已有超過 1000 萬筆土壤場域受到污染通報，在這之中受到重金屬的污染場域已超過百分之五十的比例(超過約 500 萬筆)；此外，相關研究亦指出，重金屬對於全球農地與土壤的污染，每年造成超過 100 億美元的經濟損失與影響(He et al., 2015)；同時，土壤整治費用與相關額外成本亦造成各國嚴重經濟損失。

各國為有效治理與防治土壤重金屬污染，近年來全球相關領域科學家與專家已根據許多生物與地球化學等性質建立可指示土壤受重金屬污染的指標與參數，包含化學指標(Chemical Indicators)中總體/可回收含量(Total / Recoverable Content)以及可用/可萃取含量(Available / Extractable Amount)，生化指標(Biochemical Indicators)中酶活性(Enzyme Activity)與美國食品藥品監督管理局(U.S. Food and Drug Administration, FDA)指標，微生物指標(Microbial Indicators)中微生物生物量(Microbial Biomass)，土壤動物指標(Soil Animal Indicators)中蚯蚓數量與種類，植物指標建立水田中土壤重金屬質量平衡模式(Plant Indicators)中生物生產量、金屬吸收量和可食用部分金屬積累量等等(He et al., 2015)來進行農業與土壤相關重金屬量化研究等調查，各國政府便根據各國農業與土壤研究等相關的背景



資料，制訂符合該國農業土壤中的重金屬(As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)法規限制標準，如表二所示，藉此來管制土壤中重金屬對該國農業與環境的影響。

環保署91年319公頃農地調查-依據重金屬砷之數統計結果，嘉義縣轄內砷含量偏高，有超過土壤污染監測標準(30 mg kg^{-1})之情形，分布鄉鎮以民雄鄉、梅山鄉、太保市、溪口鄉為主。農地土壤砷含量超出法規管制標準之數量，約佔總調查數量之50%，其範圍包含民雄鄉(17筆)、義竹鄉(2筆)以及大林鎮(1筆)，嘉義縣農地重金屬污染之成因大致可區分為二，(一)因引灌地下水所導致農地土壤砷含量偏高之問題，及(二)休耕期間因遭人非法棄置污染物所致。依據過去調查紀錄及相關資料剖析其污染結果，農地土壤砷含量偏高之問題並非人為因素所導致，而是肇因於引灌自然背景條件富砷地下水；其它重金屬污染物含量偏高之現象則與週邊產業有較大的關聯性。

1.4 地下水重金屬污染現況

依全國環境水質監測資訊網於民國 103 年至 108 年度間，嘉義縣境內之地下水水質區域監測井數由 17 新增至 21 口，地下水質監測結果顯示，三和國小地下水砷濃度近五年除 106 年外皆超出標準，更於 107 年 7 月檢測值達 0.691 mg L^{-1} 已超出地下水第二類管制標準，整體趨勢近幾年有上升情形。

比較環保署針對臺灣地下水砷濃度潛勢範圍，分別劃出以濁水溪沖積扇(11 處鄉鎮)、嘉南平原(19 處鄉鎮市區)、屏東地區(3 處鄉鎮市)、蘭陽平原(3 處鄉鎮市)為高砷濃度潛勢範圍，主要以應用地理統計方法，利用環保署區域性監測井(92~100 年)及經濟部水利署觀測井(90~100年)檢測之地下水平均砷濃度，推估地下水砷濃度超過第一類地下水污染監測標準(0.025 mg L^{-1})的發生機率大於 75%之區域分布所篩選出該鄉鎮市。

依據行政院環境保護署針對歷年地下水水質檢測相關工作結果，以臺灣部分地區地下水中砷含量超過地下水污染監測/管制標準，因此彙整近五年內環保署區域監測井水質數據以砷濃度進行分類，並比對管制標準(一、二類)、監測標準(一、二類)共四類區分，彙整區域以環保署公告台灣地下水砷濃度潛勢範圍四大區域，分別為濁水溪沖積扇、嘉南平原、屏東平原、蘭陽平原為主，其區域監測井深度多在 75 公尺以內。在地下水監測標準第一類砷濃度達到 0.025 mg L^{-1} 區域有彰化縣、雲林縣、嘉義



縣、台南市、高雄市、屏東縣，其中有部分鄉鎮不在環保署劃定砷濃度潛勢範圍內，整體含砷濃度在 $0.0266 - 0.0474 \text{ mg L}^{-1}$ ，達地下水監測標準第一類最高濃度，位於屏東縣林邊鄉林邊國小(舊)，與環保署所劃定污染潛勢範圍相同。

另以地下水管制標準第一類進行彙整，在地下水管制標準第一類砷濃度達到 0.050 mg L^{-1} 區域有彰化縣、雲林縣、嘉義縣、台南市、高雄市、屏東縣、宜蘭縣，其中仍有部分鄉鎮不在環保署劃定砷濃度潛勢範圍內，整體含砷濃度在 $0.050 - 0.231 \text{ mg L}^{-1}$ ，達地下水管制標準第一類最高濃度，位於高雄市岡山區嘉興國小，與環保署所劃定污染潛勢範圍相同。

1.5 重金屬污染處理技術

目前水體中重金屬處理技術主要為混凝沉澱法、氧化法、離子交換法、膜分離法、生物法、吸附法等(王娟，2010)。最近的研究集中在使用不同各種吸附材料進行重金屬吸附，包括表面活性劑、碳基材料、聚合物和金屬氧化物等等。

吸附法除重金屬是利用具有高比表面積的不溶性固體材料作吸附劑，通過其分子中存在的各種活性基團(如羥基、巰基、羧基、氨基等)，與吸附的金屬離子形成離子鍵、共價鍵或形成對重金屬具有螯合作用的類似網狀結構的籠形分子，達到吸附去除重金屬的目的方法(張景，2016)。根據絮凝沉澱或離子交換等作用機理的優點，對吸附材料進行改性處理，從而提高對重金屬的去除效率。研究顯示，吸附法對於從低濃度溶液中去除某種特定溶質極為有效，尤其適用於去除污水中的重金屬元素。同時吸附法除砷技術簡單，運行可靠，去除效率高，穩定性好，不產生或很少產生二次污染，其在一定程度上彌補了其它方法的不足，可以作為其它除砷方法的有利補充，也可作為單獨的除砷方法進行應用。同時利用吸附-解吸可以達到吸附材料再生的效果，實現資源再利用的目的。

目前，常見吸附劑中金屬氧化物是研究吸附除砷材料的重點，包括鐵氧化物、錳氧化物、活性氧化鋁及二氧化鈦等。其中，鐵氧化物由於表面存在對砷具有較高親和力的官能團(Fe-OH)，而備受關注，尤其是對土壤及水體中砷的吸附處理。目前對除砷研究最多的鐵氧化物主要是水鐵礦、赤鐵礦及針鐵礦等(Dixit et al., 2003; Adegoke et al., 2013)。其中，水鐵礦由於表面存在大量的四面體結構，使其較為容易與帶負電荷的砷酸根結合，因此吸附能力最強。而錳氧化物能夠與多種重金屬元素形成



較強的吸附固定作用，且具有氧化還原作用的高價態 Mn(III) 和 Mn(IV) 可將難處理的 As(III) 氧化為易處理的 As(V) ，進而吸附去除，提高處理效率(Adegoke et al., 2013)。

因此本研究目的為使用農業廢棄物製備磁性生物炭複合材料，用以吸附農地含砷地下水，再進行回收複合材料中重金屬，同時探討磁性生物炭複合材料吸附及脫附的效率，並評估磁性生物炭複合材料吸附及回收重金屬效益。



第二章 文獻回顧

此章節回顧生物碳吸附砷的一些理論基礎與其他研究成果。此章節主要分三個部分進行討論，含砷酸鹽、亞砷酸鹽等污染物物理與化學特性；生物碳及其改性相關文獻探討；錳和鐵離子改性相關文獻探討。

2.1 砷的物理與化學特性

2.1.1 砷的介紹

砷是自然界中普遍存在的有毒元素，位於元素週期表金屬與非金屬的過渡區。砷既不是典型的金屬元素，也不是典型的非金屬元素。它的名字來源於古希臘語“arsenikon”，意思是強壯有力。砷的相關性質見表 2.1。

表2.1 砷的相關性質

Category	Name
元素週期表	4 period, VA main family
原子數	33
相對原子量	74.92
電子組態	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
熔點	817°C
沸點	613°C

自古以來，人們就學會使用砷化合物來治療疾病和其他疾病。隨著科技的發展，砷的研究和利用不斷深入。砷有更重要的用途，例如，提取超純砷並將其用作電子、雷射和光儲存技術的半導體材料。砷是地球上第20個含量最多的元素。其中地殼中的含量為0.00005%。在海水和人體中，排在第14名和第12名(Mandal et al., 2002)。

砷與磷相似，容易與氧和碳形成多種共價鍵的化合物，具有複雜的化學性質。在自然界中，它一般以分子形式存在於金屬或硫化合物中，很少以元素形式存在。砷的常見價態為+5、+3、0和-3(Hem et al., 1985)。



此外，三價砷和五價砷在水中的分佈最為廣泛。根據氧化態的不同，砷可分為有機砷和無機砷。砷的分類如表2.2所示。

表2.2 砷的分類

有機砷	無機砷
Monomethylated arsenic (MMA)	AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^-
Dimethylated arsenic (DMA)	AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^-
$\text{RAsO}(\text{OH})_2$	As_4S_4
RAsAsR	FeAsS
RAsX_4 R_2AsX_3 R_3AsX_2	As_2S_3

有機砷通常用於合成農業相關有機農藥和其他合成材料。而無機砷在自然環境中占主導地位。水中的砷一般以亞砷酸鹽和砷酸鹽的形式存在。砷在氧化環境中主要以 As(V) 形式存在，在還原環境中主要以 As(III) 形式存在。此外，水溶液中亞砷酸鹽和砷酸鹽有多種離子化形式，如 H_2AsO_3^- 、 HAsO_3^{2-} 、 HAsO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 等。水中砷的電離形式與周圍環境如 pH 值密切相關，如表 2.3 所示。

表2.3 pH 對水中亞砷酸鹽和砷酸鹽形態的影響

pH	ionized form of As(V)	pH	ionized form of As(III)
0-2.2	H_3AsO_4	0-9.2	H_3AsO_3
2.2-6.8	H_2AsO_4^-	9.2-12.1	H_2AsO_3^-
6.8-11.6	HAsO_4^{2-}	12.1-13.4	HAsO_3^{2-}
11.6-14.0	AsO_4^{3-}	13.4-14.0	AsO_3^{3-}

自然界中砷的主要來源是自然和人類活動，見表2.4

表2.4 砷的主要來源

自然活動	人類活動
火山爆發	礦業
岩石風化	冶金行業
水土流失	農藥行業
森林火災	皮革行業



自然界中砷礦物約有200多種(Yi et al., 2010)。近年來，隨著工業的快速發展，一定量的含砷廢水進入環境中，如表2.4所示。特別是砷礦物的開採和農藥的使用，使砷化合物滲入土壤、食物和飲用水中，對人體和環境有害。

2.1.2 砷的影響

所有含有砷的化合物都是劇毒的，其毒性與其化學形態高度相關。例如，無機砷的毒性比有機砷大得多。此外，亞砷酸鹽的毒性是砷酸鹽的 60 倍(Lata et al., 2016)。從動物實驗中發現，砷化合物的半致死量(LD₅₀)對亞砷酸鹽為4.5 mg kg⁻¹，對砷酸鹽為14 - 18 mg kg⁻¹，但砷酸鹽會通過氧化作用或與磷酸鹽反應增加體內毒性(Kang et al., 2004)。

砷污染若不及時處理，將對地下水和地表飲用水造成嚴重污染。自然界中的砷是地下水砷污染的主要原因。相比之下，人類排放的砷主要造成地表水污染。此外，砷對農業的發展和人體健康是一個巨大的威脅。全球已有20多個國家報告人類急性或慢性砷中毒是由於飲用含砷水所致。流行病學研究表明，砷具有致癌性和致畸性，可能導致人體肝、肺、腎、皮膚等器官癌變。砷通常暴露於飲用水中，而且對人體有害。為有效控制砷進入人體，世界衛生組織(WHO)於2004年規定，飲用水中砷的濃度不得超過0.01 mg L⁻¹。美國、歐盟和日本也限制小於 0.01 mg L⁻¹ (Wen et al., 2015)。在孟加拉國和印度，由於數千人飲用受砷污染的地下水，疾病廣泛傳播(Matschullat et al., 2000)。就接觸人數而言，孟加拉國是全世界地下水中砷污染最高的國家。污染區的砷濃度高達 3200 µg L⁻¹。在最嚴重的地區，井中的砷濃度超過 50 µg L⁻¹(Wei et al., 2011)。中國太湖的砷濃度受到農業和工業製程中砷污染水排放的影響，水中和沉積物中的砷濃度分別達到 1.38 - 6.01 µg L⁻¹ 和 17.2 - 27.9 mg kg⁻¹(Barringer et al., 2011)。美國紐澤西州西北部針對淡水湖泊砷濃度及季節變化進行研究，結果顯示，水中砷的濃度範圍為 27.5 - 31.5 µg L⁻¹，沉積物中砷的濃度範圍為 91 - 462 mg kg⁻¹。此外，水中的砷主要來自含砷農藥的流入和沉積物中的砷所釋放(Wen et al., 2015)。2006年，湖南嶽陽新強河發生重大砷污染事件。水中的砷濃度為 0.62 mg L⁻¹。初步調查顯示，砷污染的主要來源是沿河礦山企業排放的未經處理的含砷廢水。由於新強河是岳陽市重要的飲用水源，



此次污染事件直接影響到8萬多居民的日常生活和飲水安全(Barringer et al., 2011)。

砷並非植物中的必需元素，但植物在生長過程中會主動或被動地從環境中吸收砷(Zhang et al., 2012)。不同濃度的砷對植物有不同的影響。微量砷可影響其他元素的吸附，間接促進植物生長(Verbruggen et al., 2009)。但過量砷的吸收對植物器官造成一定損害，普遍抑制葉片和根系的生長(Bhushan et al., 2004)。

隨著人為砷污染物逐漸超過環境的自淨能力，地下水突然發生砷污染的可能性大大增加。因此，在水處理領域非常需要建立有效去除砷的新技術。

2.1.3 除砷方法

目前，除砷技術主要有離子交換法、混凝沉澱法、膜分離法、生物處理法、氧化法和吸附法等。

一、離子交換

離子交換常用於去除水中的砷。它利用內部的離子或官能團與目標砷結合，將砷離子從水中分離出來(Habuda et al., 2015)。這種去除水中砷酸鹽的方法比亞砷酸鹽好得多，因為砷酸鹽以離子形式存在，而亞砷酸鹽主要以分子形式存在(Choong et al., 2007)。Huang 等人(2016)用苯乙烯與強鹼凝膠樹脂處理含砷廢水。處理後的砷濃度不僅能滿足地表水環境質量標準，而且離子交換樹脂不會造成二次污染。這種樹脂價格便宜，可以大規模使用。Anirudhan 等人(2007)使用一種名為 CP-AE 的新型陰離子交換樹脂去除砷，初始砷濃度為 1.0 mg L^{-1} ，去除效率達到99.2%。對於砷，去除效率主要取決於官能團的遷移率、相鄰電荷之間的空間距離、親水性和延伸性。

二、混凝沉澱

混凝沉澱法是傳統的除砷方法，具有操作簡便、成本低的優點。這種方法是在含砷的水中加入混凝劑。因此，膠體的穩定性被與砷的化學或物理反應破壞。由於團簇現象，產生絮狀顆粒，然後變成較大的沉澱顆粒。通過過濾達到分離砷污染物和水的目的(Mondal et al., 2013)。應用這種除砷方法的關鍵是選擇合適的混凝劑。目前常用的混凝劑有無機混



凝劑和有機凝劑兩大類。最常用的凝劑是無機凝劑，如鐵鹽、銀鹽、錫鹽、石灰水等(Ma et al., 2004)。Karn 等人(2017)使用 FeCl_3 作為凝劑去除亞砷酸鹽，效率達到77%。隨著 FeCl_3 用量的增加，去除效率沒有明顯提高。Jiang 等人(2010)也提到了這一現象。將亞砷酸鹽轉化為砷酸鹽不僅降低了亞砷酸鹽的毒性，而且提高了去除效率(Yan et al., 2014)。以 H_2O_2 為氧化劑， FeCl_3 為絮凝劑處理含砷水的一系列研究。結果表明，當 pH 在7.55左右時，除砷效率達到99.28%。凝沉澱法被廣泛用於去除高濃度砷，但可能會產生大量的污泥和二次污染。

三、膜分離

膜分離處理利用不同的孔隙作為選擇性屏障來阻止水中的某些成分。它是基於膜兩側的壓力差，又稱“壓力驅動膜分離法”。膜分離技術分為高壓膜技術，包括反滲透和納濾和低壓膜技術，包括超濾和微濾兩種。高壓膜除砷技術更穩定，但成本和能耗較高。膜過濾損失也限制了它的應用範圍。低壓膜技術除提前添加凝劑外，由於受限顆粒尺寸較大，無法去除砷。Waypa 等人(1997)研究奈米濾膜去除地表水中的砷，去除效率達到99%。Kang 等人(2000)研究 pH 值對反滲透膜除砷性能的影響。結果顯示，當 pH 值在3~10之間時，砷酸鹽的去除效率高於亞砷酸鹽。此外，通過改變其在水中的狀態，砷酸鹽的去除受 pH 影響很大。Wang 等人(2009)使用超濾膜處理砷酸鹽，發現該方法可以在40分鐘內去除至少90%的砷酸鹽。

四、生物處理

生物處理法是傳統除砷技術中較有前景的替代方法。其方法是通過自身或其代謝產物吸附水中的砷或將亞砷酸鹽轉化為砷酸鹽來降低毒性(Gan et al., 2011)。砷對大多數生物來說是一種有毒物質，但它可以被植物、動物和微生物吸收、收集、濃縮、轉化和絮凝。利用生物特性，可以很好地解決環境中的砷污染。處理方法主要包括植物修復和微生物修復。植物修復主要依靠某些植物吸收和吸附砷來淨化環境。砷可以通過磷吸收途徑進入植物體內，因為砷與磷相似。微生物修復主要依靠內部砷的收集、氧化反應和甲基化反應。一些微生物利用砷作為有機營養源，可以氧化亞砷酸鹽。Kao 等人(2013)在台灣發現一種名為 *As7325* 的細菌，它可以在三天內將亞砷酸鹽氧化成砷酸鹽。之後，細菌的代謝產物通過吸附或共沉澱過程釋放出砷酸鹽。



五、氧化

亞砷酸鹽比砷酸鹽毒性更大，更難去除。在此基礎上，氧化法主要是利用氧化劑將亞砷酸鹽氧化成砷酸鹽，再利用其他技術去除砷酸鹽污染物。氧化方法通常包括化學氧化和光催化氧化。 O_3 、 H_2O_2 、 Cl_2 等屬於化學氧化劑。Zhang 等人(2008)曾使用 K_2FeO_4 預氧化亞砷酸鹽，然後用 $FeCl_3$ 去除砷。結果顯示，預氧化手法可以有效提高去除效率，減少 $FeCl_3$ 的用量。然而，有些氧化劑需要能量，如光和熱來促進轉化(Duan et al., 2010)。Zuo 等人(2013)提出光化學和光催化氧化法可用於去除水中的砷。此外，紫外燈的照射時間和強度是氧化速率的關鍵參數。

六、吸附

處理含砷廢水的吸附法主要是利用物理、化學或離子交換過程將砷固定在吸附劑表面。因此，它可以與吸附劑一起與水分離。是處理低濃度高含量含砷水的合適方法。吸附過程依賴於凡得瓦力或吸附材料與污染物之間的化學鍵(Zhu et al., 2015)。吸附劑的種類主要有活性碳、改質生物碳、金屬氫氧化物、無機奈米金屬氧化物及其複合物。吸附劑需要利用比表面積大、多孔結構豐富、官能團強等優點(Jing et al., 2011)。Abdollahi 等人(2015)曾使用塗有 Fe_3O_4 磁性奈米粒子的殼聚糖作為吸附劑，從幾個實際水體中去除砷化合物。去除效率和吸附容量分別為 87.3 至 95.7% 和 0.048 至 0.578 $mg L^{-1}$ 。

Asmel 等人(2017)曾研究商用奈米含鐵離子吸附劑對高濃度砷 (100 $mg L^{-1}$) 的吸附行為。結果顯示，在7.5小時後達到吸附平衡後，使用 Langmuir 等溫線模型對砷的平衡吸附容量可達 704.7 $mg g^{-1}$ 。

2.2 生物碳回顧

2.2.1 生物碳的定義

近年來，生物碳在各種研究和應用中越來越受歡迎。Biochar 是 Bio and Charcoal 的縮寫，於2007年在澳大利亞第一屆國際生物碳會議上首次確定。目前，生物碳還沒有統一的定義。同時，最廣泛持有的觀點如下所述。



國際生物炭倡議(International Biochar Initiative, IBI)將生物炭定義為生物炭是一種細粒狀木炭，富含有機炭，不易降解。它是由植物或廢棄原料高溫熱裂解生產的。此外，它屬於黑炭的廣義概念(Lehmann et al., 2006)。生物炭是指生物質在低氧或無氧環境下，在700°C以上高溫熱裂解得到的一類穩定、難熔、富炭、高芳香的固體產物。其主要元素包括 C、H 和 O，而炭含量高於70%。此外，它還含有 N、P、Ca、K 等(Jiang et al., 2013)。在 Lin 等人(2013)研究中生物炭被定義為一類孔徑大、含炭量高、官能團多、吸附能力強的炭材料。由玉米秸稈、花生殼、動物糞便等農林廢棄物等生物有機物在限氧下高溫熱裂解而成。Alkurdi 等人(2019)曾將生物炭描述為包含多種表面官能團的異質炭材料，這些表面官能團是通過各種廢料的熱變質產生的。生物炭是一種黑炭，通過水熱或熱轉化從環境應用中使用的生物質中產生，存在多種類似於生物炭的炭材料(Wardle et al., 2008)。因此，本研究總結了表2.5 中生物炭和其他炭材料的概念和特徵，更清楚地表達生物炭的定義。

表2.5 常用炭材料的特性

炭材料	特徵
生物炭	重點放在原材料的類型及其在農業和環境中的應用。主要應用包括固炭、溫室氣體減排、土壤肥力改善和污染土壤修復。
炭黑	炭黑是有機物不完全燃燒的殘餘物，含有多種物質。
木炭	它主要用作木材及其相關原料熱裂解生產的燃料。傳統上，它也用於土壤改良和除臭。
活性炭	含炭物質是在高溫下(500°C以上)長期熱裂解產生的，對污染物水俱有高吸附特性。
焦炭	它通常是指森林火災和碳氫化合物不完全燃燒產生的煙塵。
農業炭	它專注於這種用於土壤改良和作物生產的炭材料。

2.2.2 生物炭的製備

根據生物炭的定義，生物炭是通過生物質的熱裂解獲得的。因此，原料種類、熱裂解過程、熱裂解溫度和熱裂解時間的差異可能會影響其組成和生物炭的其他性質。

一、原材料種類



可使用相對低成本和更容易操作方法生產生物碳基吸附劑，以利去除砷和其他污染物。在本研究中，可用於製備生物碳的生物質及其來源整理於表2.6中。

表2.6 生物質種類及產地

種類	來源	參考文獻
硬木	家具廠	Beesley and Marmiroli, (2011)
厭氧消化的生物質殘渣	污水處理廠	Inyang et al., (2012)
花生殼	食品加工廠	Xue et al., (2012)
棉樹	農場	Zhang et al., (2013)
動物糞便	農場	Jindo et al., (2012)
玉米秸稈	農場	Tan et al., (2016)
固體廢棄物	掩埋場	Jin et al., (2014)
椰子	農場	Shao et al., (2012)

從表2.6 可以看出，用於製備生物碳的主要原料包括木材廢料、草、農業副產品、動物糞便和城市污泥。木質纖維素生物碳主要用於生產含有木質素、纖維素、半纖維素和無機成分的生物碳(Mohan et al., 2006)。熱裂解溫度下的熱穩定性存在差異，熱穩定性順序為木質素>纖維素>半纖維素>無機成分。每種生物碳的灰分、揮發分、水分和固定碳含量不同，如表 2.7 所示。

表2.7 各生物碳熱裂解的特性分析

生物碳種類	灰分含量 (%)	揮發性成分 (%)	含水量 (%)	固定碳 (%)
稻米和稻草生物碳	34.16	14.17	17.68	51.67
玉米生物碳	35.72	14.56	19.51	19.51
松樹生物碳	3.27	12.46	30.76	30.6
竹碳	5.22	11.90	29.14	29.14

二、熱裂解過程



對於傳統的熱裂解過程，生物質屬於在隔離空氣下緩慢熱裂解過程。隨著科學技術的日新月異，熱裂解方法已進步不少，創造了許多具有不同特點的方法。而目前市場上還沒有成熟的生物碳製備方法以降低生物碳的成本和性能。從主要產品的形態考慮，熱裂解技術分為氣化、液化和碳化。根據熱裂解獲得的能量，解決方案可分為電加熱熱裂解、微波加熱熱裂解和燃料加熱熱裂解。此外，以熱裂解反應速率作為分類依據，可將熱裂解方法分為慢速熱裂解、中速熱裂解和快速熱裂解，如表2.8所示(Meyer et al., 2011)。

表2.8 生物質熱裂解方法

熱裂解 技術	溫度 (°C)	加熱速度 (°C s ⁻¹)	生產率(%)			碳含量 (%)
			固	液	氣	
慢熱裂 解	200~700	low	15~70	20~55	20~60	51.7
中速熱 裂解	400~600	Intermediate	20	50	30	19.5
快速熱 裂解	400~550	>1000	10~30	50~70	5~15	30.6
氣化	>750	NA	0~10	NA	90~100	NA
水熱碳 化	160~350	NA	5~40	20~40	2~10	4~10
微波熱 裂解	300~500	NA	20~30	0~20	50~70	50~60

