



行政院環境保護署

108 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

開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料 於地下水砷吸附之研究

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 / 環境工程學研究所

專案主持人：侯嘉洪 副教授

專案執行期間：108 年 01 月 04 日起至
108 年 11 月 30 日止

中華民國 108 年 12 月 印製





專案基本資料表

| | | | | | | | |
|------------------------------------|---------------|---|--------------|-----------------|------------------|--|--|
| 專案性質 | | <input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質 | | 專案類別(單選) | | <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 | |
| 研究主題 | | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他 | | | | | |
| 申請機構系所 | | 國立臺灣大學環境工程學研究所 | | | | | |
| 機構地址 | | 台北市大安區舟山路 71 號 | | | | | |
| 專案主持人 | | 侯嘉洪 | | 職等 / 職稱 | | 副教授 | |
| 協同主持人 | | 劉雅瑄 | | 職等 / 職稱 | | 教授 | |
| 專案名稱 | 中文 | 開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料於地下水砷吸附之研究 | | | | | |
| | 英文 | Fabrication of Manganese Dioxide Modified Biochar for Arsenic-Contaminated Groundwater Removal and Circular Economy | | | | | |
| | 關鍵字 | 生物炭、循環經濟、二氧化錳、砷、地下水整治 | | | | | |
| 執行期程 | | 自民國 108 年 01 月 04 日起 至民國 108 年 11 月 30 日止 | | | | | |
| 專案主持人 | | 姓名：侯嘉洪 E-mail: chiahunghou@ntu.edu.tw | | | | 專線：02-3366-4400 手機：0975307106 | |
| 專任助理 | | 姓名： Email： | | | | 專線： 手機： | |
| 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 | 516,000 | | (1~5 項相加之 50%為限) | | |
| | 2. | 貴重儀器使用含維護費 | 60,000 | | (與計畫實驗相關) | | |
| | 3. | 消耗性器材與主要費用 | 484,909 | | (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 | 30,000 | | (1~6 項相加之 5%為限) | | |
| | 6. | 行政管理費 | 109,091 | | (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) | | | | 總金額：1,200,000 | | |
| | 計畫總金額(1~7 項) | | | | 總金額：1,200,000 | | |

專案主持人 (簽名及蓋章)：_____

日期：2019/12/18



專案基本資料表

| | | | | | |
|-----------------------------|--|------------|--|-------|------------------|
| 專案性質 | <input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質 | 專案類別(單選) | <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 | | |
| 研究主題 | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他 | | | | |
| 申請機構系所 | 國立臺灣大學環境工程學研究所 | | | | |
| 機構地址 | 台北市大安區舟山路 71 號 | | | | |
| 專案主持人 | 侯嘉洪 | 職等 / 職稱 | 副教授 | | |
| 協同主持人 | 劉雅瑄 | 職等 / 職稱 | 教授 | | |
| 專案名稱 | 中文 開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料於地下水砷吸附之研究 | | | | |
| | 英文 Fabrication of Manganese Dioxide Modified Biochar for Arsenic-Contaminated Groundwater Removal and Circular Economy | | | | |
| | 關鍵字 生物炭、循環經濟、二氧化錳、砷、地下水整治 | | | | |
| 執行期程 | 自民國 108 年 01 月 04 日起 至民國 108 年 11 月 30 日止 | | | | |
| 專案主持人 | 姓名：侯嘉洪 E-mail: chiahunghou@ntu.edu.tw | | 專線：02-3366-4400 手機：0975307106 | | |
| 專任助理 | 姓名： Email： | | 專線： 手機： | | |
| 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 | 516,000 | | (1~5 項相加之 50%為限) |
| | 2. | 貴重儀器使用含維護費 | 60,000 | | (與計畫實驗相關) |
| | 3. | 消耗性器材與主要費用 | 484,909 | | (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 | 30,000 | | (1~6 項相加之 5%為限) |
| | 6. | 行政管理費 | 109,091 | | (1~5 項相加之 6%為限) |
| | 7. | 自籌款 | 0 | | (自行籌備款項) |
| | 申請補助金額(1~6 項) | | | | 總金額：1,200,000 |
| | 計畫總金額(1~7 項) | | | | 總金額：1,200,000 |