從表2.8 可以看出，通過快速加熱可以獲得更多的生物油和更少的生物碳。中間熱裂解介於快速熱裂解和慢速熱裂解之間，其目標產品是焦油含量低的生物油。因此，它在燃料生產方面具有很大的潛力。通過緩慢熱裂解可以產生更多的生物碳。相比之下，氣化熱裂解可產生大量氣體但僅產生少量生物碳。由於其低芳香性和不穩定性，通過水熱裂解生產生物碳也不是一個好主意。總之，不同的熱裂解方法可以產生不同的生物碳。目前比較合適的方法是成本較低的慢速熱裂解技術。

三、熱裂解溫度



熱裂解溫度是影響其化學和物理特性的關鍵因素。如表2.9 所示，除了熱裂解溫度不同外，相同的材料和相同的操作會導致生物質碳的灰分、揮發性成分和 pH 值不同。

表2.9 不同溫度下稻殼生物碳特性比較

熱裂解溫度 (°C)	灰分(%)	揮發性成分 (%)	pH
300	37.98±0.19d	28.04±0.21a	5.37±0.26d
400	47.33±0.056c	18.50±0.40b	7.77±0.21c
500	52.57±0.33b	12.63±0.17c	8.99±0.21b
600	52.84±0.17b	10.32±0.20d	9.51±0.20a
700	55.18±0.25a	7.737±0.26e	9.82±0.15a

稻殼生物碳的灰分含量隨著熱裂解溫度的升高而增加。當熱裂解溫度從300°C提高到700°C時，稻殼生物碳的灰分含量從37.9%提高到55.2%。灰分含量的增加主要是由於生物碳中 C、O、H 元素的減少和 Si、Ca、Mg 等無機物形成的無機礦物增多(Gao et al., 2016)。隨著熱裂解溫度的升高，生物碳的鹼度增加。主要原因是熱裂解充分度越高，羧基等官能團損失越多(Shaaban et al., 2014)。400°C以上，K、Na、Ca、Mg 形成 CaCO₃、MgCO₃和無機鹼性化合物，導致生物碳鹼度升高(Zhang et al., 2015)。Xie 等人(2015)曾評估了溫度對生產率和比表面積的影響，如表2.10 所示。

表2.10 不同溫度製備的稻草生物碳特性

Temperature of pyrolysis (°C)	Production rate (%)	Specific surface area (m ² g ⁻¹)
300°C	66.66	5.39
400°C	58.58	8.72
500°C	48.47	23.1
600°C	31.81	84.1

從表2.10 可以看出，隨著溫度從300°C升高到600°C，生物碳產率從67%下降到32%。此外，原料中更多的揮發性物質被分解釋放，產生小分子氣態或液態產品。Chang 等人(2015)發現在較高的熱裂解溫度下生物碳中 H 和 N 元素的含量顯著降低，這可以驗證揮發性成分的分解。隨著熱



裂解溫度的升高，生物碳的比表面積明顯增加。在600°C的熱裂解溫度下，稻草生物碳的比表面積可達84 m² g⁻¹，因為生物碳表面可能會形成一些微孔結構。

四、熱裂解時間

熱裂解時間也會影響生物碳的物理和化學性質。相比之下，熱裂解時間對性能的影響要少於熱裂解溫度對性能的影響。在相同的熱裂解溫度下，增加2小時左右的熱裂解時間可以提高生物質的熱裂解程度，但同時也減少了生物質碳的生成量(Zeng et al., 2013)。當熱裂解時間繼續延長2小時以上時，生物質碳生產量基本不變，如表2.11所示。適當的熱裂解時間對擴大生物碳表面孔隙和增加微孔結構起著重要作用。在這個例子中，生物碳的比表面積在大約2小時的熱裂解時間下最高。還發現生物碳的比表面積隨著熱裂解時間的增加先增大後減小(Boateng et al., 2007)。

表2.1 不同熱裂解時間製備的稻草生物碳特性

Time of pyrolysis(h)	Production rate(%)	Specific surface area (m ² g ⁻¹)
0.5	64.8	1.00
1.0	60.5	7.34
2.0	58.6	8.72
4.0	58.1	3.87

熱裂解技術需要不斷創新，優化製備產率更高、操作更簡單、成本更低、性能更好的生物碳，以擴大其在環境、農業等方面的應用。

2.2.3 生物碳的應用

在不同的熱裂解條件和原料下，可以製造出各種生物碳。然後，具有不同特性的生物碳可以應用於土壤改良、作物增產、環境修復、能源開發和碳封存等不同領域。

一、土壤改良

土壤特性對植物生長和農業生產非常重要。近年來，越來越多的生物碳應用研究改善土壤性質。生物碳在土壤中的應用以改善其理化性質



源於發現作物在南美洲的茂密黑土中生長得更好，例如亞馬遜(Glaser et al., 2001)。許多研究顯示，生物碳可以有效地固定土壤中的養分。此外，生物碳的大比表面積可以大大增加土壤的表面積。豐富的中孔孔和微孔結構有利於保持土壤水分，提高土壤的比表面積和通氣性。使用生物碳後，土壤的密度和容重降低，而土壤的通氣孔隙率、毛細孔隙率和總孔隙率增加。此外，生物碳大多呈鹼性，表面充滿負電荷，陽離子交換量高。因此，使用生物碳後，土壤的陽離子交換量和 pH 值也會得到改善。這些特性能有效促進土壤團聚體的形成，增強土壤對水分和養分的吸收(Fu et al., 2004)。添加生物碳後，土壤中鈣、鎂、磷和鉀的含量顯著增加。以動物糞便為原料製備的生物碳含有大量可溶性磷酸鹽，可向土壤中釋放大量的 PO_4^{3-} ，為植物提供營養元素磷(Zheng et al., 2013)。生物碳可以通過靜電反應有效吸附土壤中的 NH_4^+ ，通過共價和沈淀反應吸附其他離子。此外， NH_4^+ 也可以被植物利用(Kastner et al., 2009)。由 Laird 等人(2010)研究顯示，添加生物碳可以減少土壤養分如 N、P、K、Ca 和 Mg 的淋洗損失，顯著提高土壤養分的有效性。綜上所述，生物碳的應用可以改善土壤的理化性質。

二、作物增產

隨著現代工業的快速發展，農作物產量越來越依賴化肥。過量使用會使土壤酸化、硬化、貧瘠，從而影響農作物的生長和產量。相比之下，生物碳的應用可以增強土壤的性質，土壤中的植物可以生長得更好。此外，生物碳的有機碳和灰分含量較高，還含有鉀、鈣、鎂等礦質營養素，可作為可溶性營養素直接被植物利用。因此，生物碳可用作肥料以提高土壤肥力。Chan 等人(2008)使用生物碳處理土壤，蘿蔔產量增加了96%。他們還比較了分別和一起施用生物碳和氮肥對產量的影響。結果顯示，配施生物碳和氮肥，蘿蔔增產效果更強，產量提高120%。實踐證明，某些類型的生物碳可以與肥料協同使用。Chen 等人(2010)曾將從甘蔗渣製備的生物碳應用到土壤中。結果顯示，土壤容重降低，有效水分含量增加，甘蔗產量和含糖量明顯增加。Zhang 等人(2012)曾在不同土壤中添加生物碳，研究生物碳對捲心菜生長的影響。結果顯示，生物碳可顯著促進白菜的生長和產量。此外，生物碳應用的效果因土壤類型而異。施用更多生物碳後，甘藍產量明顯優於輕質土壤。相反，在粘性土壤中效果較小。然而，當生物碳施用量為100和200 $\text{Ton h}^{-1} \text{m}^{-2}$ 時，黑麥草的生長分別下降了8%和30%(Baronti et al., 2008)。事實證明，某些類型的生物碳對



植物的生長有益，但有些則有害。因此，考慮生物碳用量、作物類型、土壤類型和土壤性質等因素非常重要，這些因素最終決定作物產量。

三、環境修復

生物碳作為一種熱裂解產品，由於其化學和物理特性而具有很高的吸附能力。在熱裂解過程中，隨著材料內部氣體的產生，出現發達的多孔結構和高比表面積。此外，由於高溫熱裂解下的反應，產生了一些官能團。上述這些特性有利於環境修復。在目前的研究中，生物碳可用於去除重金屬，如銅、鉛、鎘、錫、鉻、鋅等。除此之外，還可以吸附或降解農藥、PAHs、PCBs、PCDD/Fs 和 PBDEs 等無機污染物。生物碳對這些重金屬的吸附機理主要包括重金屬與含氧官能團(-OH、-O-、-COOH 等)的表面錯合、形成重金屬碳酸鹽或磷酸鹽的沉澱作用、吸附作用通過其多孔結構、配位鍵等發揮作用。將廢棄雞糞製成生物碳，用於農業土壤。土壤中重金屬 Pb(II)被固定，200天左右毒性降低70-89%(Zhao et al., 2011)。Qian 等人(2018)曾以竹生物碳為吸附劑，吸附廢水中的甲基藍，效率高。Wang 等人(2018)曾通過溶膠-凝膠法製備了基於生物碳的 TiO₂光催化劑降解甲基橙，其光催化效率比單獨的 TiO₂高1.5倍。由 Wang 等人(2006)研究顯示，生物碳對有機污染物的吸附是由於有機污染物特性(分子大小、分子電荷和疏水性)與生物碳特性(比表面積、孔結構、表面含氧官能團和芳香結構)之間的反應。Sun 等人(2012)曾在被有機物污染的土壤中添加生物碳可以增強對多環芳烴、殺蟲劑和除草劑的吸附。此外，它不僅影響其遷移和轉化，而且降低了其在土壤中的生物有效性。此外，吸附機制包括氫鍵反應、電子轉移和多孔填充。

四、能源開發

當前，世界正處於經濟快速發展時期，對能源的需求日益增加。眾所周知，生物質能是地球上分佈廣泛、唯一的可再生碳源。這因其在充分利用資源和保護自然環境方面的特殊優勢而引起了眾多學者的關注。它被廣泛認為是未來能源和化學燃料的潛在來源。儘管生物質可以直接用作燃料，但其體積大、熱值低、含水量高、儲存困難，限制了生物質作為直接燃料的使用。相比之下，具有高熱值的生物碳可以用作能量物質。尤其是經過高溫熱裂解後，含水量和體積大大降低，有利於運輸和保存。此外，生物碳具有較高的穩定性和耐貯性，也可以提高生物質資



源的利用價值。簡而言之，生物碳是一種良好的固體燃料，燃燒性能優良，污染相對較小。在能量製備過程中，熱裂解的研究非常重要。不同的熱裂解方式可以產生具有不同成分的不同產品。 H_2 、 CH_4 等氣體產品屬於可燃氣體，可直接作為燃料提供能量。同時，液體產品也被稱為具有液體燃料潛力的高能量密度、高熱值、易運輸的生物油。土壤產品可直接用作固體生物燃料。Wu 等人(2010)曾以板栗殼為原料，在 $550\sim 750^{\circ}C$ 條件下製備生物碳，其熱值達到 $30-35\text{ MJ kg}^{-1}$ 的高標準。Abdullah 等人(2009)曾以小桉樹為原料，在 $300-500^{\circ}C$ 下製備生物碳。與生物質相比，生物質碳的熱值提高了1.8倍。其熱值比煤碳熱值 26 MJ kg^{-1} 高出 28 MJ kg^{-1} 。因此，在實際運行中產生利用效率低、生產成本高、大規模推廣和應用受限等諸多問題。

五、碳封存

近年來，全球變暖和溫室氣體排放被列為可持續發展的挑戰，引起了世界各國政府和專家的關注。此外，還會產生越來越多的溫室氣體，包括 CO_2 和 CH_4 。溫室效應日益明顯，帶來一系列環境問題，如氣候問題、全球變暖、冰川融化、海平面上升等。因此，固碳已成為我們應對氣候變化的重要組成部分。由於生物碳具有豐富的多孔結構、高比表面積和較強的穩定性，許多研究人員希望利用其獨特的特性，進行固碳減排研究。此外，大氣中的二氧化碳通過植物的光合作用轉化為生物質，生物質是一種可持續的資源。熱裂解過程可以避免生物質自然降解產生二氧化碳，並產生能量來替代化石燃料消耗，同時還可以減少溫室氣體排放。Roberts 等人(2009)的研究證明了生物碳具有很強的固碳能力，生物碳可以穩定地固定土壤中的碳數百年。Lehmann 等人(2009)曾進行實驗，研究生物碳是否能固碳。最後，結果顯示，生物碳確實能夠固定二氧化碳，其數量達到每年10億噸左右。

2.2.4 改質生物碳的應用

Jizi 等人(2019)在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的共沉澱和 $400^{\circ}C$ 熱解下成功製備 $CaCO_3$ 改性的磁性生物碳(Ca-MBC)，經XRD與SEM分析得知磁鐵礦附著在生物碳表面，兩種污染物成功吸附到材料表面。其競爭主要通過離



子交換發生與生物碳和氧化鐵表面的羥基進行錯合，協同效應主要由靜電相互作用和表面錯合物的形成控制。

Lina 等人(2017)在受砷污染的稻田土壤中添加生物碳和 Fe-Mn 氧化物改性生物碳複合材料(FMBC)會增加水稻根、莖、葉和籽粒的重量，FMBC 降低水稻植株不同部位砷的積累，增加籽粒中的氨基酸結構，降低土壤中的砷，並增強鐵和錳的形成，2% FMBC₂降低水中的 As(III)、As(V) 和總砷濃度。As(V) 是土壤中的主要 As 成分。水稻中砷的累積減少歸因於 FMBC 中的 Fe 和 Mn 氧化物將 As(III) 氧化為 As(V)，並增強 FMBC 的 As 吸附能力。

Ningyuan 等人(2016)鈹活性碳對亞砷酸鹽、磷酸鹽和重鉻酸鹽具有較高吸附能力。磷酸基團與鈹顆粒之間的相互作用對磷酸鹽的吸附起到作用，形成磷酸鈹，有助於去除砷，而靜電現象與鉻還原一起在鉻吸附中起重要作用。鈹改性生物炭通過製備用於陰離子污染物處理的具有成本效益的吸附劑。

Lina 等人(2019)利用 Mn、Fe 和 La 之溶液製備 FMLBCs，對 As 吸附性能優於 生物碳，研究結果得知使用擬二階模型更適合擬合使用 FMLBC 對 As 之吸附動力學。由 SEM-EDS、FTIR 和 XPS 分析結果得知，Mn、Fe 和 La 原子成功地附著在生物碳 結構上，並沒有均勻地分散在生物碳表面，FMLBC 吸附 As 的反應機制包括氧化、靜電吸引、離子交換和內球 RO-As 複合物的形成。

Chuan 等人(2017)製備赤泥改性的秸稈生物碳(RM-BC)，提高吸附能力，已成為修復砷污染土壤的材料。且適合使用 Langmuir 模型進行吸附等溫曲線擬合。RM-BC 對 As(V) 和 As(III) 之吸附具有較高吸附能力，最大吸附能力是未經處理的生物碳的 10 倍。由 XANES 結果得知，吸附在 RM-BC 上的 As(V) 可能是由於表面錯合和靜電相互作用。

Santanu 等人(2018) 由低灰分生物質原料和磁鐵礦高溫熱解產生零價鐵(ZVI)-生物炭複合物，並進行於 pH 值7-7.5範圍內之競爭吸附探討，以利評估有效去除污染飲用水中的 As⁵⁺離子。在 ZVI 生物炭中，As 主要被 FeOOH 礦物(針鐵礦、akaganeite 和纖鐵礦)吸附，吸附強度隨著 ZVI 生物炭負載的增加而降低，如表2.12所示。



表2.2 各種生物碳對砷吸附之製作條件

Raw material	Additive	Pyrolysis temp(°C)	Residence time(hr)	Application	Ref
Rice straw	FeSO ₄ 、FeCl ₃ 、 CaCO ₃	400	2	As(III)	Jizi Wu et al.(2019a)
Corn straw	Fe(NO ₃) ₃ 、 KMnO ₄ 、FeSO ₄	600	0.5	As(III)、As(V)	Lina Lin et al.(2017a)
Wheat stalks	Bi ₂ O ₃	500	1	As (III)	Ningyuan Zhu et al.(2016a)
Corn stem powder	Fe(NO ₃) ₃ 、 KMnO ₄ 、LaCl ₃	600	2	As(III)	Lina Lin et al.(2019a)
Rice straw	Red mud (bauxite residue)	600	6	As(III)、As(V)	Chuan Wu et al.(2017a)
Red oak、 Switchgrass	magnetite ore	900	20 min	As(III)、As(V)	Santanu Bakshi et al.(2018a)



第三章 研究方法與步驟

為有效降低所製作材料成本，本研究擬利用農業廢棄物(如稻草、稻殼、樹枝、廢木材等等)，從中提取出碳源，以利合成磁性生物炭複合材料。因常見之含重金屬地下水處理以吸附為主，缺點除了無法回收再利用外，也會產生量大且濃度高的有害重金屬污染物，其後續處理費用頗高。另薄膜程式亦常應用於重金屬地下水處理，其中過濾雖能去除重金屬，但投資成本高、前處理條件要求高，且處理速率慢，常應用於高濃度重金屬地下水的處理，為提升處理與回收重金屬效能，增進處理速率，因此本研究擬研製具磁性生物炭複合材料，以有效捕捉地下水中重金屬。另為降低材料成本，乃嘗試從農業廢棄物，進行生物碳研製，並探討各種參數及操作條件對重金屬(如 As)吸附之影響。為有效降低重金屬對環境危害，乃嘗試利用酸洗濃縮程式，將吸附於磁性生物炭複合材料的貴重金屬脫附回收，以達到資源再利用目的，為驗證本技術實場應用之可行性，擬與富立業公司合作，實場以嘉義農地為例，以處理與回收農地含砷重金屬。

因此本研究執行時間為兩年，第一年已建立磁性生物炭複合材料之技術，主要工作內容為回收農業廢棄物，再利用碳化技術進行碳化，並且建立碳化操作條件之技術。並已對磁性生物炭複合材料進行特性分析、處理重金屬之反應器系統設計、結合反應器處理排放重金屬(如 As)之處理效率評估(流量、溫度、進流濃度、吸附劑劑量)。另已進行磁性生物炭複合材料處理重金屬實場功能測試評估，主要工作內容為小型實場建置、小型實場之處理效能與操作/維護評估、小型實場重金屬之處理效能分析。今年(第二年)將建立磁性生物炭複合材料處理重金屬之最佳化條件(含濃度、停留時間、最佳劑量)。並且將研製吸附反應器，主要工作內容為田口實驗法資料蒐集與實驗設計、針對反應路徑與動力學進行研究、動力學研究、模擬 Freundlich、Langmuir 與熱力學之研究，將再進行磁性生物炭複合材料處理重金屬實場最佳化測試評估，如圖2.1所示。

今年(第二年)研究目的及主軸如下：

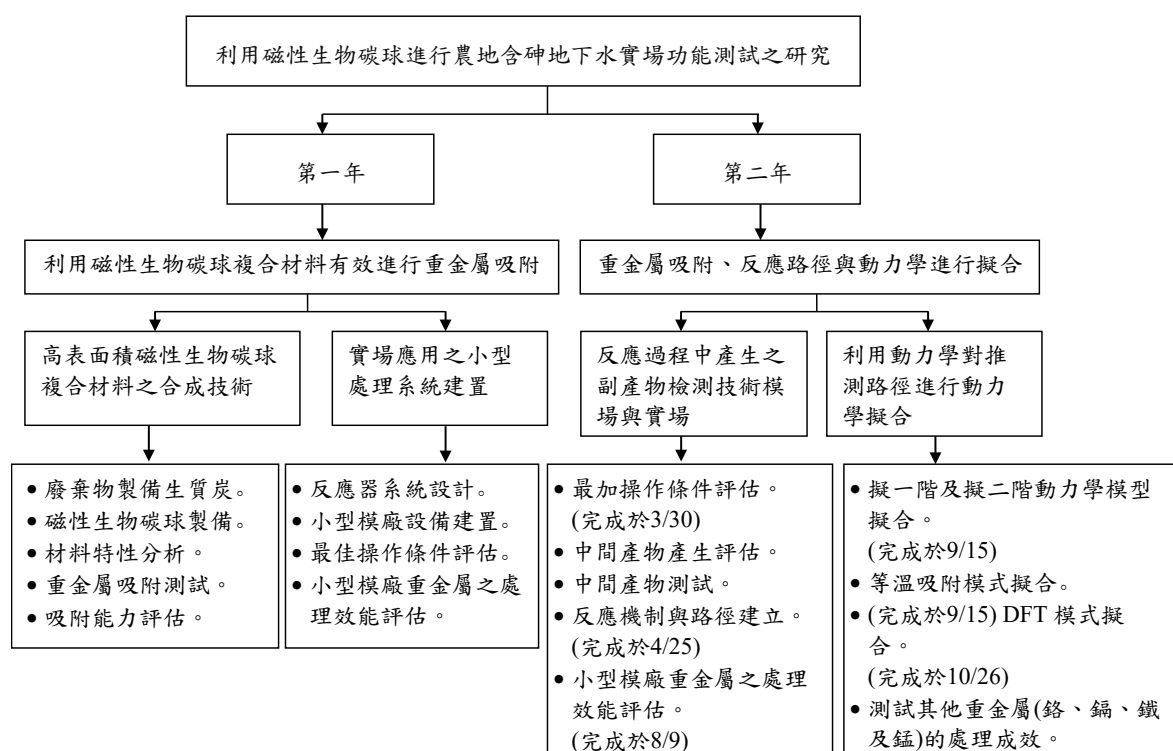


圖2.1 整體研究技術路線圖

3.1 生物碳的製備方法

3.1.1 原始生物碳的製備

原生生物碳(pristine biochar, PB)是通過熱裂解法從木材加工廠獲得的木材生物質中製得的。首先，根據 Lu 等人 (2018)的實驗方法，用自來水將生物質洗滌3次以去除土壤，塑料和灰塵等污垢，然後用去離子水連續洗滌以消除其他金屬離子的影響。之後，將其在烤箱中於333 K (60 °C)的溫度下乾燥48小時。接下來，將其以10 min⁻¹的加熱速度和873 K (600 °C)的熱裂解溫度放入馬弗爐中1小時。Chen 等人(2018)曾在馬弗爐中對生物質進行加熱以283 K min⁻¹的加熱速率進行熱裂解，以在1小時的時間內達到1073 K 的溫度。然後，將其冷卻並從馬弗爐中取出，並用去離子水洗滌兩次，以除去漂浮物。過濾並乾燥後，最終獲得 PB。PB 的製備流程如圖3.1所示。

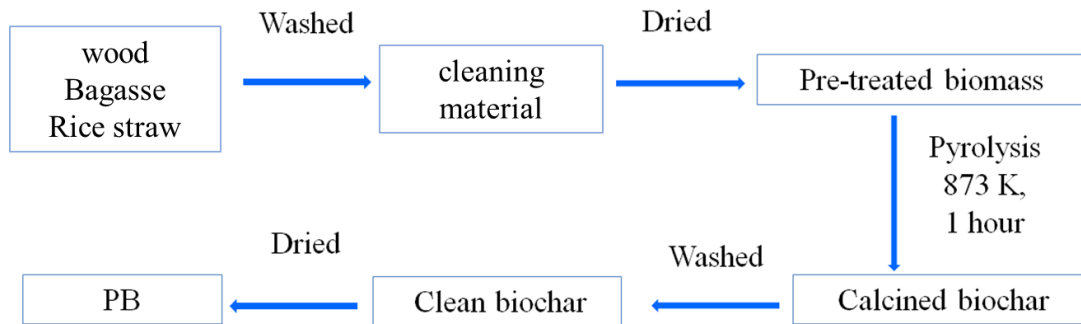


圖3.1 PB 的製備流程圖

3.1.2 鐵離子改性生物炭的製備

為了提高磁性和吸附效率，在這項研究中，根據 Ajmal 等人(2020)研究的方法，使用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 修飾了 PB。在獲得預處理的生物質之前，磁性生物炭的準備步驟與 PB 相同。製備四種不同濃度的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，包括 25、50、100 和 200 g/L。然後，將 10 g 預處理過的生物質放入 200 mL 的不同溶液中並攪拌 2 小時。之後，將混合物在水浴中加熱並在烤箱中乾燥以除去水至合適的程度。此外，將其保持在馬弗爐中以與 PB 相同的條件進行熱裂解。最終獲得的材料是 Fe 改性生物炭，表示為 Fe_xC_1 。“x”的值取決於 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和生物質的重量比。例如：當預處理的生物質的重量為 10g 時， $\text{Fe}_{0.5}\text{C}_1$ ， Fe_1C_1 ， Fe_2C_1 和 Fe_4C_1 分別表示與 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的重量比為 5、10、20 和 40g，如圖 3.2 所示。

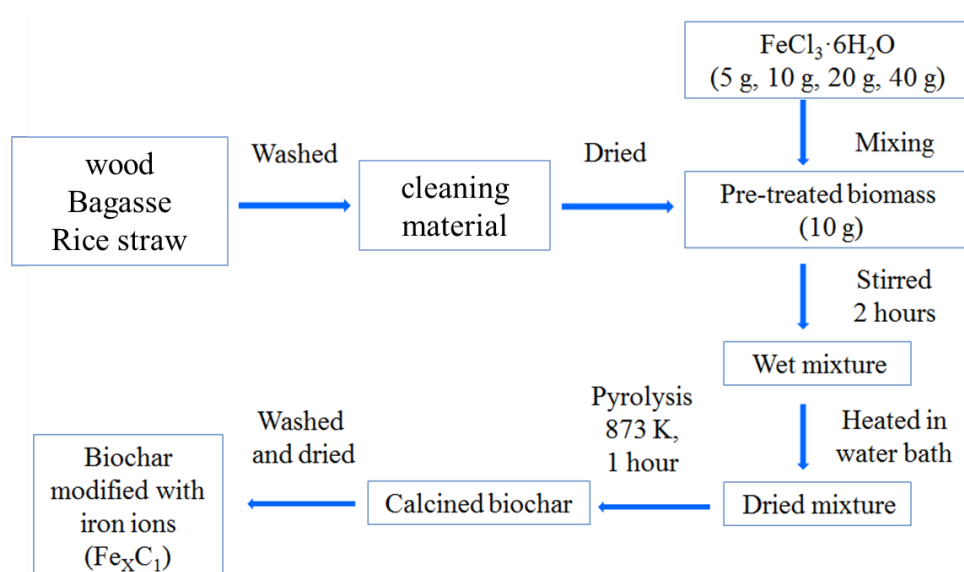


圖3.2 鐵離子改性生物炭的流程圖



3.1.3 鐵和錳離子改性生物碳的製備

為了提高磁性和吸附效率，還添加 Mn。在獲得經過預處理的生物質之前，含錳的磁性生物碳的製備步驟也與 PB 相同。製備四種不同濃度的 KMnO_4 ，包括 25、50、100 和 200 g L^{-1} 。然後，將 10 g 預處理過的生物質和 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入不同的溶液中並攪拌 2 小時。之後，將混合物在水浴中加熱並在烤箱中乾燥。此外，將其置於馬弗爐中以與 PB 相同的條件進行熱裂解。最後，洗滌並乾燥後收集改性的生物碳。最終獲得的同時被 Fe 和 Mn 修飾的生物碳表示為 $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$ 。Lin 等人(2019)也使用相同的方法製備 Mn 改性生物碳。 y 的值取決於由 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和生物質製得的 KMnO_4 和 Fe_1C_1 的重量比。例如，當預處理的生物質的重量為 10g 且 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為 10g 時， $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_1\text{C}_1$ ， $\text{Mn}_1\text{Fe}_1\text{C}_1$ ， $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 和 $\text{Mn}_4\text{Fe}_1\text{C}_1$ 分別表示與 KMnO_4 的重量比為 5、10、20 和 40g，如圖 3.3 所示。

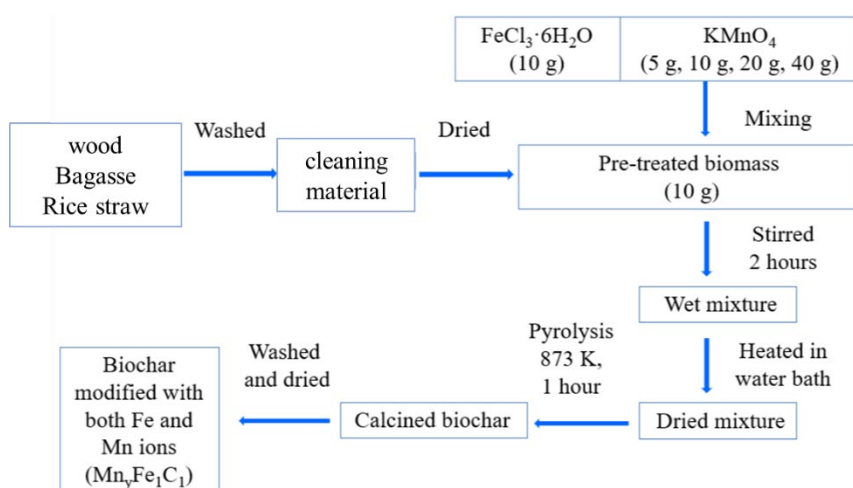


圖3.3 使用 Fe 和 Mn 離子改性的生物碳的流程圖

3.2 砷吸附性能評估

3.2.1 水中砷污染物的測定原理及方法

本研究以感應耦合電漿(Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)進行砷的測定。ICP-AES 是一種以感應耦合電漿為激發源，原子吸收光譜儀為偵測器的元素分析儀器。其分析原理系利



用高頻高磁感應產生的高溫氫氣電漿，使導入電漿中的樣品受熱而起一系列去溶劑、分解、原子化/離子化及激發等反應。借由被激發待分析元素的原子/離子所發射出的光譜線，經由光譜儀偵測，即可進行元素的定量分析。

高效液相層析儀根據各種作用力來分離混合物，這種作用力通常是分析物及分析管柱之間的一種非共價性質。使用高效液相色譜時，液體待檢測物在不同的時間被注入色譜柱，通過壓力在固定相中移動，由於被測物種不同物質與固定相的相互作用不同，不同的物質順序流出色譜柱，通過檢測器得到不同的峰信號，每個峰頂都代表一個另外化合物的種類，最後通過分析比對這些信號來判斷待測物所含有的物質。

液相層析儀能有效分離 As(III)與 As(V)，將其與 ICP-AES 聯用即可測定 As(III)濃度。樣品測定時，將液相層析儀出流端與 ICP-AES 的進樣口相連接，設定 ICP-AES 流量為2 mL/min，即可通過 ICP-AES 分別測定 As(III)與 As(V)濃度，表3.1為液相層析儀工作參數。

ICP-AES 測試前需用波長校正液，原液濃度為1000 µg/mL，取10mL 定容至100 mL 容量瓶，即可得濃度10 mg/L 的校正溶液，並調整儀器的偏差。首先，將1000 µg/mL 砷標準樣品稀釋成10.0 mg/L 標準使用液，待用。取100 mL 的容量瓶6隻，分別加入0、20、40、60、80和100 mL 的 10 mg/L 砷標準溶液，並按照表3.2設置 ICP-AES 工作參數，測得砷標準工作曲線如圖3.4所示。

表3.1 液相層析儀工作參數

儀器條件	設定參數
讀數時間 (min)	3
注入量 (µL)	50
流速(mL/min)	5
系統延遲體積 (µL)	訊號1,1100、通道2,700



表3.2 ICP-AES 工作參數

儀器條件	設定參數
檢測元素	As
波長 (nm)	193.6
載氣流量 (L/min)	0.42
高度 (mm)	12
樣品重複檢測次數	3
泵轉速 (rpm)	5
注入量(mL)	2
時間 (s)	14

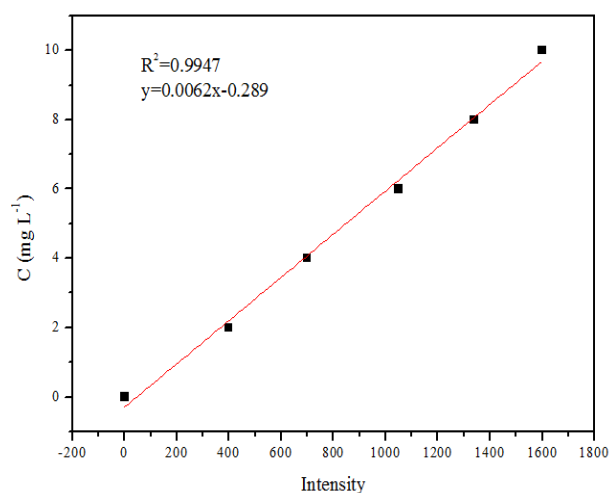


圖3.4 As(III)的標準曲線

3.2.2 砷吸附測試實驗

為探究吸附劑種類、污染物種類、吸附劑投加量、污染物初始濃度、pH 及溫度對吸附性能的影響，本研究通過批次的吸附實驗評估吸附劑的處理效率。具體實驗參數如表3.3所示。使用磁性生物炭複合材料，回收時可利用磁鐵直接將吸附劑回收再利用，吸附砷之材料將使用0.2 M NaOH 進行砷脫附，並進行再現性進行評估。

實驗室已使用廢棄木材(木屑)、廢棄甘蔗渣和廢棄稻稈進行生物炭製作與性能評估，因為經過性能評估得知以廢棄木材所製作生物炭性能較佳，因此於模場僅使用廢棄木材(木屑)進行性能評估。



因處理重金屬之反應器是屬於固定床，考慮壓損，因此吸附反應器裝置前處理設備(如水中微粒與有機物過濾裝置)。

表3.3 吸附實驗操作參數

實驗參數	操作條件
溫度(°C)	15、25、35、45
投加量(g L ⁻¹)	0.5、1.0、2.0、4.0
濃度(mg L ⁻¹)	0.50、1.00、2.00、4.00
砷物種	As(III)、As(V)
pH	3、5、7、9
材料種類	SBC、Fe-SBC、Fe-Mn-SBC

整個實驗裝置包括儲液瓶、固定夾、溫度控制器和恆溫水槽。在進行吸附實驗時，首先在恆溫水槽內加入自來水，將水位控制在1/3處，通過溫度控制器將水溫控制在設計溫度範圍內，調節恆溫水槽的震盪速度為110 r min⁻¹。配置250 mL 特定濃度的溶液，調節 pH=7左右，加入適當吸附材料，在25 °C 下恆溫震盪25 min。用固定夾將玻璃瓶固定於恆溫水槽內，使用1 mol L⁻¹ HCl 與 NaOH 溶液調整溶液 pH。在吸附劑投入時，開始計時，整個實驗持續25 min。在特定時間點(前5 min 每隔1 min，之後每隔5 min)取樣，樣品經過0.45 μm 濾膜過濾后，將液體樣品經 ICP-AES 測定其中吸附質濃度，從而評估吸附劑的處理效率。

此外，式(3-1)與(3-2)用於計算生物碳去除 As 的吸附容量(q_e)和吸附效率(R_e)。

$$q_e = [(C_o - C_e)/W] \times V \quad (3-1)$$

$$R_e = [(C_o - C_e)/C_o] \times 100\% \quad (3-2)$$

其中， q_e 為平衡狀態下每單位重量生物碳的吸附砷量(mg g⁻¹)， C_o 為溶液中的初始砷濃度(mg L⁻¹)， C_e 為作為吸附平衡時的濃度， V 為砷溶液的體積(L)， W 為生物碳的重量(g)， R_e 為生物碳去除砷的效率。



3.3 動力學模型與等溫吸附模型分析方法

3.3.1 Freundlich 吸附理論

1907年 Freundlich 依等溫吸附實驗結果如圖3.5所示，提出恆溫吸附經驗式，方程式如下式(3-3)(Owlad et al., 2010)：

$$Q = KC_0^{1/n} \quad (3-3)$$

其中， C_0 ：平衡濃度(mg L^{-1})

Q ：平衡濃度下之吸附容量(mg g^{-1})

K 、 n ：常數

$n > 1$ ，為有利性吸附(Favorable Adsorption)

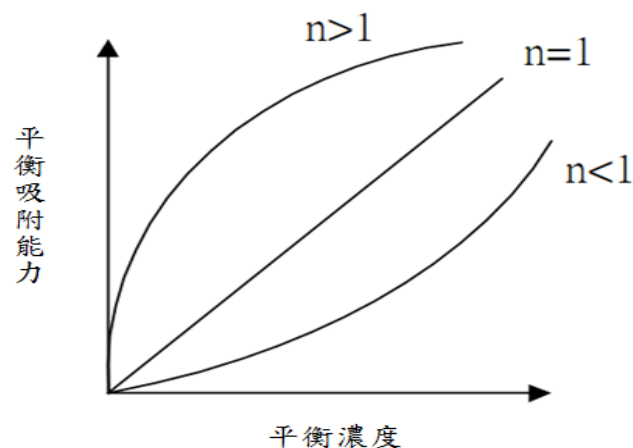
$n = 1$ ，為直線吸附(Linear Adsorption)

$n < 1$ ，為不利性吸附(Unfavorable Adsorption)

對上式取對數後，可得式(3-4)：

$$\ln Q = \ln K + 1/n(\ln C_0) \quad (3-4)$$

由上式可得 $\ln Q$ 與 $\ln C_0$ 成線性關係，但上式僅適用於低濃度污染物的吸附，因為污染物濃度極大時，所得之吸附量將達無限，與實際情形不符，因此不適用。



(資料來源：Owlad et al., 2010)

圖3.5 Freundlich 等溫吸附曲線圖



3.3.2 Langmuir 吸附理論

1916年 Langmuir 導出適合單分子層吸附的等溫吸附方程式，其基本假設如下：

- 一、固體表面具有分佈均勻的無數活性點 (Active Site)，且每個活性點的性質與能量皆一致。
- 二、吸附作用為單層吸附，每一個活性點只能吸附一個分子。
- 三、各活性點對吸附質親和力相同。
- 四、吸附質分子間之吸引力和排斥力均被忽略。

根據以上假設，推導出 Langmuir 吸附方程式(如式(3-5))：

$$Q = \left(\frac{ab \times Co}{1 + aCo} \right) \quad (3-5)$$

其中， Co ：平衡濃度(mg L^{-1})

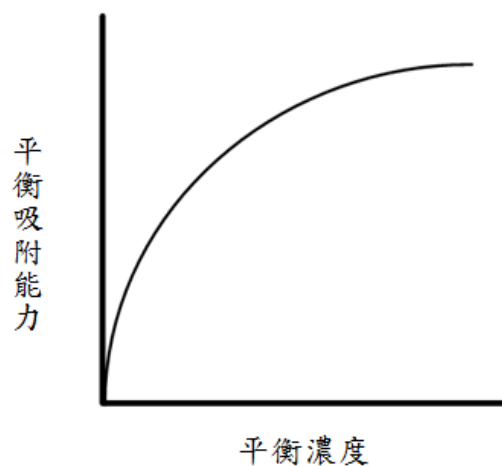
Q ：平衡濃度下之吸附容量(mg g^{-1})

a 、 b ：Langmuir 吸附常數

將上式取倒數後可得：

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab \times Co} \quad (6)$$

因此，若等溫吸附線符合 Langmuir 等溫吸附方程式，對 $1/Q$ 與 $1/Co$ 關係作圖如圖3.6所示，可得截距為 $1/b$ ，斜率為 $1/ab$ 之直線，本方程式適合於低溫且污染物濃度較低之情況。





(資料來源：Owlad et al., 2010)

圖3.6 Langmuir 等溫飽和吸附曲線示意圖

3.3.3 擬一階動力吸附模式

擬一階動力模式(Pseudo-first-order model)又名為 Lageren rate equation，通常用於固/液系統的吸附程序，多年來已被廣泛應用於固相物質的吸附系統，其質量平衡式如式(3-7)：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3-7)$$

其中， q_t ：在 t 時間的吸附能力(mg g^{-1})

q_e ：反應平衡時的吸附能力(mg g^{-1})

k_1 ：為一階吸附模式的速率係數(min^{-1})

t ：時間(min)

將式(7)隨時間進行積分，整理後可得吸附能力時間變化之函數，如式(3-8)。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3-8)$$

以 $\log(q_e - q_t)$ 對於 t 作圖，並迴歸得到直線，由其斜率可求出 k_1 。

將邊界條件 $q_t=0$ (在 $t=0$) 及 $q_t=q_e$ (在吸附達平衡時) 代入式(3-8)可得式(3-9)。(Hamed et al., 2016)：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3-9)$$

3.3.4 擬二階動力吸附模式

除擬一階動力模式，另有擬二階動力吸附模式(Pseudo second-order model)亦常被用於吸附動力學模擬，其方程式表示如式(3-10)：



$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3-10)$$

其中， q_t ：在 t 時間的吸附能力(mg g^{-1})

q_e ：反應平衡時的吸附能力(mg g^{-1})

t ：時間(min)

k_2 ：為二階吸附模式的速率係數($\text{g mg}^{-1} \text{ min}$)

將式(3-10)進行積分並將邊界條件 $q_t = 0$ (在 $t = 0$)及 $q_t = q_e$ (在吸附達平衡時)代入可得式(3-11)：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3-11)$$

將 t/q_t 對 t 作圖可得回歸直線，獲得斜率為 $1/q_e$ ，截距為 $1/(k_2 q_e^2)$ ，可求出 k_2 和 q_e (Hamed et al., 2016; Bhowmick et al., 2014)。

3.3.5 顆粒內部擴散模式

顆粒內部擴散模式(Intraparticle Diffusion Model)吸附模型的基本假設是所有吸附反應均在顆粒內部發生，而且污染物瞬間吸收於顆粒內部的孔隙壁上。污染物快速與生物碳表面的官能團吸附後，然後緩慢的擴散至顆粒的孔隙中。

擴散速率隨著顆粒孔隙的多寡、孔徑的大小、擴散的路徑長短與彎曲度，及吸附質分子的大小與形狀等因子的影響而不同(Doke et al., 2017；黃富昌等，2006)。顆粒內部擴散模式系由費克第二擴散定律導出，其吸附容量與時間關係，可表示如式(3-12) (Weber et al., 1963)。

$$Q_t = k_d (t^{1/2}) \quad (3-12)$$

其中， q_t ：在 t 時間時的吸附能力(mg g^{-1})

k_i ：顆粒內部擴散係數($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{1/2}$)

t ：時間(min)

將 q_t 對 $t^{1/2}$ 作圖，可得到顆粒內部擴散曲線。可知動力數據之擬合包含兩條斜率不同之直線，吸附過程包含有表面吸附及顆粒內擴散兩種機制。其中起始之直線屬於界限層擴散(boundary layer diffusion)，而第二條



直線則部分為顆粒內部擴散(intra-particle diffusion) (李中光等，2006)。

因應水中砷水解產物以砷酸陰離子呈現，本計畫將探討三與五價砷轉換的動力學。

3.4 實場會勘

本計畫已至嘉義縣溪口鄉游厝段游東小段46號與384地號，兩處地下水含砷濃度各約為520與560 $\mu\text{g/L}$ ，皆已經超過標值 500 $\mu\text{g/L}$ 。為進行現場砷處理，乃選擇地下水含砷濃度較高農地(嘉義縣溪口鄉游厝段游東小段384地號)，先進行實場會勘，如圖3.7所示，再進行實場測試。

模場試驗農地面積為2,890 m^2 ，並使用一口約40 米地下水井，抽取地下水，進行農地灌溉，照片如附圖3.8及圖3.9。地下水含砷濃度約為560 $\mu\text{g/L}$ (已經超過標值 500 $\mu\text{g/L}$)，本農地未列管，並未進行整治。



圖3.7 實場會勘照片



圖3.8 農地污染情形



圖3.9 農地位置圖

3.5 模廠設計

本研究將回收農業廢棄物(如廢棄木材、廢棄甘蔗渣和廢棄稻稈)之生物碳，利用碳化方法對廢棄木材、廢棄甘蔗渣和廢棄稻稈進行碳化，再進行活化與磁性研製，並且建立高表面積磁性生物炭複合材料之合成技術。本計畫所研製之生物炭具有磁性，可直接利用磁鐵回收再利用，再研求最佳鐵錳比例。根據即有研究結果，建置小型實場模廠初步設計如圖3.10及圖3.11所示，並在最佳條件下對重金屬處理效能進行提升。本計畫所開發之產品為磁性生物炭吸附材料，適合於地下水與廢水中低濃度重金屬(濃度高於100 mg/L)處理，而砷污染地下水可應用於含低濃度(濃度小於1.0 mg/L)處理。因實場應用所使用材料為含鐵錳磁性生物碳，其應用限制條件為不適合鐵錳濃度過高(濃度高於100 mg/L)、有機質濃度過高(濃度高於10 mg/L)或濁度過大(濃度高於100 NTU)地下水。



實場操作條件如 (1) 含砷地下水通水量($1000 \text{ L/day} = 1 \text{ m}^3/\text{day}$, 1 CMD)；(2) 吸附劑量 (1000、2000及3000 g/L)；(3) 污染物濃度(0.25、0.50、1.00 和 2.00 mg L^{-1})；(4) 停留時間 (2.0、4.0、6.0 和8.0 hr)。

本設備將移至嘉義縣溪口鄉游厝段游東小段與384地號進行實場測試，已進行3-5個月測試，並收取過濾前及過濾後之水體樣本進行分析測試。為了解不同生物碳量對地下水中之砷吸附效率，對第1、2及3道吸附管柱進行比較，於在室溫 25°C 、通水量為 $1000 \text{ m}^3/\text{day}$ 、吸附劑量分別為1000、2000及3000 g/L及停留時間為20 min條件下之吸附測試結果。

本實驗將生物炭進行循環利用之實驗，乃針對第一道、第二道與第三道吸附管柱的生物炭全部回收，再進行循環測試，以利評析循環再利用性，生物炭再生操作方式為將飽和生物炭過濾回收後，將濾渣倒入100 mL，濃度為 0.2 mol L^{-1} NaOH溶液中，磁力攪拌1 hr，最終再用去離子水洗滌材料表面的殘留NaOH，並於 60°C 條件下烘乾5 hr，從而完成吸附材料的再生過程。將再生處理後的吸附材料再進行As的吸附反應流程，如此反覆多次並驗證材料的回收再利用可行性，直至吸附效率低於50%。當無法再回收時，即當有害廢棄物處理。

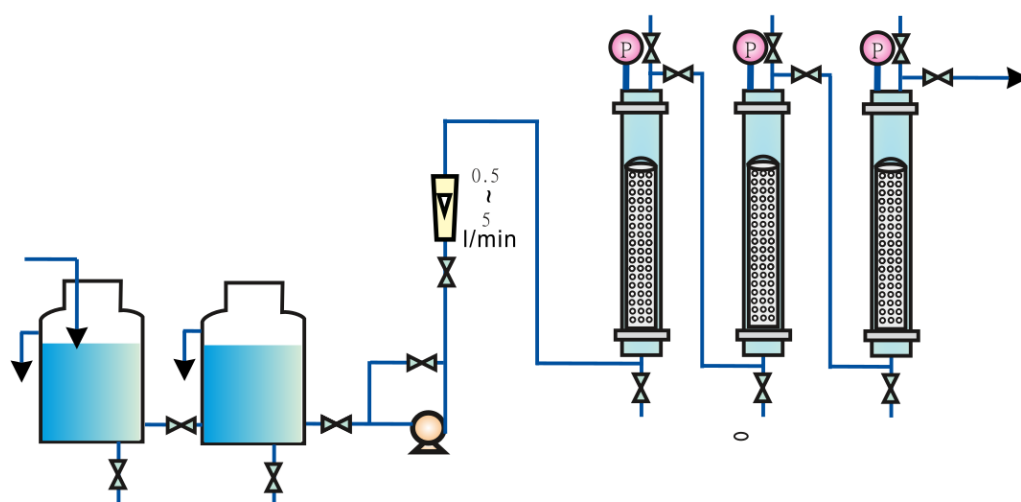


圖3.10 小型模廠吸附設備設計圖



圖3.11 小型模廠吸附設備實體圖

3.6 針對反應路徑與動力學進行研究

通過建置反應過程中產生之副產物檢測，對中間產物進行分析與研究，並以此推斷反應機制與路徑。利用動力學對推測路徑進行動力學擬合，探討作為反應路徑之佐證。擬利用X射線吸收近邊結構 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 進行材料內部或外部各種價態重金屬化學計量分析，與解析吸附劑材料上各種價態重金屬分佈，以建立材料內部或外部重金屬鍵結機制，及研討各種價態重金屬吸附機制，以利進行磁性生物炭複合材料處理重金屬實場最佳化測試評估。

3.7 反應動力學分析與反應路徑擬合

動力吸附實驗目的是為了解重金屬吸附量隨吸附時間之變化情形，藉由經驗公式之模式運算，驗證其可能之吸附機制。本研究所使用之吸附材料已達成吸附平衡後，以尋得適當的吸附速率式，套用動力吸附公式包括擬一階吸附模式(pseudo-first-order)、擬二階吸附模式(pseudo-second order)以及顆粒內部擴散模式(Intra-particle Diffusion Model)分別模擬驗證。此外，為了更了解反應路徑，本研究使用Freundlich與Langmuir模式進行運算以了解本反應系統是否有利於吸附還是不利於吸附或是本反應系統是屬於單分子層吸附還是多分子層吸附。



3.8 小型實場重金屬之處理效能分析

在小型實場規劃法部分，首先利用單一因子實驗規劃法，於不同材料種類、反應物初始濃度、不同吸附劑量及滯留時間之操作條件下，使用各種材料對砷去除效率評估之探討，並進行反應動力學之推導。因考量單一因子規劃法無法得知各控制因子於不同操作水平下之交互影響作用，因此進一步利用田口式實驗規劃法彌補此缺點，並尋求最佳操作條件。

3.9 密度泛函理論模式模擬(DFT)

大多數原子、分子及固體的基態電子結構計算都是使用密度泛函理論方法進行演算及模擬。密度泛函理論是研究固液表面相互作用機理的重要工具。因此本研究採用密度泛函理論模式進行模擬與探討砷污染物在磁性生物炭表面的吸附機制。

3.10 電化學分析

電化學方法是一個廣泛的分析領域，通過電活性物質與導電表面或官能團的相互作用產生有用的信息。典型的化學傳感器由兩個基本單元組成，一個受體和一個傳感器。反應機制可以是物理、化學或生化的，這取決於受體上發生的活動性質。

3.11 砷產物製備抗菌劑評估與測試

經過吸附砷之後，將生物炭進行砷脫附。生物炭可以再使用，而被脫附出來的砷產物可以做成產品如抗菌劑。首先將被脫附出來的砷產物溶液進行過濾以移除溶液中的固體，然後再經過加熱濃縮系統進行砷產物濃縮。最後再加入調整劑進行調整砷產物的穩定性與特性即將得到抗菌劑產品，抗菌劑後續可行之市場開發將與環境用藥相關銷售單位合作。為確保抗菌劑的穩定性與抗菌效果，本研究所進行抑菌性能測試方法如下。

A. 抑菌實驗



E.coliDH5 α 被用於評估抗菌劑降解溶液的毒性。取1 mL凍存的菌株儲備液加入50 mL LB液體培養基(Luria-Bertani Broth, BD Biosciences)中，培養基含10 g L⁻¹蛋白胨、5 g L⁻¹酵母和10 g L⁻¹ NaCl，在37°C恆溫振盪培養箱中活化12 h。

測量活化細菌懸浮液的OD600，取一定量活化後的菌液加入另外50 mL的LB液體培養基，使初始菌液OD600為0.010，再加入5 mL光降解溶液，在37 °C的恆溫振盪培養箱中培養12 h。對照組加入相同量的活化菌液，但不加入光降解溶液，而是加入5 mL無菌蒸餾水，在同樣的條件下培養12 h。12 h的培養過程中，每隔0.5 - 2 h從每個培養瓶中分別取0.5 mL菌液測定其吸光值，記錄E. coli DH5 α 的生長曲線。