專案主持人(簽名及蓋章)：

日期：2019/12/18







研究成果中文摘要

砷於水環境中多以無機砷存在，其中，因受環境的氧化還原電位及 pH 值影響，常以砷酸鹽(arsenate, As(V))與亞砷酸鹽(arsenite, As(III))為主要物種存在，而一般的地下水環境處於還原條件，砷物種多以 As(III)存在。值得注意的是，As(III)之毒性、可溶解性及可移動性等特性皆高於 As(V)，並具有整治策略困難及處理成效不彰之劣勢。傳統上，砷整治策略包含吸附、氧化、混凝、離子交換及薄膜法等，但於實場應用時仍受許多因素限制；因此，持續精進含砷地下水整治技術的可行性、有效性及新穎性，並結合具備節能減碳、資源再生與回收再利用的生物資源循環技術，促進前瞻永續與循環經濟，就現今處理技術的開發而言十分重要。生物炭(biochar, BC)的優勢在於可將生物質固體廢棄物轉換為具有經濟價值或吸附能力的材料，同時達到環境友善及資源循環的雙重目標，且其具備高比表面積及多孔隙結構的特性，並常帶有豐富的官能基，經改質後更可進一步改善孔隙結構及表面積，進而對特定離子具化學吸引力，於本研究中可有效增加砷的吸附效能。另一方面，二氧化錳(manganese oxides, MnO_2)可把毒性高且移動性高的 As(III)轉化成毒性低且移動性低的 As(V)，實為良好之活性材料。因此，本研究主要目的係以循環材料 BC 為基底，利用化學沉積法將 MnO_2 批覆於生物炭表面，製備出 MnO_2/BC 複合材料以進行地下水砷污染之處理。研究成果顯示， MnO_2/BC 複合材料表面所披覆之 MnO_2 提供大量的中孔結構及更多的活性點位，有助於促進三價砷的氧化反應，亦進一步提升總砷的吸附效能。而相比於 BC 材料的吸附容量， MnO_2/BC 複合材料對三價砷的吸附容量提高約 10 倍；對五價砷的吸附容量則提高約 5.1 倍。其成果可歸因於 MnO_2 對三價砷的強氧化活性，促使三價砷轉化成五價砷的效率提升。然而，隨著 pH 提高，砷物種受靜電排斥比例提高，導致吸附能力下降。值得一提的是，本研究開發之 MnO_2/BC 複合材料，其羧基($-\text{COOH}$)、羥基($-\text{OH}$)，以及經 MnO_2 披覆後形成之 $\text{Mn}-\text{OH}$ 鍵結，可增進吸附作用，促進錯合反應之發生，同時提高複合式材料對三價砷及五價砷的吸附效能。最終，於 MnO_2/BC 複合材料應用於模擬地下水砷污染之試驗結果顯示，約有 96% 的總砷從溶液中被移除，處理水質可符合飲用水水質標準與農業灌溉用水水質標準。綜上而言，本研究計畫已完成 MnO_2/BC 複合材料於地下水砷污染之可行性研究，將有助於未來發展以廢棄物資源化及循環經濟為基礎的地下水整治技術。