B. 抑菌圈實驗法

試驗方法為抑菌圈實驗法又叫擴散法，是利用待測藥物在瓊脂平板中擴散使其周圍的細菌生長受到抑制而形成透明圈，即抑菌圈，根據抑菌圈大小判定待測藥物抑菌效價的一種方法。抑菌圈法操作便捷、簡單易行、成本低廉、結果準確可靠，是抑菌試驗的經典方法，被廣泛使用。常用於抗生素產生菌的分離篩選。工具菌採用抗生素的敏感菌。若被檢菌能分泌某些抑制工具菌生長的物質，如抗生素等，便會在該菌落周圍形成工具菌不能生長的抑菌圈，很容易被鑒別出來。

3.12 人類健康風險評估

為評估攝入受砷污染之水源，可能帶來的健康風險，因此本研究計算不同的評估參數，包括平均日劑量、危險商數和致癌風險。

砷的平均每日劑量評估參數

A. 平均日劑量

為了評估砷(As)對人類健康的危害影響，因此本研究計算飲用水中影響成人的砷平均日劑量(ADD, mg kg⁻¹day⁻¹)，砷平均日劑量計算方式如式(3-1)所示(Sakhiya et al 2023)。

$$ADD=(C*IR*ET*ER)/(BW*ALT) \quad (3-1)$$

C：地下水中As的暴露點濃度(mg L⁻¹)

IR：水的攝入率(2 Lday⁻¹)

ET：暴露時間(50 year)



ER：暴露量率($365 \text{ day year}^{-1}$)

BW：平均體重(60 kg)

ALT：平均壽命($25,520 \text{ 天}$)

B. 危險商數

地下水中的砷通過飲用水攝入引起的非致癌健康風險，可以通過使用危險商數(HQ)進行量化，並評估其是否會造成非致癌健康風險(US-EPA，2005 年)，砷危險商數計算方式如式(3-2)所示。

$$HQ = ADD / (R_f D) \quad (3-2)$$

$R_f D$ ：參考劑量(As 為 $0.0003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$)

根據USEPA， $HQ < 1$ 不會造成有害健康後果的風險，而 $HQ > 1$ 會造成非致癌性健康影響的風險。

C. 癌症風險評估

除了非致癌的健康風險外，砷還會對人類產生致癌風險，砷的癌症風險因子計算方式如式(3-3)所示。

$$CRF = ADD * CSF \quad (3-3)$$

CSF：癌症斜率因子(As ，為 $1.5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$)。

3.13 實驗數據品保/品管

本實驗使用電感耦合電漿體原子發射光譜偵測污染物濃度，為確保實驗數據品保/品管以及實驗次數/再現性，因此進行檢量線製作、空白分析、重複分析與添加樣品分析，同一批次，同意樣品皆做三次以上，藉以確定操作準確性與可靠性。



第四章 結果與討論

本章節主要討論材料的特性、砷吸附性能、等溫吸附模式、動力學模式和吸附反應機理。材料的特性分析是使用 FTIR、XRD、SEM-EDS、TGA、磁滯曲線和氮氣吸附、脫附儀器進行分析。砷吸附性能評估的操作條件包括生物碳種類、砷濃度、吸附劑用量和pH值進行探討吸附效果。此外，採用Langmuir、Freundlich和Temkin模型等三種等溫模型對吸附性能進行模擬評估。另外，還使用兩種動力學模式，包括擬一級動力學和擬二級動力學進行模擬評估。最後，並進行吸附反應機理分析。

4.1 材料特性分析

4.1.1 不同材料之比較結果

為瞭解利用不同生質廢棄物(含廢棄木材、廢棄甘蔗渣和廢棄稻稈)之生物碳產生量，分別使用溫度為600、550與300°C進行生質廢棄物熱裂解，廢棄木材、廢棄甘蔗渣和廢棄稻稈的生物碳產生率分別是73.0、64.3與66.7%，由圖4.1可知使用廢棄木材經由熱裂解後，所產生之生物碳產生量是最多，可達73.0%；並以使用廢棄甘蔗渣所研製之生物碳產生量最少，僅為64.3%，主要原因為生物碳表面的官能團與原料表面的官能團明顯不同，根據Xu等人與Zhao等人的FTIR研究結果得知，O-H (3436 and 3432 cm^{-1})、C-H (2926 -and 800 cm^{-1})、C=O與C-O (1630 - 1589 cm^{-1})、C-C (1389 cm^{-1})和Si-O (1102 and 466 cm^{-1})。熱解溫度越高，生物碳表面的官能團越均勻。

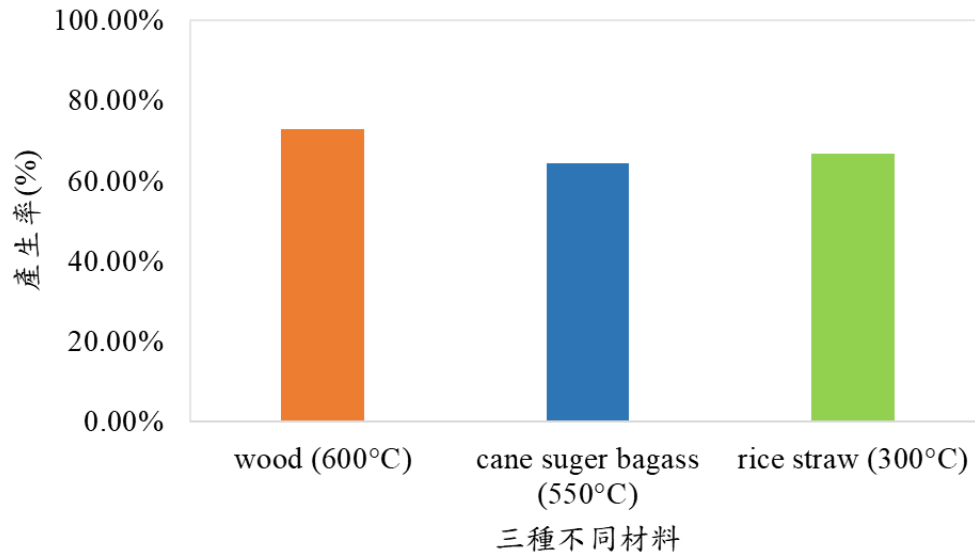


圖4.2 使用三種生質廢棄物之生物碳產量差異性分析

為瞭解利用不同生質廢棄物(含廢棄木材、廢棄甘蔗渣和廢棄稻桿)所研製生物碳處理五價砷之去除效率，於五價砷濃度為 1 mg L^{-1} 、處理時間為30分鐘、處理溫度為 25°C 、生物碳劑量為 0.13 g L^{-1} ，廢棄木材、廢棄甘蔗渣和廢棄稻桿的生物碳去除效率分別是16、17與15%，而吸附能力分別為9.85、10.5與 9.23 mg/g ，由圖4.2可知使用甘蔗渣所研製生物碳對砷之去除效率最佳，可達17 %；並以使用廢棄稻桿所研製之生物碳對砷之去除效率最低，僅為15%，主要原因為各種材料孔隙、芳香結構、比表面積有所不同，經改性後各種材料吸附能力略有差異。

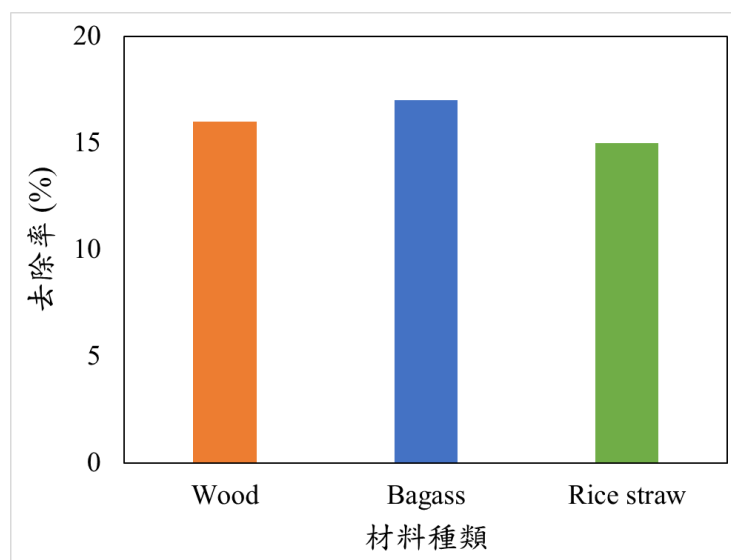


圖4.3 使用三種生物碳產量對砷處理之去除效率差異性分析



4.1.2 XRD 分析

圖4.3顯示不同鐵含量改性生物碳和PB的XRD分析。PB沒有明顯的特徵峰。因此，PB確實是非晶態的。用Fe改性後，材料出現明顯的特徵峰，這與赤鐵礦(Fe_2O_3)和磁鐵礦(Fe_3O_4)的結晶一致。這可以確定Fe已成功添加到生物碳中。Mn修飾的生物碳 $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的特徵峰強度與 Fe_xC_1 生物碳相比，隨著 $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$ 生物碳中Mn含量的增加而略有變化。因此，表示在Mn改性後，Mn成功地添加到生物碳中。

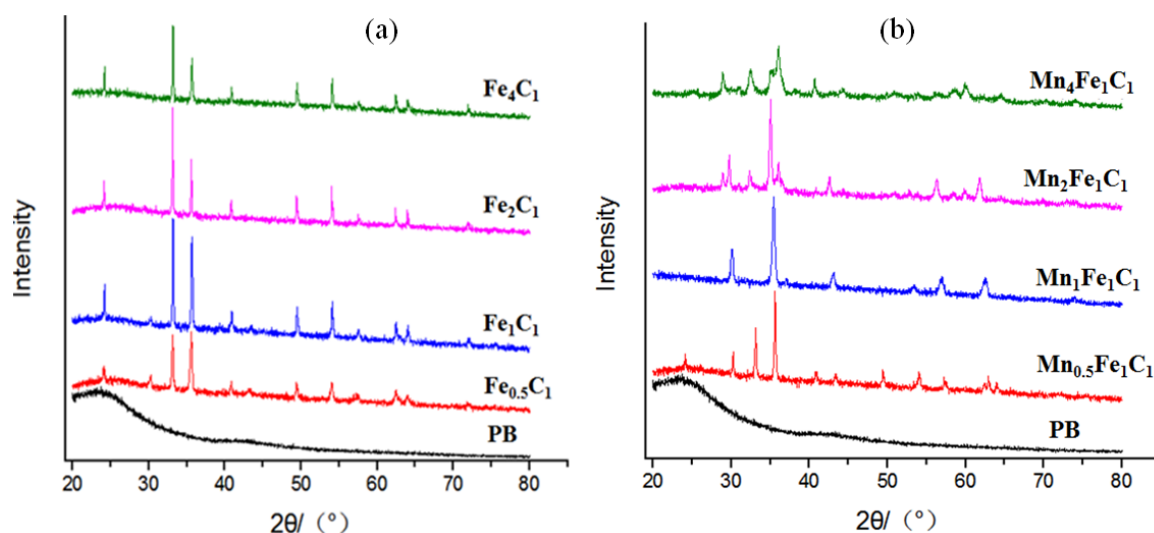


圖4.4 XRD 分析結果(a) Fe_xC_1 及 (b) $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$

4.1.3 SEM 和 EDS 分析

為獲得典型的表面形態和元素訊息，本計畫已經完成SEM和EDS分析。如圖4.4(a)所示，PB的表面是光滑，並且存在大量規則排列孔洞，即高溫下木質纖維素和木質素的分解會產生孔洞。圖4.4(b)中的EDS結果表示元素組成包括C和O，並且與EA結果一致。在表面上有許多Fe顆粒均勻地阻塞孔洞(圖4.4(c))。由圖4.4(d)中的EDS結果，亦可得知此顆粒屬於鐵成份。在圖4.4(e)中，在表面上出現了一層緻密的顆粒，這降低了孔洞的數量並造成粗糙度。圖4.4(f)中的EDS結果表示，被覆顆粒為Fe和Mn，這與XRD以前的分析結果一致。

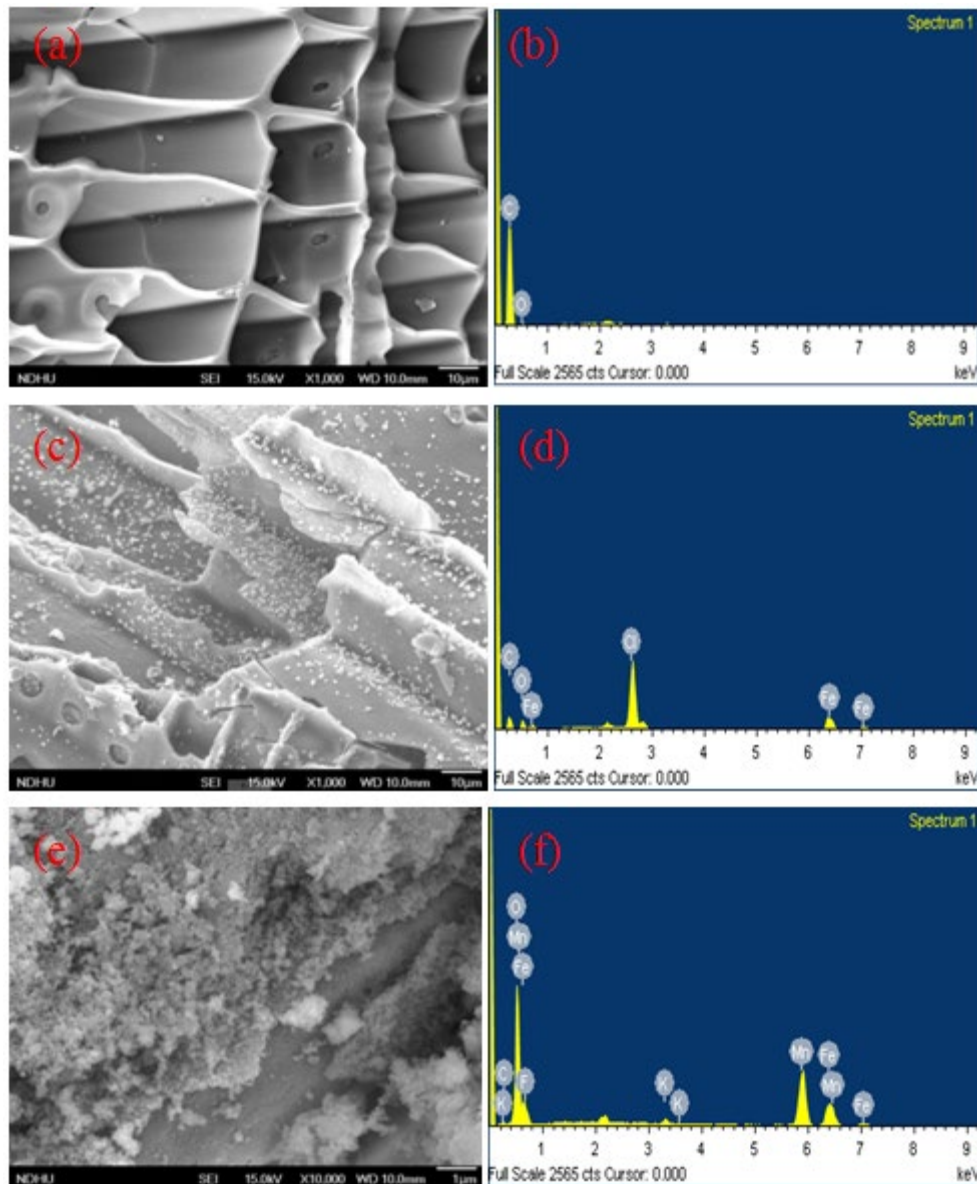


圖4.5 SEM 圖及 EDS 分析結果(a, b) PB、(c, d) Fe_4C_1 及 (e, f) $\text{Mn}_4\text{Fe}_1\text{C}_1$

4.1.4 磁滯曲線分析

考慮到生物碳吸附過後通過磁場回收利用，因此測試磁化強度。從圖4.5(a)的結果來看，PB 幾乎沒有任何磁性。但是，由於 Fe_3O_4 的形成，與原始材料相比，Fe 的改性增加了材料的磁性。特別是 $\text{Fe}_{0.5}\text{C}_1$ 可以達到 5.3 emu g^{-1} 的最大磁性強度。然而，僅使用 Fe 改質的磁性強度還不夠強。因此，Mn 被用來增強材料的磁性。從圖4.5 (b) 中可以看出，由於與 Fe 和 Mn 相互作用，Mn 與 Fe 改性的生物碳具有更高的磁性強度，最高磁



化強度為 43 emu g^{-1} ，有利於提高回收能力。在 Son 等人 (2018) 的研究中，鐵改性生物碳的飽和磁化強度值為 8.64 emu g^{-1} 。通過外部磁場從懸浮液中回收用過的生物碳是足夠的鐵磁性。相比之下，本研究中的 $\text{Mn}_1\text{Fe}_1\text{C}_1$ 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 可以容易地通過外部磁場獲得回收再利用，飽和磁化值分別為 43 emu g^{-1} 和 21 emu g^{-1} ，如圖4.6 所示。

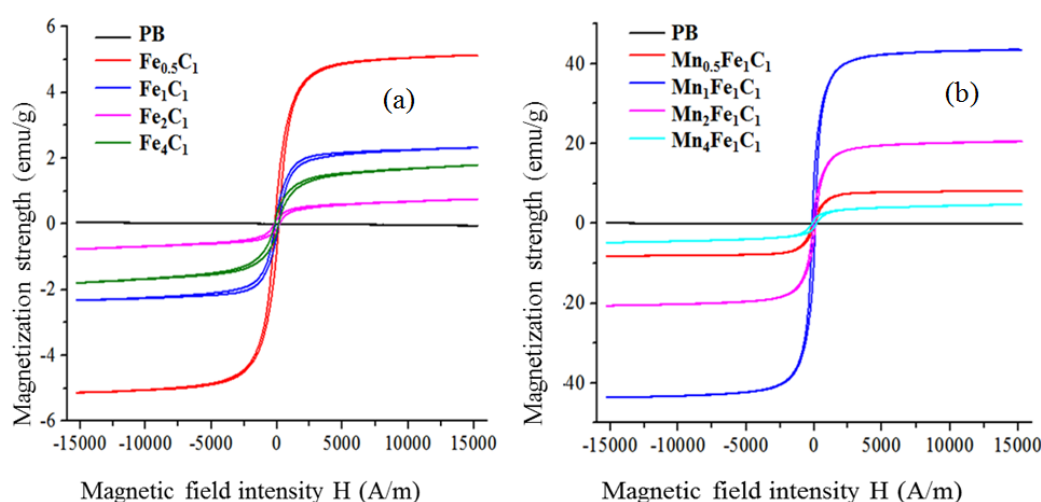


圖4.6 磁滯迴線分析結果(a) Fe_xC_1 及 (b) $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$



圖4.7 磁性生物碳的回收

4.1.5 TGA 分析

為研究生物碳的熱穩定性，本研究使用 TGA 儀器進行分析。很明顯，錳改性生物碳的重量下降緩慢，因為所添加錳與鐵屬於無機物，生物碳錳與鐵含量增加，熱穩定較高。即失水、有機物損失、鐵還原和生物碳分解，導致原始生物碳的重量隨著溫度的升高而降低，如圖4.7所示。

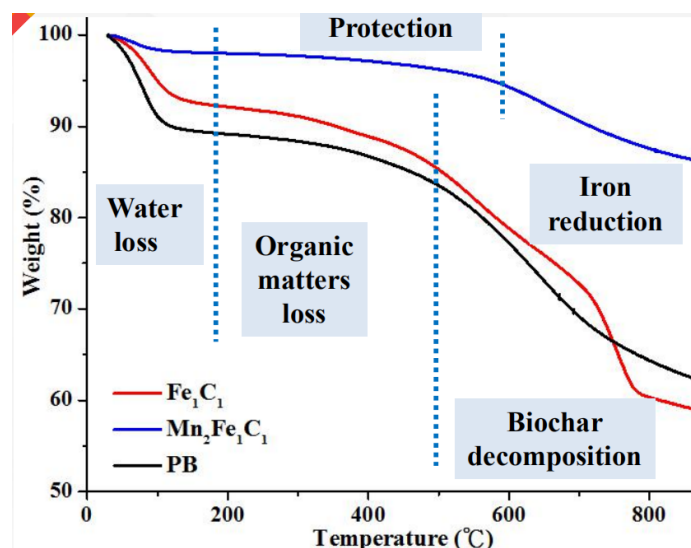


圖4.8 TGA 分析結果

4.2 砷吸附性能評估

4.2.1 材料種類的影響

本計畫使用 Fe 及 Mn 不同比例下進行改性 PB，在 pH 為3、吸附劑劑量為1 g L⁻¹及 As 濃度為2 mg L⁻¹的條件下進行吸附24 h。結果如圖4.8(a)表示，與 PB 相比，Fe 改性生物碳改善 As 的去除效率。所得結果與 Kim 等人(2019)的實驗結果一致 Fe 改性生物碳的最高去除效率可以達到61.6%，幾乎是 PB 的5倍，這是由於形成了 R-FeH₂AsO₃、R-FeHAsO₃⁻、R-FeAsO₃²⁻、R-Fe₂HAsO₃及 R-Fe₂AsO₃⁻物種，其中 R 表示生物碳的官能團。Fe 改性吸附劑中亞砷酸根陰離子與 Fe 氧化物的羥基官能團之間的配體交換，可增加 As 與生物碳的相互作用。隨著 Fe 的增加，亦增加去除效率，但隨後去除效率降低。去除效率降低的原因可能是孔結構受鐵顆粒阻塞，可以直接減少比表面積。從圖4.8(b)可以清楚地推斷出 Mn 改性對去除效率具有顯著影響。Mn₂Fe₁C₁的最高去除效率為80.8%，是 PB 的七倍。這可能是由於通過添加 Mn 將亞砷酸鹽還原成砷。一般而言，三價 As 更難以去除。此外，Lin 等人(2019)最近發現了類似的關於 Mn 氧化還原電位結果。除此之外如上述，還原產物 Mn²⁺亦與 Fe 離子一樣的作用。

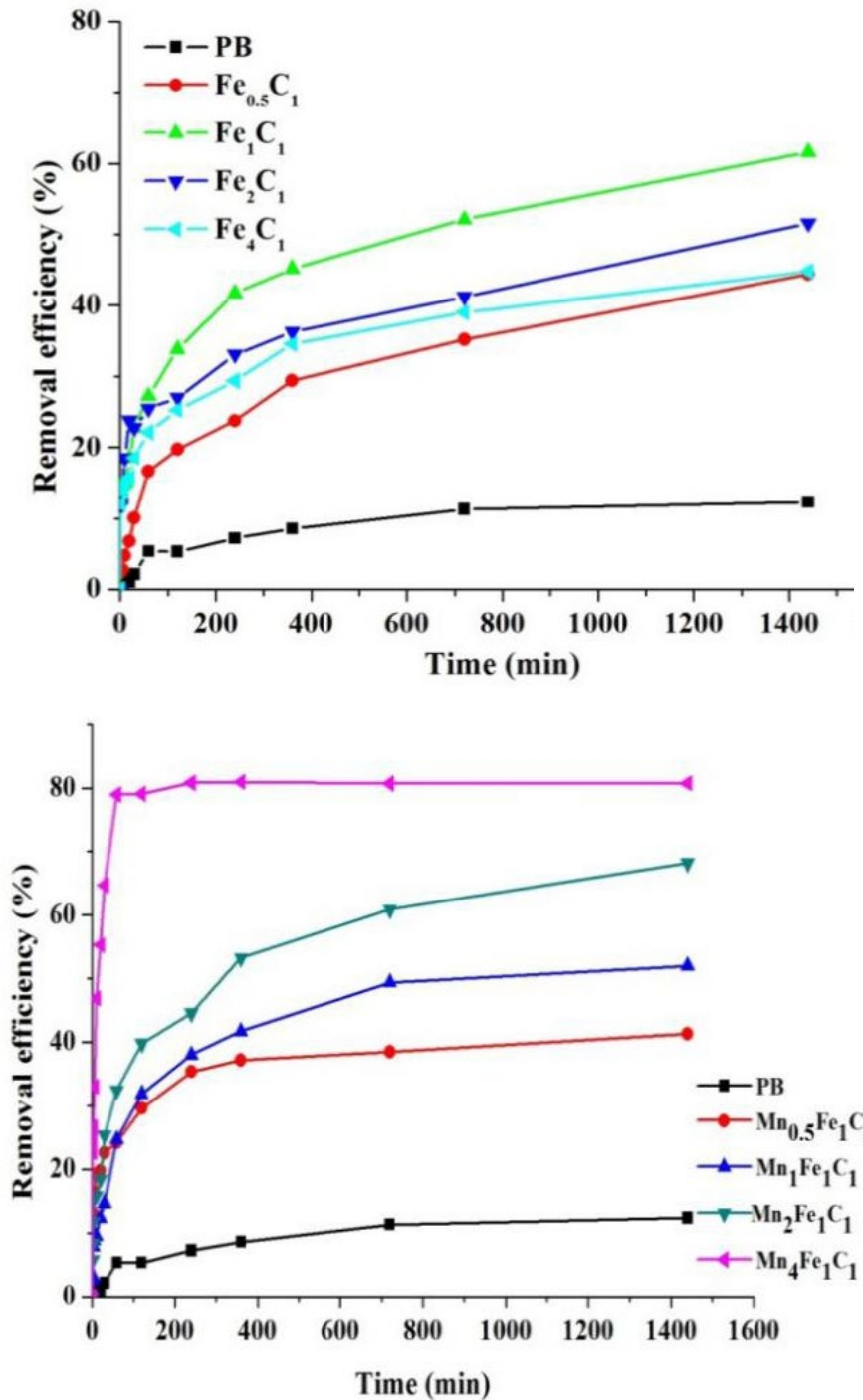


圖4.9 材料種類對去除效率之影響 (a) Fe_xC_1 and (b) $\text{Mn}_y\text{Fe}_1\text{C}_1$

4.2.2 pH 值的影響

本計畫使用三種材料(PB、 Fe_1C_1 及 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$)，吸附劑劑量為 1 g L^{-1} 、As 濃度為 2 mg L^{-1} 及 pH 值在3.0 - 11.0範圍內的條件下進行吸附24 h。為研究 As 和吸附劑之間的靜電力，對三種類型的生物碳進行了電位實驗。



結果如圖4.9所示。PB、 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 在 zeta 電位下的 pH 分別為4.2、6.1和2.1，它可以幫助判斷吸附劑的表面電荷。當溶液的 pH 值低於 Zeta 電位 pH 值時，表面帶正電。如圖4.10所示，pH 值對三種類型生物碳去除效率的影響不同，這可能與反應有關。在不同 pH 值條件下，對 PB 材料的影響變化不明顯，這是因為 PB 材料主要以物理吸附(孔洞吸附)為主。相反， Fe_1C_1 的效率隨 pH 值的增加而稍微增加。 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的吸附效率隨 pH 值從3增加到5時快速降低；當 pH 值從5增加到9時吸附效率降低不明顯；最後 pH 值從9增加到11時吸附效率則又快速降低。

依 Navarathna 等人(2019)與 Henke 等人(2019)研究結果顯示，對 As(III)去除效率的提高可能是由於化學吸附， H_3AsO_3 可以在較高的 pH 值下，通過氫鍵與去質子化的 Fe-O-表面位點連接。 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 在3左右的低 pH 值情況下，具有最高的去除效率。 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的 zeta 電位在 pH 2.0左右的情況下，As 在此範圍內，通常為負的物種存在。而 pH 值高於3時，生物炭表面的負電荷要大得多。因此，靜電排斥將大大減少 As 的吸收，使靜電吸引占主導地位。

4.2.3 初始濃度的影響

本計畫使用三種材料(如 PB、 Fe_1C_1 及 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$)，在 pH 為3，吸附劑劑量為 1 g L^{-1} 及 As(III)濃度範圍在 0.25 mg L^{-1} 至 5.0 mg L^{-1} 的條件下進行吸附24 h。研究結果如圖4.11所示，隨著 As(III)初始濃度從 0.25 mg L^{-1} 增加到 5.0 mg L^{-1} ，As(III)吸附量從 0.056 增加到 1.090 mg g^{-1} 。即材料表面上的活性位點多，可以使用更多的活性位點，因此可以增加材料吸的附能力。PB 的吸附能力在 2.0 mg L^{-1} 後停止增加，這主要是改性後生物炭吸附飽和。相反，改性後生物炭吸附能力增加，顯示比未改性生物炭更高的去除潛力。實場使用材料為鐵錳改性生物炭($\text{Fe}_1\text{Mn}_2\text{C}_1$)，於 pH 7時，去除效率即可達到70%，因現場砷濃度為 0.56 mg/L ，經過處理應達標準(0.5 mg/L)。

模場雖使用管柱方式進行吸附處理，較不需要回收生物炭。因本研究以鐵錳進行生物炭改質(磁化)目的為增加吸附效率，未改性前生物炭吸附效率約為17%，以鐵錳改性生物炭吸附效率可達90%。

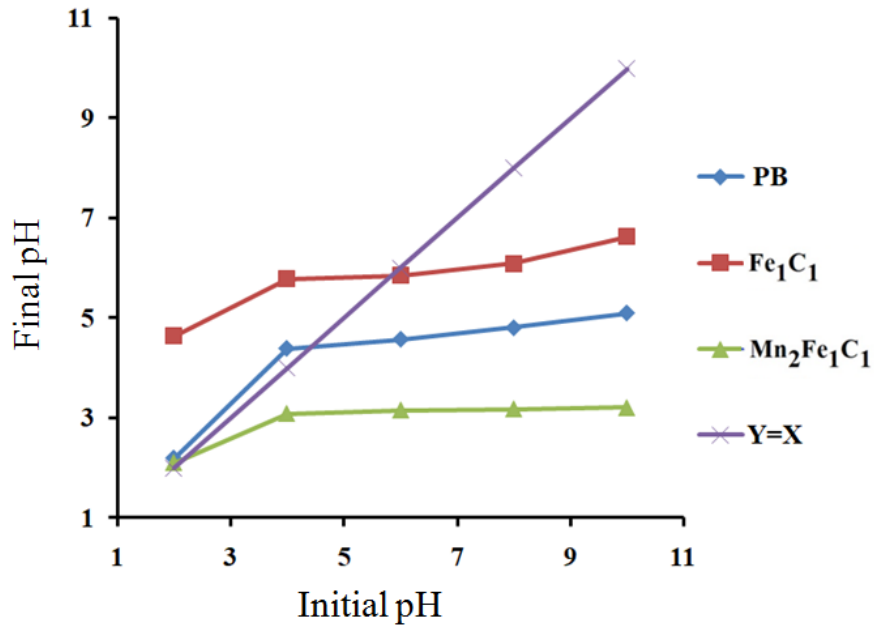


圖4.10 PB、 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的 pH 前後變化

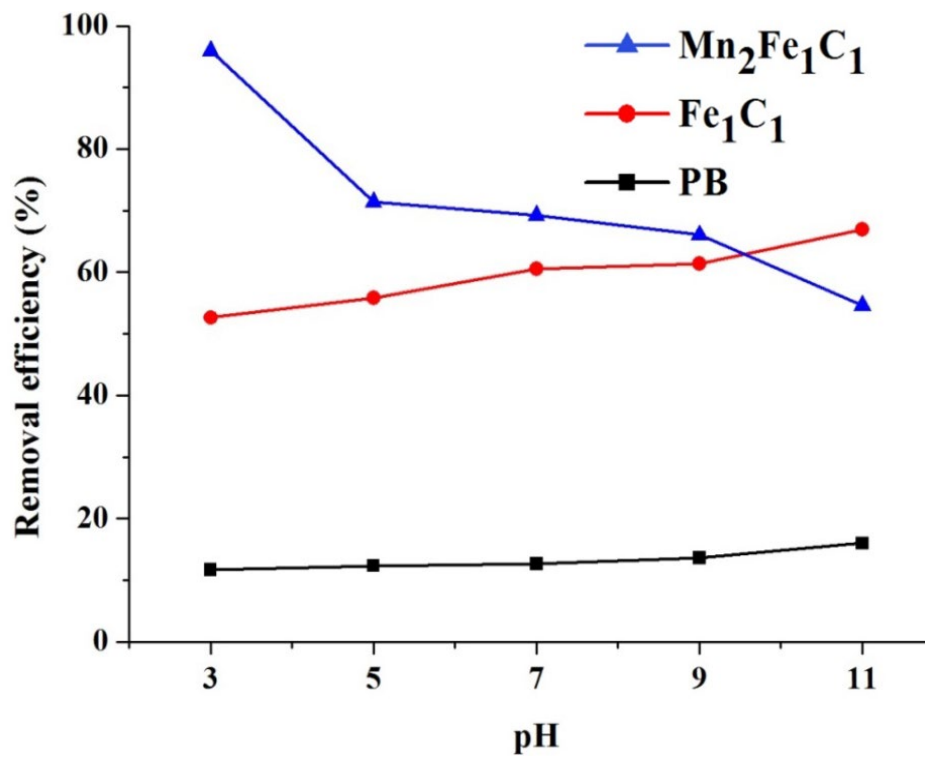


圖4.11 pH 值對 As(III)去除效率的影響

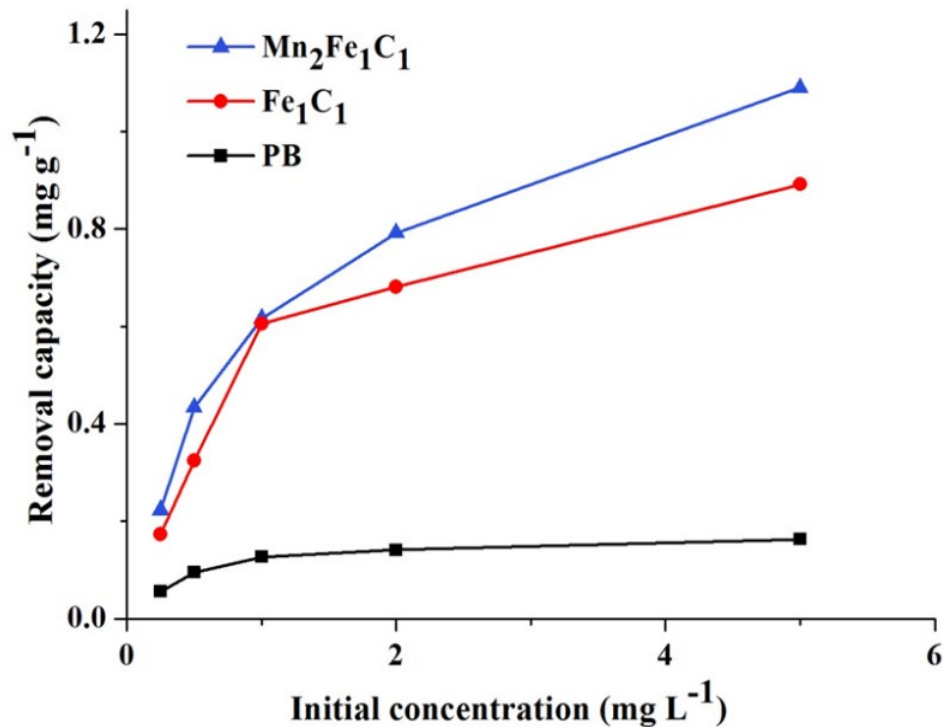


圖4.12 As 初始濃度的影響

4.2.4 劑量的影響

本計畫使用三種材料(如 PB、Fe₁C₁及 Mn₂Fe₁C₁)，在 pH 為3，吸附劑劑量分別為0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和1.2 g L⁻¹及 As 濃度為2 mg L⁻¹的條件下進行吸附24 h。研究結果如圖4.12所示，本研究已經測試 PB，Fe₁C₁ 和 Mn₂Fe₁C₁的六種不同劑量(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0和1.2 g L⁻¹)。在1.2 g L⁻¹的劑量下發現最大去除效率為72%。吸附劑越多，可以吸附的活性位點越多。因此，隨著活性位點的增加，可以去除更多的砷。在劑量為0.2 至1.2 g L⁻¹的情況下，去除效率分別提高了28.5% 至 71.8 %。相反，吸附能力卻反而下降，主要因為吸附劑表面活性功能位點減少，導致吸附能力的下降 (Kazi et al., 2018)。

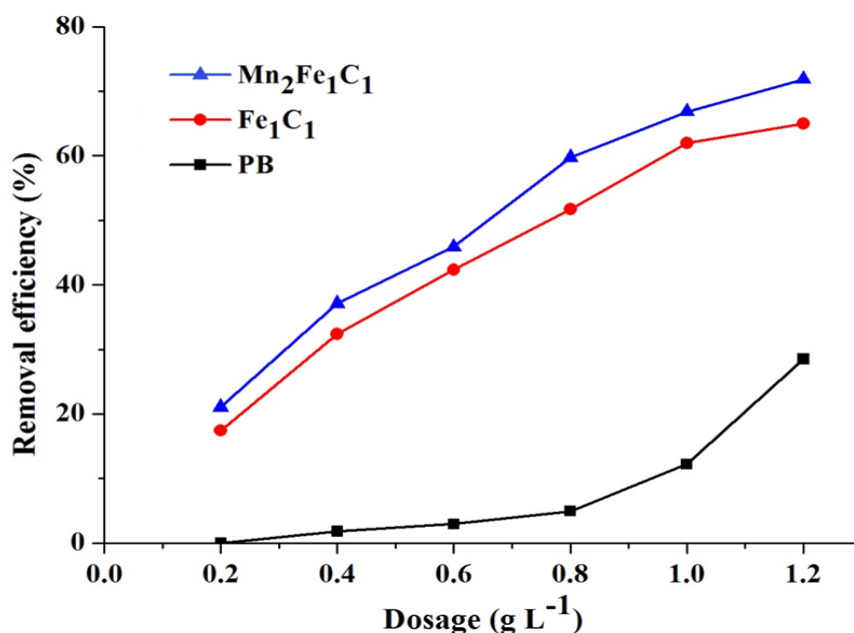


圖4.13 吸附劑用量的影響

4.3 等溫吸附模式分析

等溫吸附模式的分析可用於吸附行為和評估現場應用的可行性，為了得到三種生物碳表面性質和吸附砷的行為，使用等溫吸附模式含 Langmuir、Freundlich 和 Temkin，結果如圖4.13，以擬合本研究中的實驗數據(Foo 和 Hameed, 2010)。

Langmuir 吸附模式假設整個吸附過程是液固相之間的單分子層吸附，而 Freundlich 吸附等溫模式則是一個未考慮吸附飽和的經驗方程，模擬在不平坦表面上發生的多分子層吸附過程。Zeng 等人 (2015) 研究結果得知，Langmuir 模式假設吸附劑上有特定的均質位點。Freundlich 模式假設結合位點不相等且吸附表面不均勻(Xu 等, 2017)。Temkin 方程用於描述非理想吸附體系中單分子層的吸附平衡。

分別在 0.25、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg L⁻¹ 的濃度下進行實驗。研究結果得知本研究較符合 Langmuir 模式，即吸附行為屬於單分子吸附。此外，經由 Langmuir 模式模擬，PB、Fe₁C₁ 和 Mn₂Fe₁C₁ 的最大吸附容量分別為 0.184、1.004 和 0.895 mg g⁻¹。Freundlich 模式的常數 n 值分別為 3.19、2.57 和 3.46，均在 2 到 10 的範圍內(Tang 等人, 2019)，不利於製備的生物碳對 As 的吸附。



根據 Temkin 模式的 B 值，據報導物理吸附過程吸附能力小於 -40 kJ mol^{-1} (Araújo et al., 2018)。本研究 B 值分別為 0.03、0.18 和 0.16 kJ mol^{-1} ，顯示吸附過程包括物理吸附和化學吸附，如表 4.1 所示。

表 4.1 生物碳吸附砷不同等溫吸附模式的參數

Isothermal models	Related parameters	PB	Fe_1C_1	$\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$
Langmuir	$b \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.184	1.004	0.895
	$a \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	2.319	2.728	12.48
	R^2	0.990	0.992	0.980
Freundlich	$K_d \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0.112	0.607	1.299
	n	3.189	2.569	3.455
	R^2	0.874	0.871	0.940
Temkin	$B \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	0.03	0.18	0.16
	$K_T \text{ (J g}^{-1}\text{)}$	39.98	41.86	159.32
	R^2	0.953	0.955	0.975

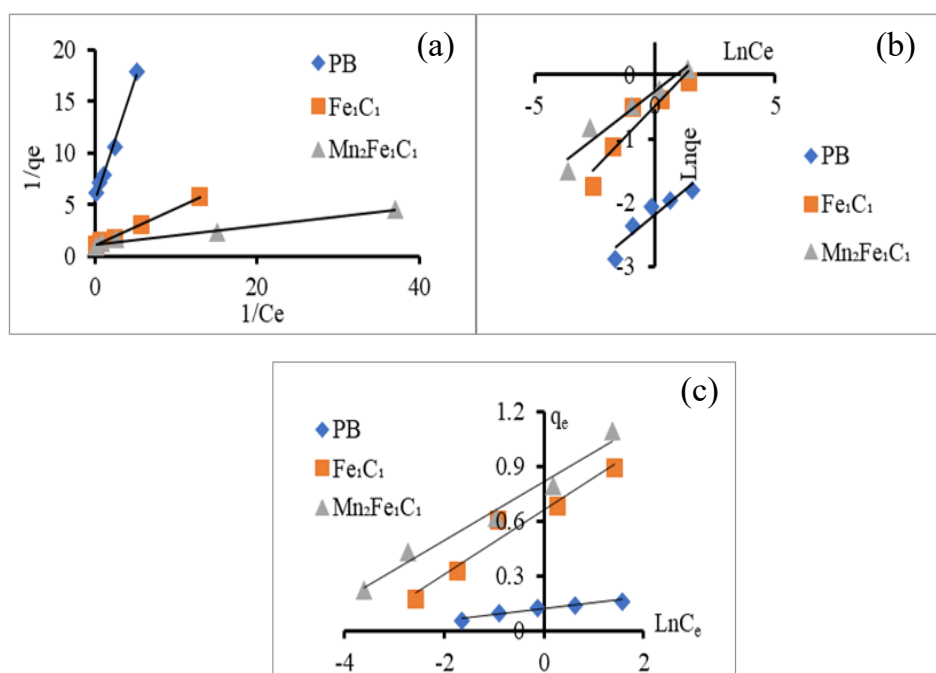


圖 4.14 三種等溫吸附模式分析結果

(a) Langmuir model, (b) Freundlich model, (c) Temkin model

4.4 吸附動力學

吸附劑對廢水中砷的吸附是一個複雜的吸附反應過程。為了探究三種不同類型的生物碳吸附 As 的速率，進行動力學分析以獲得相關常數，



結果如圖4.14。研究中主要模擬擬一級和擬二階動力學以及 K_1 (擬一級速率常數)、 K_2 (擬二級速率常數)、 $q_{\max}$ (最大吸附量)的相關動力學參數和 R^2 (相關係數)，如表4.2 所示。

擬一階動力模式(Pseudo-first-order model)，通常代表物理的吸附反應，多年來已被廣泛應用於固相物質的吸附系統，另擬二階動力吸附模式(Pseudo-second-order model) 常被用於代表化學的吸附反應，主要因為二階反應含兩種反應物共同產生化學反應，形成反應速率與濃度二次方成正比，即擬二階動力吸附模式屬於化學反應模式。綜合相關係數和吸附能力，三種生物碳更符合擬二階。擬二階的 R^2 值分別為 0.981、0.986 和 0.991，擬一階的 R^2 值分別為 0.980、0.919 和 0.938。從表4.3 中還可以看出，改性生物碳對 As 的吸附能力更強，三種生物碳的飽和吸附能力分別為 0.137、0.674 和 0.618 mg g^{-1} 。在 pH 為 7 和溫度為 298 K 時，PB、 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 適合擬二階反應。擬一階吸附能力 0.118、0.500 和 0.477 mg g^{-1} 相比，更接近實際數據 (0.128、0.681 和 0.616 mg g^{-1})。此外，在 pH 7 和 298 K 操作條件下，三種生物碳對 As 的吸附能力依序為 $\text{Fe}_1\text{C}_1 > \text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1 > \text{PB}$ 。

表4.2 不同吸附動力學模式的參數

Adsorption model		PB	Fe_1C_1	$\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$
Pseudo-first-order	k_1 (min^{-1})	0.003	0.002	0.003
	$q_{\max dy}$ (mg g^{-1})	0.118	0.500	0.477
	R^2	0.980	0.919	0.938
Pseudo-second-order	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.056	0.029	0.031
	$q_{\max dy}$ (mg g^{-1})	0.137	0.674	0.618
	R^2	0.981	0.986	0.991

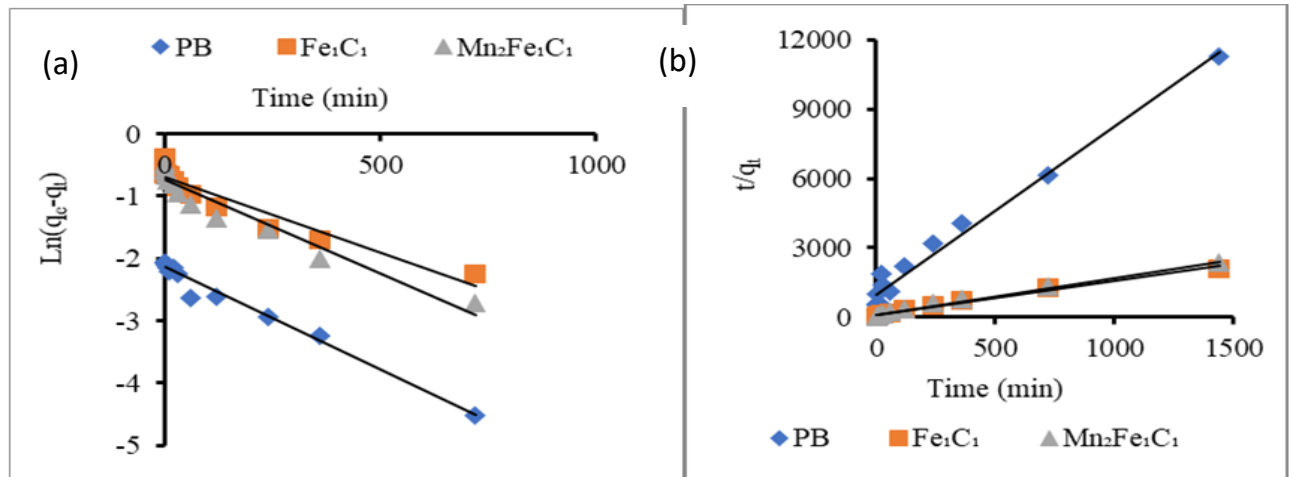


圖4.15 As 在 PB、Fe₁C₁和 Mn₂Fe₁C₁上的動力學吸附曲線

(a) 擬一級動力學模式，(b) 擬二級動力學模式

4.5 模廠之砷吸附方法

本計畫中，模廠初期以原地下水之砷濃度進行測量，再將水抽取至小型實場吸附設備(如圖4.15所示)中，以飲用水水源水質保護區內之地下水達到標準(0.05 mg/g)為目標，而處理前地下水中砷濃度約介於0.50至0.56 mg/g 之間，通過三柱放置生物炭的管後，分別測吸附完每一柱管的砷濃度，將其與原地下水之砷濃度進行比較。每次現地測試時所通水試驗的體積約為 1 m³及通水經過生物炭處理程序所耗費的時間約為0.25 小時，處理效率約為96 %。

現場實際設置如圖4.16所示。

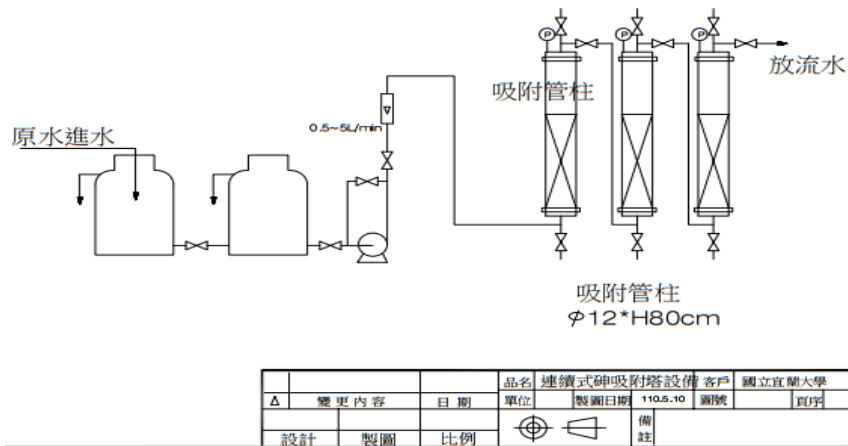


圖4.16 小型模場規模圖



圖4.17 現場設置圖

4.5.1 第一次測試

實場測試使用木屑研製生物碳之三種吸附劑充填量(1000、2000、3000 g L⁻¹)，並進行使用不同吸附管柱對砷處理之比較，並於在室溫(25°C)、通水量為1.0 m³ day⁻¹及停留時間分為1分鐘(一道)、2分鐘(兩道)與3分鐘(三道)條件下，且進行砷之吸附貫穿測試，從圖4.17可知使用一道、



兩道及三道吸附管柱時，可得知含砷之地下水經過一道過濾槽時，濃度從 0.52 mg L^{-1} 降至 0.32 mg L^{-1} ，砷去除率約為39%；經過兩道過濾槽時，濃度從 0.32 mg L^{-1} 降至 0.25 mg L^{-1} ，砷去除率約為52%；最後經過三道過濾槽時，濃度從 0.25 mg L^{-1} 降至 0.12 mg L^{-1} ，砷去除率僅約為77%，已可符合法定飲用水水源水質保護區之外地下水中砷含量標準(0.5 mg L^{-1})。

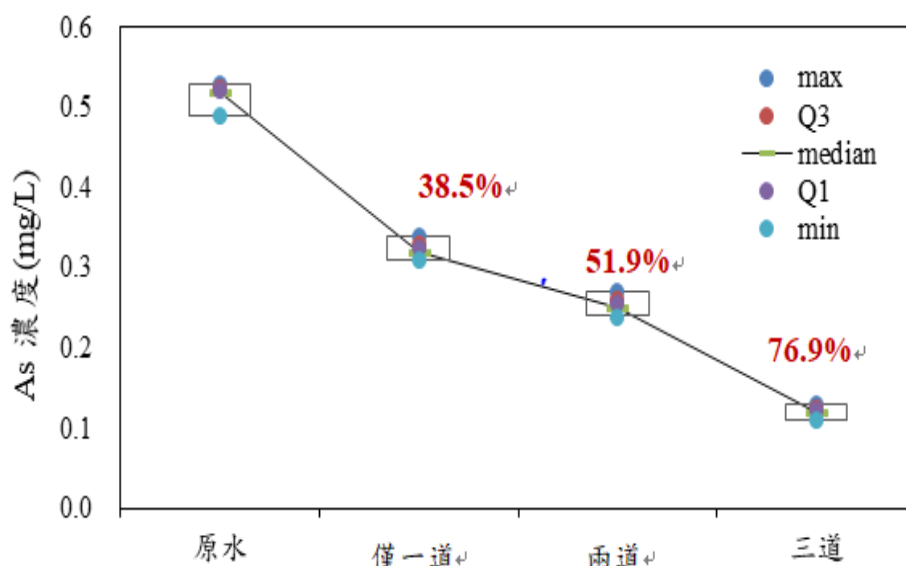


圖4.18 第一年模廠實驗吸附結果(第一次)

4.5.2 第二次測試

為了解甘蔗渣研製生物碳對地下水中之砷吸附效率，乃使用三種吸附劑充填量(1000 、 2000 、 3000 g L^{-1})進行測試，即使用一道(吸附劑充填量為 1000 g L^{-1})、兩道(吸附劑充填量為 2000 g L^{-1})及三道(吸附劑充填量為 3000 g L^{-1})吸附管柱進行比較，並於在室溫(25°C)、通水量為 $1.0 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ 及停留時間分為1分鐘(一道)、2分鐘(兩道)與3分鐘(三道)條件下，並進行砷之吸附貫穿測試，從圖4.18可知使用一道、兩道及三道吸附管柱，由實驗結果可得知含砷之地下水經過一道過濾槽時，濃度從 0.53 mg L^{-1} 降至 0.37 mg L^{-1} ，砷去除率約為30%；經過兩道過濾槽時，濃度從 0.37 mg L^{-1} 降至 0.29 mg L^{-1} ，砷去除率約為45%；最後經過三道過濾槽時，濃度從 0.29 mg L^{-1} 降至 0.10 mg L^{-1} ，砷去除率約為81%，亦符合法定地下水飲用水水源水質保護區之外砷含量標準(0.5 mg L^{-1})，且處理效率略高於使用木屑所研製生物碳對含砷地下水之處理效率。

當進行吸附管柱貫穿測試，如圖4.19可知，三種吸附劑充填量(1000 、 2000 、 3000 g L^{-1})之飽和時間($C/C_0 = 0.9$)分別為2.2、4.7與6.1小時。

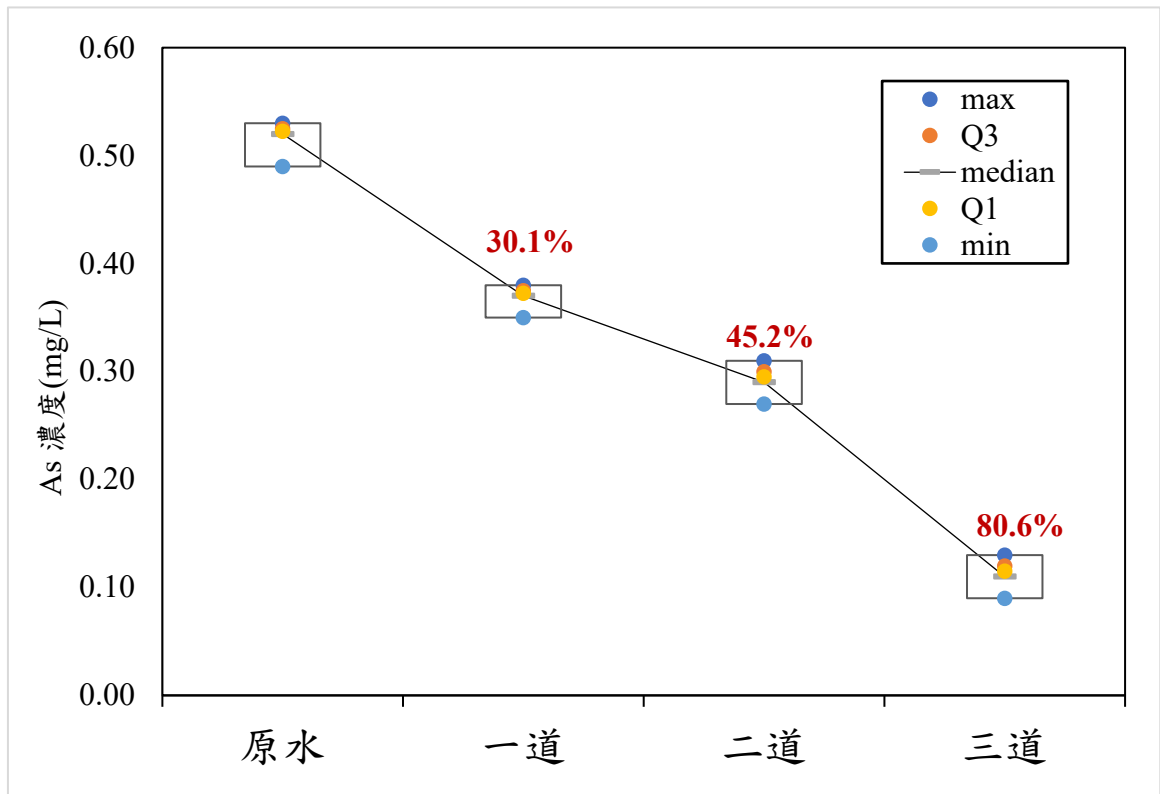


圖4.19 第一年模廠實驗吸附結果(第二次)

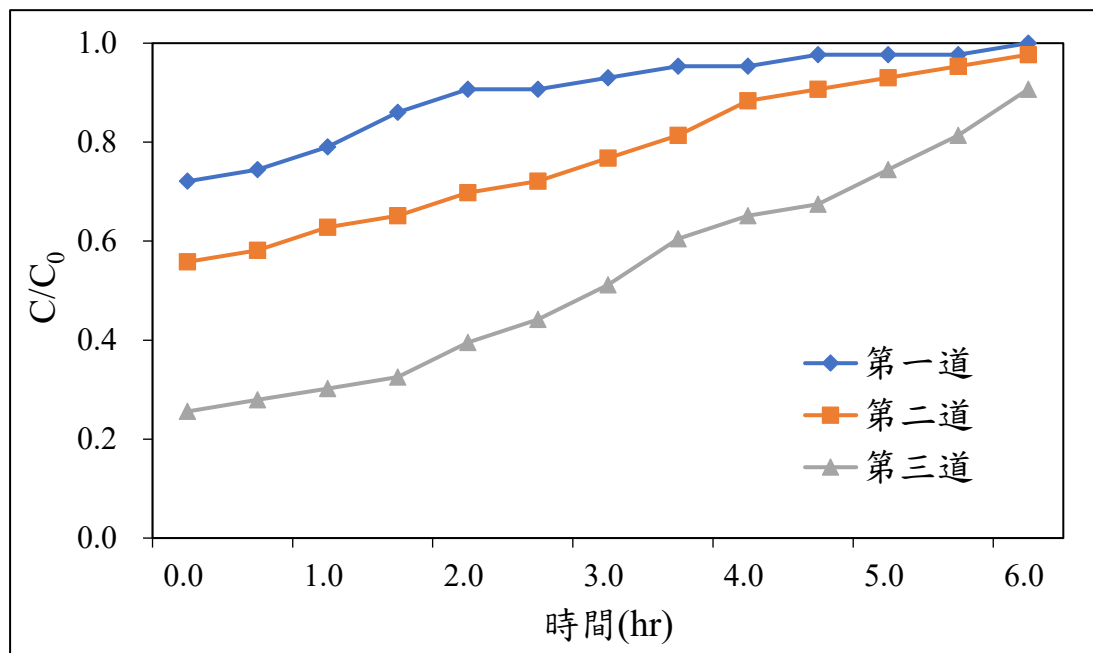


圖4.20 第一年實場管柱貫穿實驗測試結果



4.5.3 第三次測試

第三次實場(第二年模廠實驗第一次)測試為瞭解使用木屑研製生物碳時，增加停留時間對地下水中砷吸附效率之影響，由原本第一年停留時間分為1分鐘(一道)、2分鐘(兩道)與3分鐘(三道)，增加為3分鐘(一道)、5分鐘(兩道)與7分鐘(三道)，並使用三種吸附劑充填量(1000、2000、3000 g L⁻¹)，於在室溫(25°C)與通水量為1.0 m³ day⁻¹，進行砷之吸附效率測試，從圖4.20實驗結果可得知含砷之地下水經過一道過濾槽時，濃度從0.54 mg L⁻¹降至0.33 mg L⁻¹，砷去除率約為37%；經過兩道過濾槽時，濃度從0.33 mg L⁻¹降至0.20 mg L⁻¹，砷去除率約為63%；最後經過三道過濾槽時，濃度從0.20 mg L⁻¹降至0.06 mg L⁻¹，砷去除率約為90%，已符合法定飲用水水源水質保護區之外地下水砷含量標準(0.5 mg L⁻¹)。

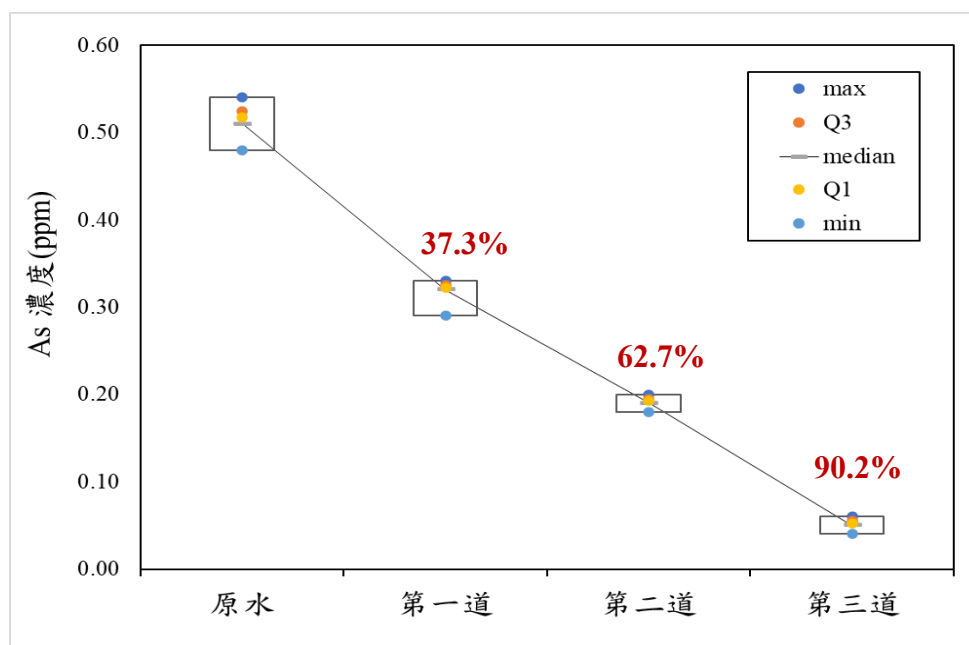


圖4.21 第二年模廠實驗吸附結果(第一次)

4.5.4 第四次測試

第四次實場測試(第二年模廠實驗第二次)測試為瞭解使用甘蔗渣研製生物碳時，增加停留時間對地下水中砷吸附效率之影響，由原本第一年停留時間分為1分鐘(一道)、2分鐘(兩道)與3分鐘(三道)，增加為3分鐘(一



道)、5分鐘(兩道)與7分鐘(三道)，並使用三種吸附劑充填量(1000、2000、3000 g L⁻¹)，於在室溫(25°C)與通水量為1.0 m³ day⁻¹，進行砷之吸附效率測試從圖4.21實驗結果可得知含砷之地下水經過一道過濾槽時，濃度從0.50 mg L⁻¹降至0.26 mg L⁻¹，砷去除率約為48%；經過兩道過濾槽時，濃度從0.26 mg L⁻¹降至0.14 mg L⁻¹，砷去除率約為72%；最後經過三道過濾槽時，濃度從0.14 mg L⁻¹降至0.02 mg L⁻¹，砷去除率約為96%，已符合法定飲用水水源水質保護區之內地下水砷含量標準(0.05 mg L⁻¹)，第二年模場試驗結果顯示第2次測試之吸附去除砷效率較佳，主要原因為增加停留時間對地下水中砷吸附效率之影響，由原本第一年停留時間分為1分鐘(一道)、2分鐘(兩道)與3分鐘(三道)，增加為3分鐘(一道)、5分鐘(兩道)與7分鐘(三道)，並使用三種吸附劑充填量(1000、2000、3000 g/L)，於在室溫(25°C)與通水量為1.0 m³ day⁻¹，透過增加停留時間，使砷增加與材料接觸的機會，乃第二次砷去除效率(約為96%)較第一次砷去除效率(約為81%)高，並可打回地下水層。而本實驗以飲用水水源水質保護區內之地下水達到標準(0.05 mg/g)為目標，處理前地下水中砷濃度約介於0.50至0.56 mg/g之間，處理效率至少92%以上，即須使用三道管柱進行處理才能符合標準。

因現地地下水之濃度砷濃度約為0.50 ~ 0.56 mg L⁻¹，於實驗室含砷廢水(即模擬廢水)濃度則控制0.25 – 2.0 mg L⁻¹之間，以利模擬實場濃度進行砷吸附實驗。當於實場進行吸附管柱貫穿測試，如圖4.22可知，三種吸附劑充填量(1000、2000、3000 g L⁻¹)之飽和時間(C/Co = 0.9)分別為1.9、4.6與5.8小時。四次測試的差異性如表4.3所示，含使用材料、試驗之地下水濃度、通水量、測試時間、去除效率等試驗條件及試驗結果

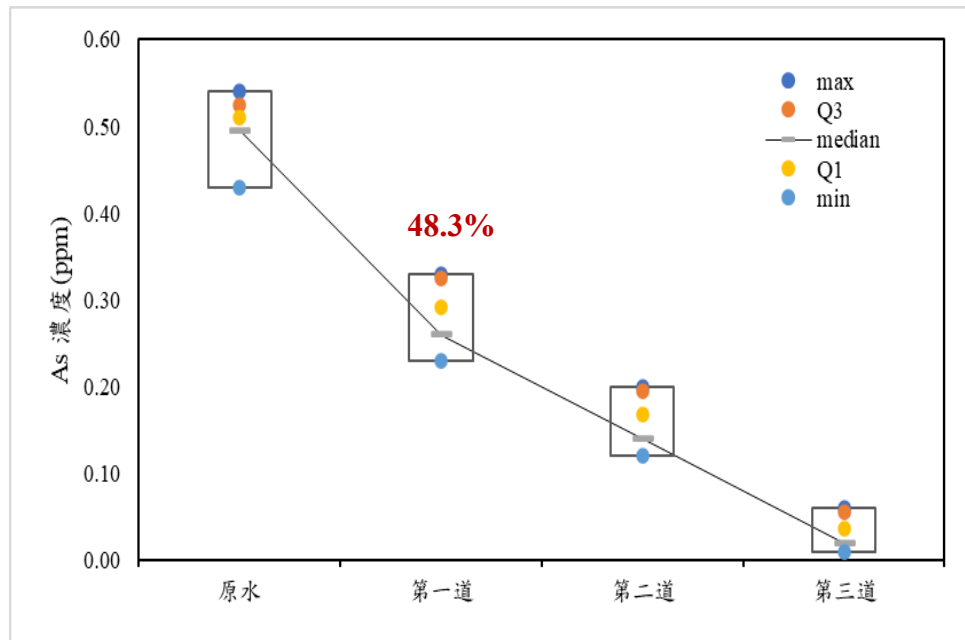


圖4.22 第二年模廠實驗吸附結果(第二次)

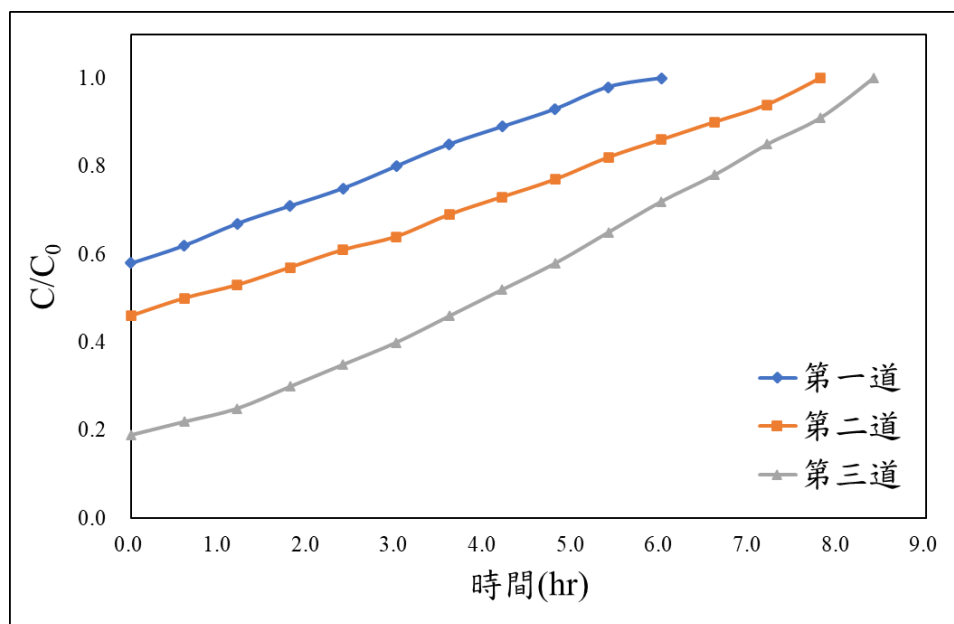


圖4.23 第二年實場管柱貫穿實驗測試結果

表4.3 四次測試的差異性

	研製原材料	地下水 濃度	通水量	測試時間	去除 效率
第一次	木屑	0.52 mg L ⁻¹	1.0 m ³ day ⁻¹	1分鐘(一道)、2分鐘(兩道)與 3分鐘(三道)	77 %
第二次	甘蔗渣	0.53 mg L ⁻¹	1.0 m ³ day ⁻¹	1分鐘(一道)、2分鐘(兩道)與 3分鐘(三道)	81%
第三次	木屑	0.54 mg L ⁻¹	1.0 m ³ day ⁻¹	3分鐘(一道)、5分鐘(兩道)與 7分鐘(三道)	90 %



第四次	甘蔗渣	0.50 mg L ⁻¹	1.0 m ³ day ⁻¹	3分鐘(一道)、5分鐘(兩道)與 7分鐘(三道)	96 %
-----	-----	----------------------------	---	-----------------------------	------

4.6 吸附機制

根據材料性質分析和吸附性能分析結果，可以建置反應模型，如圖4.23所示。生物碳吸附砷的反應包括物理反應和化學反應。生物碳可以通過生物碳中的官能團-OH 與砷本身形成氫鍵與砷結合。此外，當生物碳表面充滿正電荷時，它們可以通過電子力相互作用，加強對帶負電亞砷酸鹽與砷酸鹽進行中和作用。錳的化合物可以與亞砷酸鹽氧化成砷酸鹽。相比之下，砷酸鹽更容易去除。最後，鐵離子就像連接生物碳和砷的橋樑，從而形成新的複雜化合物。因吸附反應較適合擬二階反應，屬於化學反應。透過 pH 對吸附性能影響分析，得知所研製材料具有靜電效應。透過 Fe 與 Mn 改性對吸附性能影響分析，由 DDT 模擬結果得知，本研究研製之材料吸附後，與砷離子產生化合物。

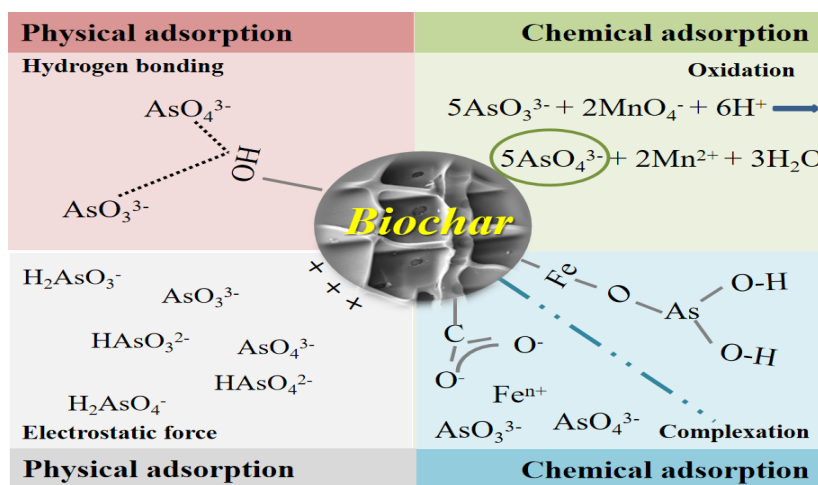


圖4.24 反應機理分析示意圖

4.7 DFT 模擬結果

當使用單層活性碳結構的來模擬生物碳表面模型，如圖4.24(a)所示。經過使用鐵離子進行改質後的生物碳表面有存在 Fe-O 官能團，經過 DFT 模式演算後得知 Fe-C 的鍵長為 $2.03\text{\AA}$ 與吸附能為 $-467.4\text{ KJ mol}^{-1}$ ，如圖4.24(b)所示。同樣的，使用錳離子進行改質後的生物碳表面有存在 Mn-O



官能團，經過 DFT 模式演算後得知 Mn-C 的鍵長為 $2.03\text{\AA}$ 與吸附能為 $-467.4\text{ KJ mol}^{-1}$ ，如圖4.24(c)所示。

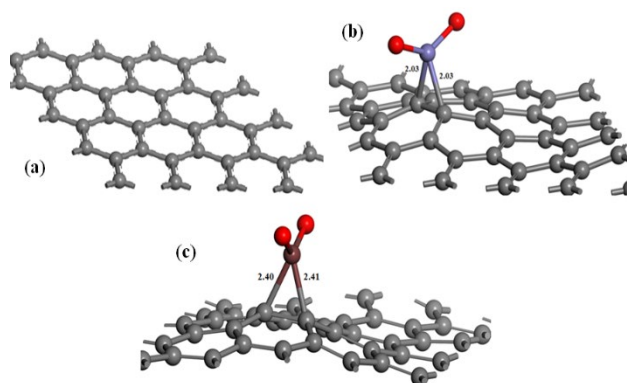


圖4.25 DFT 模型模擬(a) PB，(b) $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 和(c) Fe_1C_1 的結構

為了瞭解砷被吸附在生物碳表面上的機制，本研究亦使用 DFT 模式模擬砷吸附後的狀態，結果如圖4.25所示。從 DFT 模式模擬結果得知此反應系統有存在物理吸附與化學吸附。物理吸附是由 PB 表面上存在正電荷與砷離子本身帶負電荷所產生的靜電作用，如圖4.25 (a)得知砷被吸附到 PB 上的吸附能為 -27.3 KJ mol^{-1} 。此外，經過改質後的 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 材料如圖4.25(b)和圖4.25(c)所示，被視為化學吸附狀態，具有較短鍵距與強吸附能。 Fe_1C_1 的鍵距與吸附能分別為 $1.42\text{ \AA}$ 和 $-246.3\text{ KJ mol}^{-1}$ ， $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 的鍵距與吸附能分別為 $1.34\text{ \AA}$ 和 $-362.4\text{ KJ mol}^{-1}$ 。

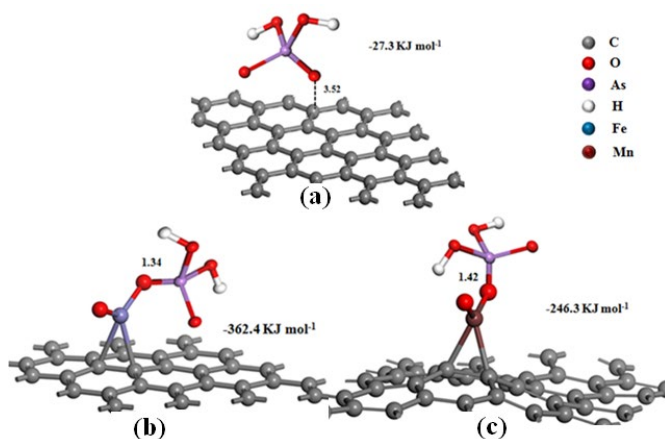


圖4.26 As(V)被吸附在各種材料

(a) PB，(b) $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 和(c) Fe_1C_1 上的表面結構的DFT模擬結果



4.8 電化學分析結果

當使用電化學方法研究鐵離子對 PB 生物碳的相互作用氧化/還原機制的差異。CV 用於研究表面改性的影響，由於表面存在金屬空位缺陷，它可以提供有關材料表面狀態的有用信息。圖4.26顯示 PB、 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 在 0.01 Vs^{-1} 掃描速率下在 6 M KOH 溶液中的特徵 CV 曲線。CV 曲線的有界區域表示陽極(氧化)和陰極(還原)。在 CV 結果中沒有看到 PB 和 Fe_1C_1 材料的氧化還原峰。對於 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 材料，在 -0.12 V 處觀察到一個陽極峰，這是由於在陽極區域內 $-\text{FeO}$ 及 $-\text{MnO}$ 氧化為 $-\text{FeOOH}$ 和 $-\text{MnOOH}$ 。此外，在 -0.22 V 處僅觀察到一個陰極峰，這是由於在陰極區域內 $-\text{FeOOH}$ 和 $-\text{MnOOH}$ 還原為 $-\text{FeO}$ 及 $-\text{MnO}$ 。這表明 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 材料具有更大的活性點和更好的氧化還原反應。

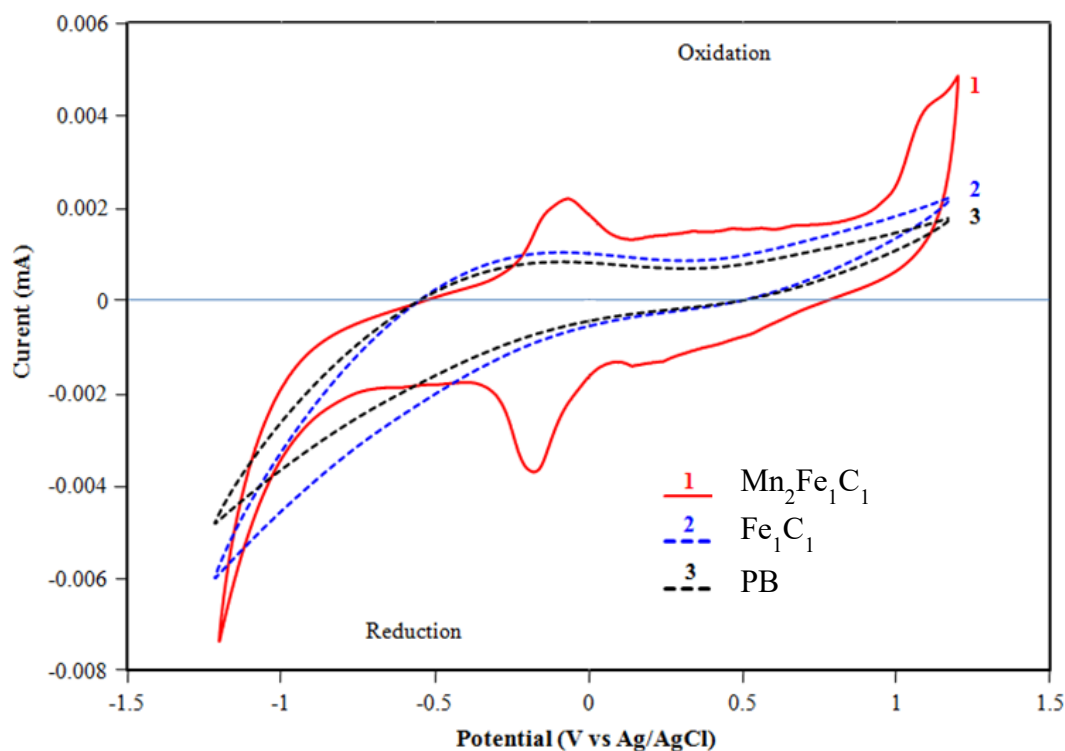


圖4.27 生物碳電極的循環伏安圖

圖4.27顯示了生物碳在不同電位下的 LSV 曲線。與 PB 和 Fe_1C_1 相比， Fe_1C_1 材料的電流有所提高。 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ (0.0027 mA) 比 Fe_1C_1 (0.00007 mA) 和 PB (0.0006 mA) 的電流大很多。此外， $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 界面顯示出電流-電壓特性的顯著變化。這證明， $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 材料的電子轉移率比其他材料強，有利於污染物的吸附。

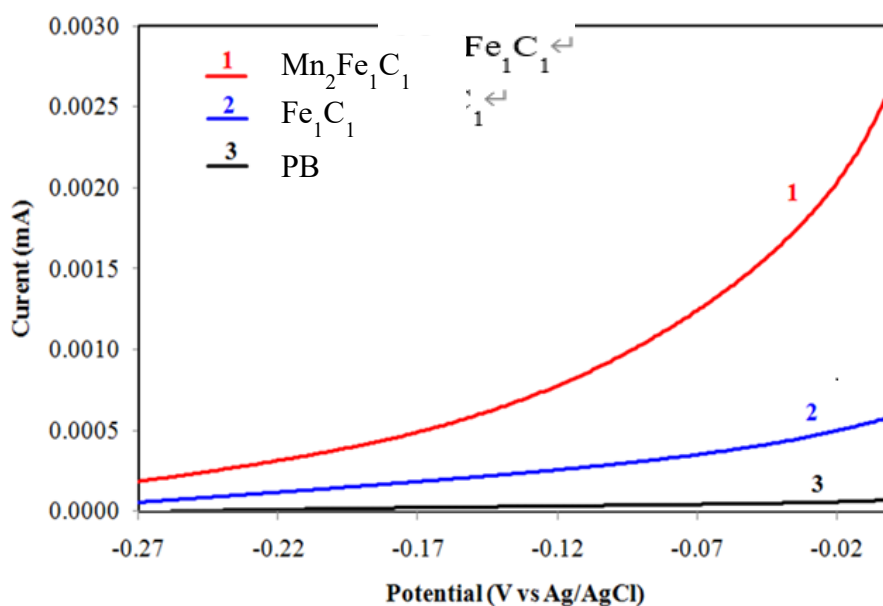


圖4.28 不同電位下的線性掃描伏安曲線

4.9 抗菌劑抑菌效果之影響測試結果

(1) 抑菌實驗

當利用分光光度計(UV-vis)檢測含砷產品(含砷抗菌液)抗菌前後之吸光值，經由吸光值的變化觀察微生物生長曲線情形，以通過生長曲線之變化計算最大生長速率與最大生長量，同時計算不同含量抗菌劑對微生物抑制率。實驗結果如圖4.28及表4.4所示，當稀釋100倍的時候，最大生長速率、最大生長量和抑制率分別為 0.0006 h^{-1} 、0.612與89.3%；當稀釋400倍，最大生長速率、最大生長量與抑制率分別為 0.0009 h^{-1} 、0.888和83.9%；未稀釋之含砷抗菌液抑菌效果(達100 %)較稀釋與100倍及400倍效果佳，本研究測試結果得知使用未稀釋含砷抗菌液較稀釋400倍含砷抗菌液之抗菌效果佳。生物碳吸附砷後製作含砷產物製備成抗菌劑產品，評估結果之可行性佳，建議產品型式為粉體抗菌劑。

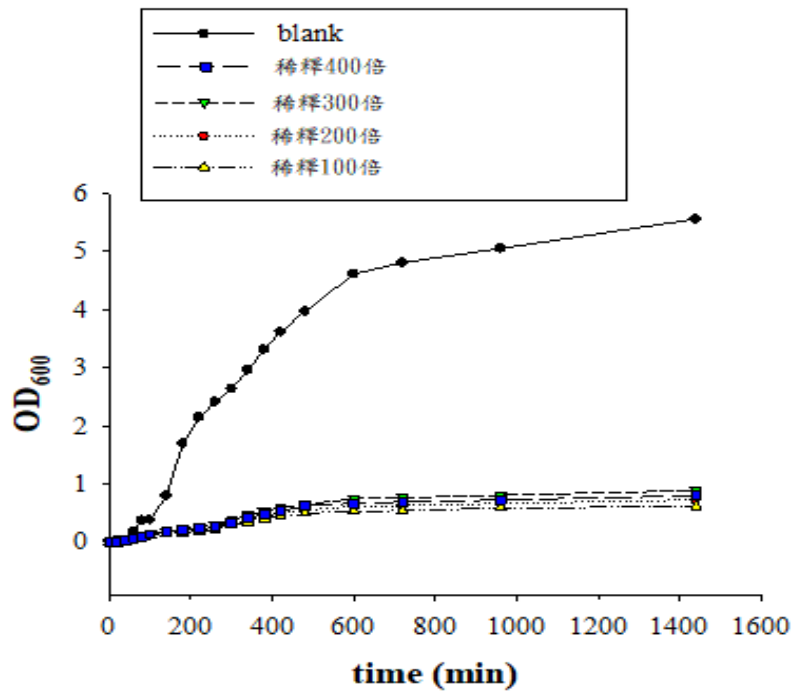


圖4.29 不同含量對抗菌效果之影響

表4.4 不同稀釋倍數對最大生長速率與生長量及抑制率之影響

含砷抗菌液稀釋倍數	最大生長速率(h^{-1})	最大生長量	抑制率(%)
未稀釋	0.0002	0.213	100
稀釋100倍	0.0006	0.612	89.3
稀釋200倍	0.0007	0.730	87.5
稀釋300倍	0.0008	0.799	85.7
稀釋400倍	0.0009	0.888	83.9

(2) 抑菌圈實驗法

為了解生物碳吸附砷後所製作含砷產物，可製備成抗菌劑產品，為評估抗菌劑產品穩定性與抗菌效果，本研究乃進行抑菌圈實驗法，並利用待測藥物在瓊脂平板中擴散使其周圍的細菌生長受到抑制而形成透明圈，即抑菌圈，根據抑菌圈大小判定待測藥物抑菌效價。圖4.29中左邊為放置24 hr 後之純水(Control, ct)、市售氨苄青黴素(Ampicillin, Amp)、S₁為



含低濃度砷產物(綠色抗菌劑)及 S_2 為含高濃度砷產物(藍色抗菌劑)對金黃色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, SA)的抗菌圈大小，右邊則為 ct、Amp、 S_1 及 S_2 放置 24 hr 後之對大腸桿菌(*E. coli*)的抗菌圈大小，可看出 ct 對 SA 及 *E. coli* 無抗菌效果，表 4.4 為實際測量之抑菌圈大小，可得知 S_1 及 S_2 對 *E. coli* 之抑菌圈分別為 4.4 公分及 2.8 公分， S_1 為市售 Amp 的 1.4 倍， S_1 及 S_2 對 SA 之抑菌圈分別為 2.5 公分及 2.7 公分，抗菌效果皆大於市售 Amp，因此可得知砷產物製備出的抗菌劑產品具有抗菌效果。



圖 4.30 放置 24 小時後之抑菌圈實驗結果圖

4.10 不同離子對吸附砷之影響

為瞭解本實驗所製備之生物碳材對砷離子的重金屬競爭吸附影響，藉合成地下水，目標污染物含鉻、鎘、鐵與錳離子對吸附砷之影響，因土壤及地下水管制標準中，砷、鎘、鉻、鐵與錳離子濃度分別為 0.5、0.05、0.5、1.5 與 0.25 ppm，因此將各種金屬離子初始濃度設定為管制標準值，且生物碳材吸附劑量為 1.6 g L^{-1} ，實驗溫度為 25°C ，反應時間為 120 分鐘，並進行各種金屬離子競爭吸附實驗。實驗結果如圖 4.30 所示，各種金屬離子(砷、鎘、鉻、鐵與錳離子)之去除效率分別為 82、80、85、92 與 76 %，由實驗結果得知，較無其他各種金屬離子時砷離子之去除效率為 90%，略降一些，即對砷離子之吸附效率影響不大。其中鐵與錳離子去除效率較高，因鐵與鉻離子活性較大，易與材料產生反應，使吸附效率提升。根據紀雄輝等人 2007 年研究顯示，鐵與鎘離子的競爭吸附作用，導致共沉澱作用加強，使得鎘離子的吸附效率提升。

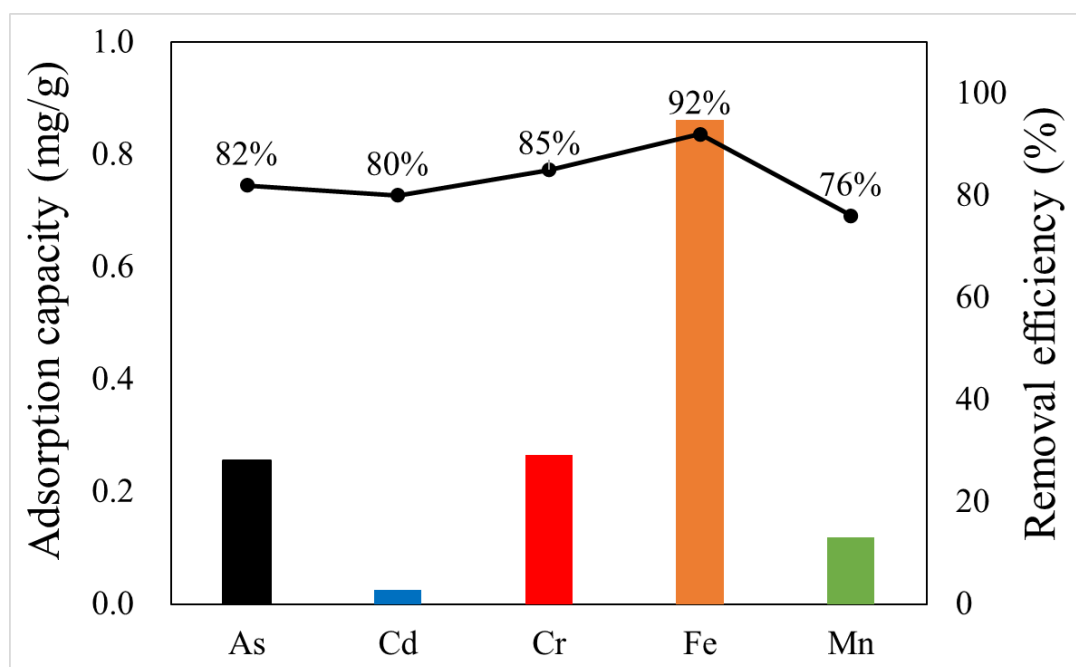


圖4.31 不同重金屬離子之競爭吸附影響

4.11 風險分析

為了解富含砷污染的水對人類的健康風險評估，因此計算砷離子之平均日劑量、危害商數和癌症風險因子評估。本研究實際至嘉義縣農地量測地下水砷濃度，現場量測結果砷濃度為0.53 ppm，計算暴露對人類健康的風險，結果如圖4.31~4.33及表4.5所示，ADD 的值為 $0.0126 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ，HQ 的值為42.11，CRF 的值為0.0189，As 的 HQ 值大於1，表明可能對人體健康產生非致癌作用，CRF 值超過 10^{-4} ，被認為是危險的並且具有顯著的癌症風險；然而，使用生物碳複合材料吸附水中砷離子後，當吸附效率為98%時，ADD 的值為 $0.0003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ，HQ 的值為0.84，CRF 的值為0.0004，結果表明，HQ 在安全限度“1”以內，因此，不會造成非致癌性健康影響的風險，CRF 值致癌風險為0.0004，大幅降低砷對人體之致癌風險。

實驗結果與 Sakhiya 等人(2023)研究結果類似，該團隊利用稻草研製生物碳並用以去除砷及錳離子，在使用不同生物碳劑量吸附後，水中的風險評估值降低，隨著生物碳用量從0.05克增加到0.1克，As 和 Mn 的 ADD、HQ 和 CRF 值降低。當生物碳劑量為0.1 g 時，在降低風險方面最為有效(ADD：As 為 $0.00071 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ，Mn 為 $0.0065 \text{ mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ；HQ：As 為 2.38，Mn 為 0.46；CRF：As 為 0.00107)。本研究結果與



Sakhiya 等人(2023)研究結果得知，使用生物碳去除水中砷離子，可降低非致癌性健康影響及致癌風險。

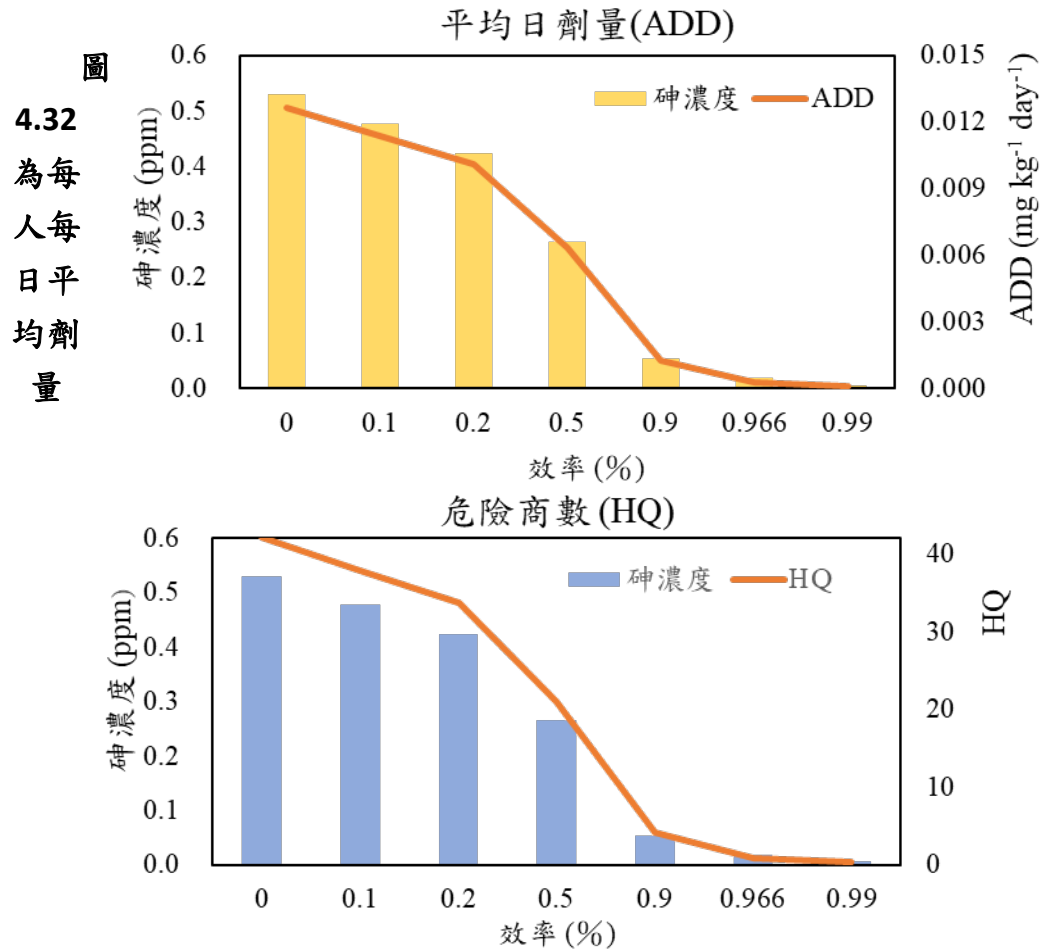


圖4.33 砷之危險商數

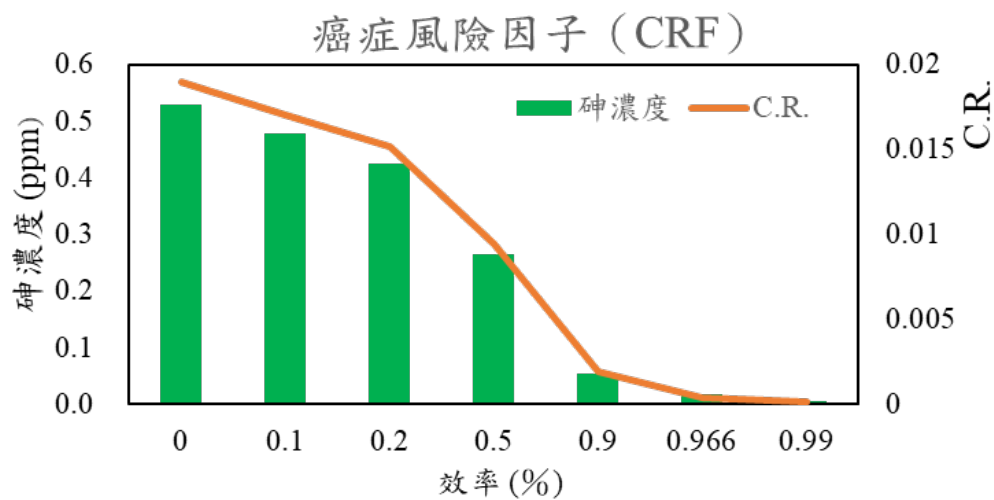


圖4.34 砷之癌症風險因子



表4.5 人類健康風險評估指數

效率(%)	砷濃度 (ppm)	ADD ($\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$)	HQ	CRF
文獻*	0.19	0.0046	15.26	0.0069
0	0.53	0.0126	42.11	0.0189
10	0.48	0.0114	37.9	0.0171
20	0.42	0.0101	33.69	0.0152
50	0.27	0.0063	21.06	0.0095
90	0.05	0.0013	4.21	0.0019
96.6	0.02	0.0003	0.84	0.0004
99	0.01	0.0001	0.42	0.0002

4.12 實驗再現性

材料的循環利用次數是一個非常重要的經濟指標，能夠提升材料的實際應用性。本研究為探討 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 吸附劑的循環利用次數，對 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 吸附劑進行砷離子吸附與脫附實驗。本實驗採用 0.5 mol L^{-1} 的氫氧化鈉溶液對吸附砷離子後的 $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 材料進行脫附與活化並利用 TCLP 毒性測試，再利用 ICP 進行萃取液毒性，並瞭解 As 是否已完全脫附，實驗結果如圖4.34所示，可以看出當脫附次數增多時， $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 吸附劑對於砷離子的吸附去除率呈緩慢降低趨勢，在第六次吸附循環之後，砷離子的去除率為85.1%，相較於第一次脫附降低了14.1%，仍具有較好的砷離子去除效果。在整個循環利用的過程中， $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 吸附劑材料在回收過程中會有部分損耗，以及在脫附過程中 NaOH 溶液會對材料表面官能團造成弱化作用，最終導致循環利用次數越多，砷離子的去除率越低。因此， $\text{Mn}_2\text{Fe}_1\text{C}_1$ 吸附劑具有多次重複利用性。

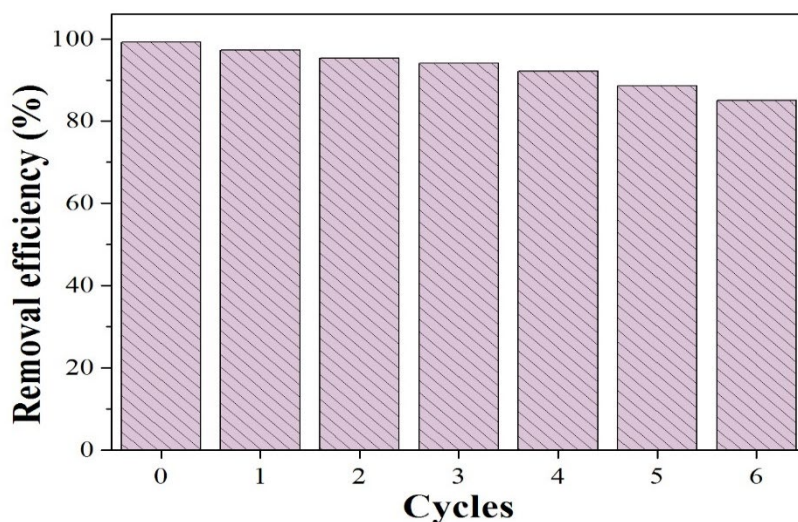




圖4.35 再現性對 $Mn_2Fe_1C_1$ 吸附砷離子的影響

4.13 製備材料之經濟效益計算

本計畫以每批原料300 kg 為計算範例，並計算產出生物碳成本。廢木屑、廢棄甘蔗渣與廢棄稻稈購買費用分別為6.0、1.0與2.4元/公斤(宜蘭農會體系)，即木屑購買單價最高(6元/公斤)，而甘蔗渣購買單價最低(1元/公斤)，台灣農業產生的廢棄物每年約為462萬公噸，故較無時間限制。從圖4.35可知300 kg 廢木屑、廢棄甘蔗渣與廢棄稻稈購買價格分別為 1800、300、720元。首先列出研製之生物碳材料所使用設備所需功率，如下表4.6 所示，以利計算電費。另計算研製之生物碳材料所使用之藥品、氣體、水、電與人事成本，如表4.7及4.8所示。將所計算各項成本加總後除以300 kg，即可獲得生物碳於夏月與非夏月時製備所需之成本，如表4.9所示。因此以每批原料300 kg 為計算範例，夏月時以廢木屑所研製生物碳製作成本約為4,133元，以廢棄甘蔗渣所研製生物碳製作成本約為2,633元，以廢棄稻稈所研製生物碳製作成本約為3,053元，三種生物碳每公斤製作成本分別為13.8、8.8與10.2元。非夏月時以廢木屑所研製生物碳製作成本約為4,033元，以廢棄甘蔗渣所研製生物碳製作成本約為2,533元，以廢棄稻稈所研製生物碳製作成本約為2,953元，三種生物碳每公斤製作成本分別為13.4、8.4與9.8元。

為瞭解不同生物碳材原料之成本差異，對木屑、甘蔗渣及稻稈進行比較，比較其購買單價、產生率及售價，將木屑、甘蔗渣及稻稈煅燒550°C，停留2小時，再測其煅燒完後之重量，並計算出產生率，從圖4.36可知廢棄木屑研製生物碳產生率最高(約為37%)，其次以稻稈研製生物碳產生率居中(33%)，而甘蔗渣產生率最低(32%)，可能是因為木屑的熱穩定性最高，實驗結果與 Yining 等人(2019)研究結果類似。計算其最終售價(產量*售價)，與全球平均生物碳的價格6.0元/公斤進行比較，以300公斤廢木屑所研製生物碳售價約為666元，以廢棄甘蔗渣所研製生物碳售價約為576元，以廢棄稻稈所研製生物碳售價約為594元。因模廠實驗每批使用10公斤生物碳，對1噸/日含砷0.5 mg/L 廢水，有效處理時間可達一日(24小時)，即1噸廢水需要10公斤生物碳，成本需134元，另廢棄處理費用每公斤38元，即每噸廢水處理成本約為172元。此費用低於邱誌忠(2003)採用活性碳之串聯吸附塔作為低濃度含砷廢水的處理，每噸廢水之處理費用約為285元。



表4.6 研製生物碳材料之設備與其功率

設備名稱	功率(W)
攪拌機	2,238
烘箱設備	1,650
鍛燒爐	8,000
過篩設備	1,492
研磨機	2,238

表4.7 研製生物碳材料所需藥品與耗材費用

化學藥品費				
名稱	單價(元/kg or L)		費用(元)	
FeCl ₃	200		900	
HCl	0.02		6	
氣體使用費				
名稱	單價(元/L)	每次用量(L)	費用(元)	
N ₂	15	5.4	81	
水費				
每次用水量(度)			費用(元)	
4.98			49.8	
電費				
設備名稱	用電量(小時)	總電量(度)	電費(元)(夏月)	電費(元)(非夏月)
攪拌機	6	13	34	28
烘箱設備	24	15	38	32
鍛燒爐	5	40	105	86
過篩設備	6	9	23	19
研磨機	6	13	34	28

表4.8 研製生物碳材料之人力成本

人力費用		
工資(元/天)	操作費(元/kg)	費用(元)
1,818	2	681.8
原料費用		
原料	單價(元/kg)	費用(元)
木屑	6 元/kg	1800
甘蔗渣	1 元/kg	300
稻稈	2.4 元/ kg	720
廢棄處理費用		
木屑	38 元/kg	11400



甘蔗渣	38 元/kg	11400
稻稈	38 元/ kg	11400

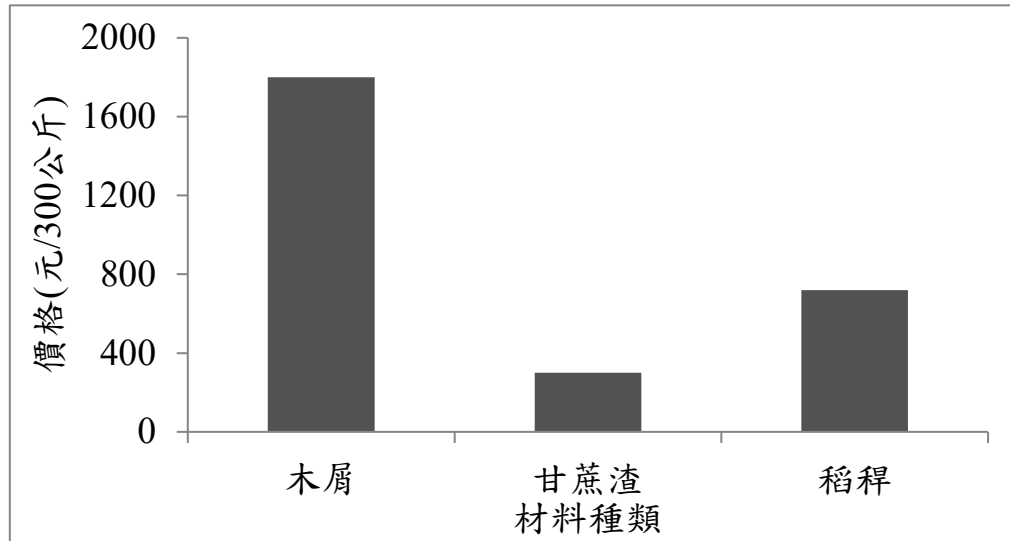


圖4.36 三種生物碳材料之購買價格(300 公斤)

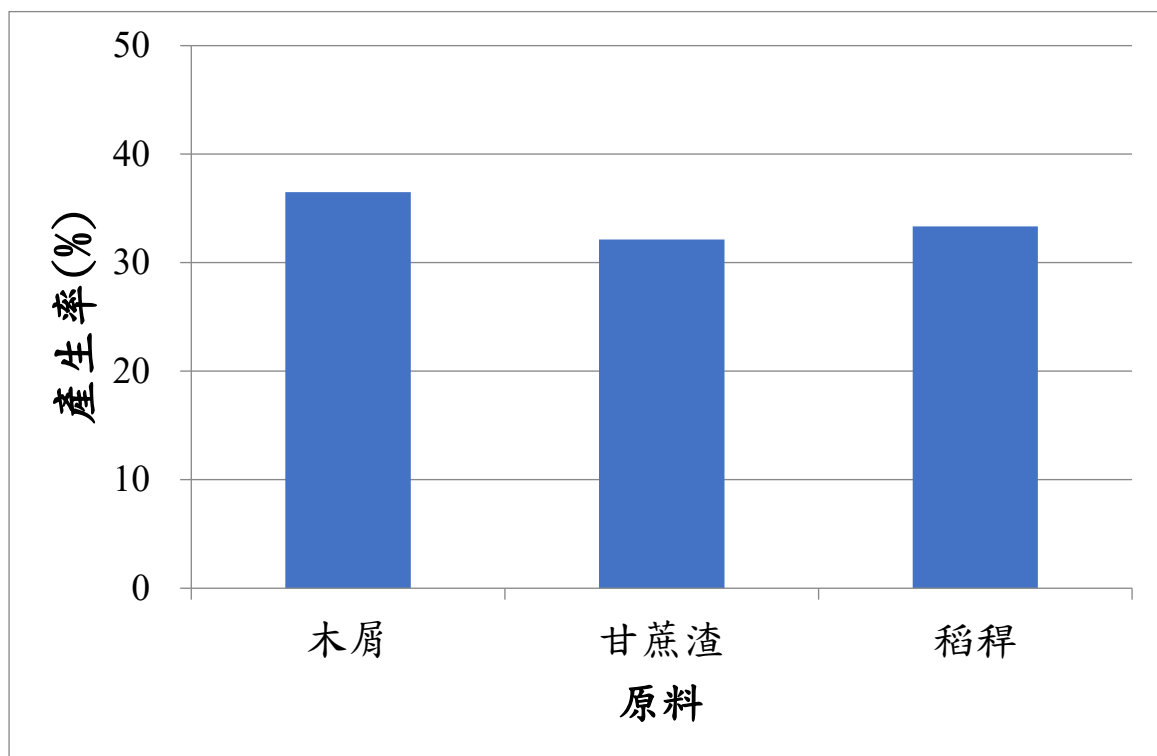


圖4.37 三種生物碳材料之產生率

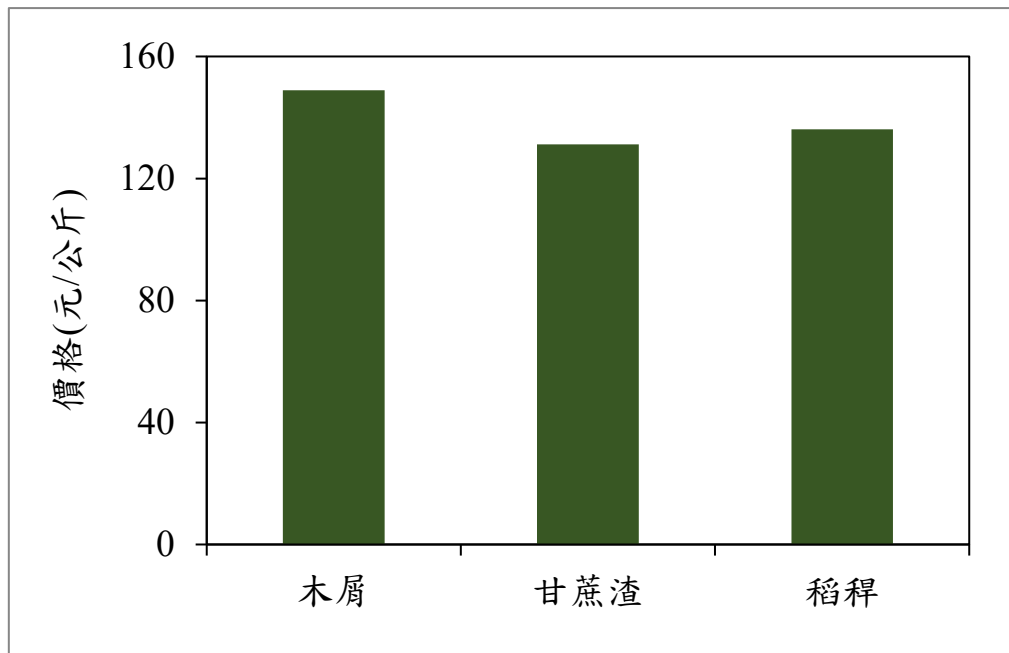


圖4.38 三種生物碳材料之售價



表4.9 夏月與非夏月研製生物碳之成本(廢棄甘蔗渣為例)

總金額(元)	每公斤費用(元)
夏月 59,337	236
非夏月 59,238	235

4.14 專利申請結果

已經完成專利申請提交，並由臺中市冠中國際專利商標事務所送審，案件名稱為磁性生物碳複合材料的製法與用途，專利申請號為111140159，如圖4.38所示，另技轉申請文件如圖4.39所示。

校內編號: _____

CONFIDENTIAL

國立宜蘭大學研究成果專利申請書

一、專利類別 ☐ 發明 ☒ 新型 ☐ 設計

二、申請國家 ☐ 中華民國 ☐ 其他 _____

三、新型名稱
 中文: 磁性生質碳製備方法與廢水中砷去除之應用
 英文: Development of magnetic biochar and arsenic removal in waste water

四、技術領域
☐ 資訊與通訊 ☐ 電子與光電 ☐ 材料化工與奈米
☐ 生技與醫藥 ☐ 機械與系統 ☒ 綠源與環境
☐ 生活應用 ☐ 農業相關

SDGs 關聯目標
☐ 1.消除貧窮; ☐ 2.零飢餓; ☐ 3.良好健康與福祉; ☐ 4.優質教育; ☐ 5.性別平等; ☒ 6.乾淨用水及衛生; ☐ 7.可負擔及乾淨能源; ☐ 8.合宜工作與經濟成長; ☐ 9.產業、創新和基礎設施; ☐ 10.減少不平等; ☐ 11.永續城市及社區; ☐ 12.負責任的消費及生產; ☐ 13.氣候行動; ☐ 14.水下生物; ☐ 15.陸地生物; ☐ 16.和平、正義與強大機構; ☐ 17.全球夥伴關係

MAIL ADDRESS:
P.O.Box 1750,
Taichung, Taiwan,
Republic of China

Your Ref. 002369
Our Ref. 2022102
In Reply Please Quote

致: 國立宜
申請類
申請案
案件名
本所案
申請日
申請

說明:
一、本
任
二、
Pe
三、按
相
明
四、本
利
五、附

圖4.39 專利申請文件



FW: 【開會通知】國立宜蘭大學111學年度第3次專技會議 - 3/28舉行 2 Yahoo奇摩/收件匣 ★

ctchang@niu.edu.tw
收件者：'鄭羽辰', '林安邦', '詩茵 高'

2月20日 週一 於 下午12:30 ★

Dear all:

Please check the message. Thanks.

CT

From: 產學推廣組 昭宇 <cylai@niu.edu.tw>
Sent: Monday, February 20, 2023 10:47 AM
To: 張章堂老師 <ctchang@niu.edu.tw>
Subject: 【開會通知】國立宜蘭大學111學年度第3次專技會議 - 3/28舉行

張老師 您好：

您所提送申請之專利及技轉文件已齊備，研發處已辦理收件。目前業者端尚未遞送意願表申請表。

本處訂於3月28日（二）中午召開專技審查會議，地點為行政五樓第一會議室，(您的提案簡報時間為12:25)

請老師於專技審查會議當天準備5-8分鐘提案技術簡報(含專利/技轉提案)，並請依附件簡報內容及格式製作簡報資料，並於會議前3日MAIL至 cylai@niu.edu.tw 信箱，我們將協助會議當天簡報資料撥放。

當日敬備便當，茹素人員，敬請提前告知。

提案 序號	類別	提案人	時間
二	技術移轉 *改性生物炭複合材料的 製法與用途	機械系 張章堂老師 業者： 富立業工程顧問股份有 限公司	12:25
三	專利申請 *順向與隨機型態尼龍六奈 米纖維之製作方法與應用	環境工程學系 張章堂老師	12:35
四	專利申請 *利用廢棄稻稈製備磁性生 質碳材混合二維過渡金屬 Mxene處理廢水中砷離子 之研究	環境工程學系 張章堂老師	12:45



 國立宜蘭大學 National Ilan University NIU		推廣編號: _____
RT-1		
國立宜蘭大學研究成果技術移轉申請表		
技 術 名 稱	磁性生質碳製備方法與廢水中砷去除之應用	
技 術 領 域	☐ 資訊與通訊 ☐ 電子與光電 ☐ 材料化工與奈米 ☐ 生技與醫藥 ☐ 機械與系統 ☒ 綠源與環境 ☐ 生活應用 ☐ 農業相關	
智慧財產類型	☐ 專門技術知識 (know-how) ☐ 專利：證號 _____ ☒ 專利尚在申請中：申請號 _____ ☐ 其他 _____	
計畫補助單位	補 助 機 關	(如非計畫衍生之研發成果運用，請填"無")
	計 畫 編 號	Most 109-2622-E-197-001-CC3
	計 畫 名 稱	利用改質生物炭複合材料去除空氣中臭氧並產生超淨氣體之研究
	總 主 持 人	張章堂

圖4.40 技轉申請文件

4.15 投稿國內研討會論文

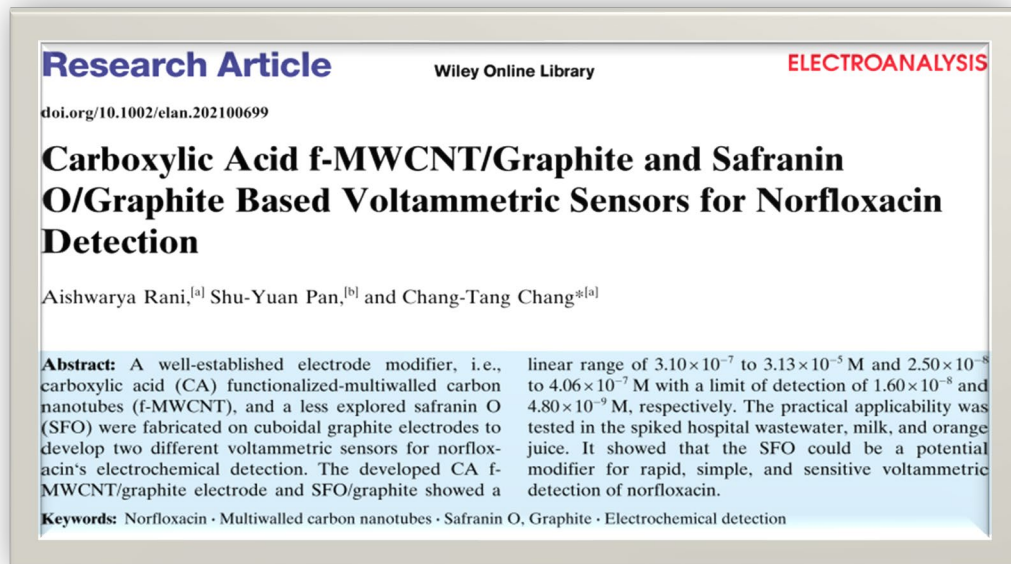
已於中華民國環境工程學會第三十四屆(2022)廢水處理技術研討會中完成投稿，論文名稱為利用廢棄稻稈混合二維過渡金屬碳化物製備磁性生物炭材吸附廢水中砷離子之研究，如下所示。

中華民國環境工程學會 2022 廢水處理技術研討會 利用廢棄稻稈混合二維過渡金屬碳化物製備磁性生物炭材吸附廢水中砷離子之研究	
利用廢棄稻稈混合二維過渡金屬碳化物製備磁性生物炭材 吸附廢水中砷離子之研究	
高詩茵，宜蘭大學環境工程學系大專生 張章堂，宜蘭大學環境工程學系教授	
計畫編號：MOST 111-2221-E-197-006	
摘要	
砷是一種類金屬元素，在自然界中廣泛分佈且對人類身體健康存在威脅。生質炭具有來源廣泛、吸附性能優良等特點。為有效降低重金屬對環境危害，乃利用磁性生質炭球複合材料進行地下水中重金屬脫附與回收，以達到資源再利用目的，為驗證本技術實地應用之可行性，並以嘉義縣某農地進行實地研究，進行農地地下水中含砷重金屬之處理。台灣每年約有 300 萬公噸的廢棄稻稈，稻稈處理之方式包括掩埋及直接燃燒等，但稻稈分解不易，腐熟過程中易產生厭氣環境而影響作物根系生長，燃燒稻草則造成空氣污染，因此本研究以稻稈為生物質，利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 對其改性，通過高溫裂解的方法製備出原始生質炭以及具有磁性的鐵改性生質炭，再以 NaF 及 HCl 合成 HF 酸以刻蝕 Ti_2AlC_2 形成 MXene，將 MXene 與生質炭材料混和，混和後的生質炭複合材料 (MFeRS) 對溶液中砷離子的去除效果相較於原始生質炭及鐵改性生質炭均有明顯的提高。 經由 SEM 特性分析得知，MXene 其層狀結構，表示成功製備出 MXene；且改性後生質炭具有磁性。通過對鍛燒溫度、停留時間、吸附時間、投加量、及初始濃度等吸附性能探究發現，原始生質炭、Fe_3C_1 及 MFeRS 吸附砷的最佳鐵碳	



4.16 投稿國外期刊論文

已完成投稿國外期刊論文1篇，如下。



4.17 辦理學術會議

已於2022年6月12日辦理資源循環利用技術交流學術會議。





第五章 結論與未來規劃

5.1 結論

隨著採礦、冶金、農藥和皮革工業的快速發展，砷污染十分嚴重。開發一種成本低、處理效率高的吸附劑是很重要的。在本研究中，廢木材被用作基礎材料，並使用 FeCl_3 和 KMnO_4 對其進行改性以提高去除能力。針對反應路徑與動力學進行研究，結合吸附動力學和等溫吸附模式探索吸附反應過程的機理，進行小型實場重金屬之處理效能分析、密度泛函理論模式模擬、電化學分析、砷產物製備抗菌劑評估與測試。第二年主要結論如下：

- 一、實場結果經過一道、兩道及三道過濾槽時，濃度從 0.50 mg L^{-1} 降至 0.02 mg L^{-1} ，已建立最佳反應之條件，處理效率達到96%以上，已符合法定飲用水水源水質保護區之內地下水砷含量標準(0.05 mg L^{-1})，並可打回地下水層。
- 二、PB、 Fe_1C_1 和 $\text{Mn}_2 \text{Fe}_1\text{C}_1$ 的吸附行為均符合 Langmuir 等溫吸附模式和擬二階動力學模式。
- 三、已建立砷被吸附在磁性生物炭表面上的反應機制與路徑，包括靜電作用、氧化反應、錯合反應和氫鍵作用。
- 四、等溫吸附模式較符合 Langmuir 吸附模式，屬於單層吸附；動力學模式模擬較符合擬二階動力學模式，屬於化學吸附；
- 五、DFT 模擬結果中，最好的去除效率為 $\text{Mn}_2 \text{Fe}_1\text{C}_1$ ，此材料具有相對較短的鍵距和較高的吸附能；
- 六、不同稀釋倍數對最大生長速率與生長量及抑制率之影響中，稀釋400倍後其抑制率仍有83.9 %。
- 七、學術產出及活動方面，完成國內外投稿各一篇及辦理一場研討會，產業面，已申請專利及技術移轉。通過生物炭製備方法成功製備廢木材生物炭和不同比例的 FeCl_3 和 KMnO_4 改性生物炭。
- 八、 S_1 及 S_2 對 *E. coli* 之抑菌圈分別為4.4公分及2.8公分， S_1 為市售 Amp 的1.4倍， S_1 及 S_2 對 SA 之抑菌圈分別為2.5公分及2.7公分，抗菌效果皆大於市售 Amp，因此可得知砷產物製備出的抗菌劑產品是有抗菌效果。



九、各種金屬離子(砷、鎘、鉻、鐵與錳離子)之去除效率分別為82、80、85、92與76 %，由實驗結果得知，較無其他各種金屬離子時砷離子之去除效率為90%，略降一些，即對砷離子之吸附效率影響不大。

十、使用生物碳可去除水中砷離子，可降低非致癌性健康影響及致癌風險。

(一)已完成之工作項目及成本效益

本年度(第二年)已完成工作項目及成果目標概述如下：

從廢棄甘蔗渣與廢棄稻桿製備磁性生物炭複合材料，並進行性能評估、處理重金屬之小型實場設備處理效能評估、吸附劑反應器處理排放重金屬之處理效率評估(流量、進流濃度、吸附劑劑量、吸附劑種類變化)，並建立動力學模式、熱力學、DFT模式及電化學之研究，並通過對反應參數之研究確定最佳反應條件。本研究擬利用XANES進行材料內部或外部各種價態重金屬化學計量分析，與解析吸附劑材料上各種價態重金屬分佈，以建立材料內部或外部重金屬鍵結機制，及研討各種價態重金屬吸附機制，後續將針對磁性生物炭吸附重金屬(砷)之機制、吸附設備操作模式最佳化及完成重金屬(砷)吸附作用後之飽和磁性生物炭後續處置等議題進行研究，包括磁性生物炭再生與再利用、含砷廢溶液濃縮萃取砷產物製備成抗菌劑、進行抗菌劑抑制或滅菌的效果測試以及測試其他重金屬(鉻、鎘、鐵及錳)的處理成效等。



表5.1 預期完成時程與實際完成時程差異分析

工作項目 \ 年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
A.1 複合材料最佳處理條件評估													
A.2 反應過程中產生副產物檢測													
B.1 小型模廠系統測試驗證													
B.2 實場含砷地下水處理性能之評估													
C.1 等溫吸附與動力學分析													
C.2 電化學分析													
C.3 密度泛函理論模式模擬													
C.4 吸附重金屬(砷)之機制及小型模廠最佳操作條件建置													
D.1 吸附作用後之飽和磁性生物炭回收再利用													
D.2 砷產物製備成產品-抗菌劑													
D.3 抗菌與抑菌性能測試													
D.4 測試其他重金屬(鉻、鎘、鐵及錳)的處理成效。													
E.1 數據整理與畫圖													
E.2 報告撰寫													
工作進度估計百分比 (累積數 %)	8	16	24	33	41	49	57	66	74	82	91	100	
完成時間	1/22	2/16	3/30	4/25	5/7	6/19	7/10	8/9	9/15	10/26	11/16	12/21	



5.2 未來規劃

未來可將改性生物炭用於吸附水中抗生素，並進行廢水處理技術開發，並使用於畜牧場廢水含抗生素處理與電子業含砷廢水處理，且將進行小型模廠處理通過對反應參數之研究，探討最佳反應條件，利用磁性生物炭材料進行性能評估，處理抗生素與重金屬之反應器的處理效能評估，吸附劑反應器處理排放抗生素與重金屬之處理評估(流量、進流濃度、吸附劑劑量、溫度變化)，並建立動力學模式、熱力學之研究，並通過對反應參數之研究確定最佳反應條件。

第六章 參考文獻

1. Adegoke H.I., Adekola F.A., Fatoki O.S., and Ximba B.J. (2013). Sorptive interaction of oxyanions with iron oxides: A review [J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(1): 7-24.
2. Aggett, J., &O'Brien, G. A. (1985). Detailed Model for the Mobility of Arsenic in Lacustrine Sediments Based on Measurements in Lake Ohakuri. *Environmental Science and Technology*, 19(3), 231–238.
3. Ajmal, Z., Muhmood, A., Dong, R., and Wu, S. (2020). Probing the efficiency of magnetically modified biomass-derived biochar for effective phosphate removal. *Journal of Environmental Management*, 253, 109730.
4. Azcue, J. M., &Nriagu, J. O. (1995). Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1–2), 81–89.
5. Boyle, R. W., &Jonasson, I. R. (1973). The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2(3), 251–296.
6. Chen, Y., Wang, B., Xin, J., Sun, P., and Wu, D. (2018). Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by modified biochar derived from *Enteromorpha prolifera*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164, 440–447.
7. Chen, C. J., Hsueh, Y. M., Lai, M. S., Shyu, M. P., Chen, S. Y., Wu, M. M., Kuo, T. L., &Tai, T. Y. (1995). Increased prevalence of hypertension and long-term arsenic exposure. *Hypertension*, 25(1), 53–60.
8. Cullen, W. R., &Reimer, K. J. (1989). Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Reviews*, 89(4), 713–764.



9. Dixit, S. and Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37(18), 4182–4189.
10. Dudas, M. J. (1984). Enriched Levels of Arsenic in Post-Active Acid Sulfate Soils in Alberta. *Soil Science Society of America Journal*, 48(6), 1451–1452.
12. Fan, Y., et al., Theoretical Study of As₂O₃ Adsorption Mechanisms on CaO surface. *Materials*, 2019. 12(4): p. 677.
13. Gustafsson, J. P., & Jacks, G. (1995). Arsenic geochemistry in forested soil profiles as revealed by solid-phase studies. *Applied Geochemistry*, 10(3), 307–315.
14. He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V., Zhang, T., and Stoffella, P. (2015). Heavy Metal Contamination of Soils: Sources, Indicators and Assessment. *Journal of Environmental Indicators*. 9, 17-18.
15. Kazi, T.G., Brahman, K.D., Baig, J.A., and Afrid, H.I., (2018). A new efficient indigenous material for simultaneous removal of fluoride and inorganic arsenic species from groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 357(SEP.5), 159-167.
16. Kim J., Song J., Lee S.M., and Jung J., (2019). Application of iron-modified biochar for arsenite removal and toxicity reduction. *J IndEng Chem*. 80:17–22.
17. Lin, L., Song, Z., Liu, X., Khan, Z. H., and Qiu, W. (2019). Arsenic volatilization in flooded paddy soil by the addition of Fe-Mn-modified biochar composites. *Science of the Total Environment*, 674, 327–335.
18. McLaren, S. J., & Kim, N. D. (1995). Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environmental Pollution*, 90(1), 67–73.
19. Navarathna, C. M., Karunanayake, A. G., Gunatilake, S. R., Pittman, C. U., Perez, F., Mohan, D., and Mlsna, T. (2019). Removal of Arsenic (III) from water using magnetite precipitated onto Douglas fir biochar. *Journal of Environmental Management*, 250, 109429.
20. Pan, H., et al., Adsorption of arsenic on iron modified attapulgite (Fe/ATP): surface complexation model and DFT studies. *Adsorption*, 2018. 24(5): p. 459-469.



21. Pal, P., Sen, M., Manna, A., Pal, J., Pal, P., Roy, S., & Roy, P. (2009). Contamination of groundwater by arsenic: a review of occurrence, causes, impacts, remedies and membrane-based purification.
22. Pettine, M., Bianchi, M., Martinotti, W., Muntau, H., Renoldi, M., & Tartari, G. (1996). Contribution of the Lambro River to the total pollutant transport in the Po watershed (Italy). *Science of the Total Environment*, 192(3), 275–297.
23. Seyler, P., & Martin, J. M. (1990). Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major French estuaries: Dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*, 29(C), 277–294.
24. Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. In *Applied Geochemistry* (Vol. 17, Issue 5, pp. 517–568). Pergamon.
25. Son, E. B., Poo, K. M., Chang, J. S., and Chae, K. J. (2018). Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. *Science of the Total Environment*, 615, 161–168.
26. Ure, A. M., & Berrow, M. L. (1982). The elemental constituents of soils. *Environmental Chemistry*. Volume 2. A Review of the Literature Published up to Mid-1980, 94–204.
27. Vink, B. W. (1996). Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, 130(1–2), 21–30.
28. Widerlund, A., & Ingri, J. (1995). Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. *Chemical Geology*, 125(3–4), 185–196.
29. Zhang, Y. and J. Liu, Density functional theory study of arsenic adsorption on the Fe₂O₃ (001) surface. *Energy and Fuels*, 2019. 33(2): p. 1414-1421.
30. Xu, Lina, et al. "Fresh biomass derived biochar with high-load zero-valent iron prepared in one step for efficient arsenic removal." *Journal of Cleaner Production* 352 (2022): 131616.
31. Zhao, Haiyan, et al. "Adsorptive decontamination of antibiotics from livestock wastewater by using alkaline-modified biochar." *Environmental Research* 226 (2023): 115676.
32. 李泓錡，針對烏日環境高污染風險地區推測農作物受重金屬污染之來源與途徑，國立中興大學環境工程學系所碩士論文，2014。



33. 王娟，電場法水中除砷機理及不同材料除砷效率研究，昆明雲南大學博士論文，2010。
34. 張景，複合 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附水中重金屬及其迴圈利用的研究，上海大學博士論文，2016。
35. 富立業工程顧問股份有限公司，嘉義縣農地富砷潛勢範圍調查計畫服務建議書，2020。
36. 環境保護署，歷年土壤調查環保署土壤重金屬含量調查，2002。
37. 環境保護署，全國環境水質監測資訊網，2019。