關鍵字：生物炭、循環經濟、二氧化錳、砷、地下水整治



研究成果英文摘要

The problem of arsenic contamination in groundwater has been a challenge of many countries in the world and has attracted a great deal of research because of its serious effects on human health. Arsenic exists mainly in four oxidation states, consists of arsenate (As(V)), arsenite (As(III)), arsenic (As(0)), and arsine (As(-III)) and its solubility depends on the pH and ionic environment. Among them, As(V) being the most stable form and As(III) is usually more toxic than As(V). As(V) is the thermodynamically stable state in aerobic water, while As(III) is predominantly in the reduced redox environment. Many methods have been applied to treat arsenic in natural water sources such as coagulation/direct filtration, ion exchange, adsorption, and reverse osmosis. Adsorption process is known as a most simple operational and cost-effective technique applying in many research and sites. Rice husk biochar (BC) has seen significant advancement to remove different contaminants from water streams, thus providing a low-cost and eco-friendly solution for contaminant immobilization in water. It can be used as a sorbent of many heavy metals for diminishing contaminant transport and bioavailability in wastewater due to its remarkably relative high surface area, and negative charge for adsorbing organic functional groups on its surface. Manganese dioxide (MnO_2) has been widely applied as oxidizing materials by its ability to convert As(III) to more stable As(V) form. Moreover, hierarchical porous MnO_2 with plentiful active sites correlated with mesopores and micropores cause an increase in effective contact area with pollutants, thus leading boost the water treatment efficiency. The aim of this study is to develop a cost-effective method for As removal from groundwater. Hierarchical MnO_2 modified-rice husk biochar is synthesized and controlled physiochemical properties to enhance As removal by precipitation method by the different time and temperature reactions. The improvement of As removal efficiency is estimated by a series of batch adsorption experiments, including pH effect, kinetic and isotherm tests for biochar and modified biochar samples. The excellent performance for the arsenic removal may be attributed to the 3D-structure characteristics of highly accessible surface and improved active sites. The X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherms and Fourier transform infrared spectroscopy are employed to determine the structure properties and verify the successful synthesis of MnO_2 onto biochar surface. X-ray photoelectron spectroscopy analysis is used to



explain the adsorption mechanism and enhancement of the adsorbents after modification. The co-existence of oxidation and physical adsorption are important mechanisms for the enhancement of As(III) removal efficiency, in which manganese dioxide is mainly responsible for converting As(III) to As(V) form. Herein, MnO_2/BC prepared by in situ chemical precipitation method is to oxidize As(III) to As(V) to enhance the adsorption of As. The increase in the mass ratio of MnO_2 on MBC provided a better porosity structure and larger activated sites. Noteworthy, MBC enhanced the adsorption of As(III) of 10 times compared to the pristine BC, which is much higher than 5.1 times for adsorption of As(V). This finding is due to the powerful oxidation of MnO_2 coated on MBC with As(III), forming As(V). The oxidation reaction was simultaneously occurred with the reduction of Mn(IV) to Mn(III) and Mn(II) during adsorption process. Noteworthy, with the increase in pH, the adsorption capacity decreased, while the oxidation ratio increased. The adsorption mechanisms of As(III) and As(V) on MBC surface was governed by the surface complexation of functional groups, i.e., carboxyl (COOH), hydroxyl (OH) on rice husk biochar and hydroxyl bonded to Mn (Mn-OH) formed by MnO_2 modification. MBC testing done with the simulated groundwater showed almost 100% removal capacity of arsenic. Most especially, the concentrations of arsenic and released Mn(II) in the final solution met the drinking water standard.

Keyword: Biochar, Circular Economy, Manganese Dioxide, Arsenic, Groundwater Remediation



目錄

| | |
|--------------------------------|----|
| 一、前言 | 1 |
| 二、研究目的 | 2 |
| 三、文獻探討 | 3 |
| 3.1. 臺灣地下水砷污染現況分析 | 3 |
| 3.1.1. 砷物種、毒性及相關水質標準 | 3 |
| 3.1.2. 臺灣砷污染類型及分布 | 3 |
| 3.2. 地下水砷之移除策略 | 9 |
| 3.3. 循環經濟材料：生物炭 | 15 |
| 3.3.1. 生物炭之定義 | 15 |
| 3.3.2. 生物炭之特性 | 17 |
| 3.3.3. 生物炭之應用潛力 | 19 |
| 3.4. 二氧化錳/生物炭 | 21 |
| 四、研究方法與過程 | 23 |
| 4.1. 研究流程與架構 | 23 |
| 4.2. 研究方法 | 24 |
| 4.2.1 生物炭材料之製備 | 24 |
| 4.2.2 二氧化錳/生物炭複合材料之合成 | 25 |
| 4.2.3 二氧化錳/生物炭複合材料之評估 | 26 |
| 4.2.4 砷吸附行為及去除效率分析 | 29 |
| 4.3. 研究設備與貴重儀器 | 33 |
| 4.4. 工作進度甘特圖 | 34 |
| 五、結果與討論 | 35 |
| 5.1. 二氧化錳/生物炭複合材料之物化特性分析 | 35 |
| 5.1.1. 比表面積及孔徑分布 | 35 |
| 5.1.2. 材料組成分析 | 40 |



| | |
|---|----|
| 5.1.3. 表面型態及元素分析 | 44 |
| 5.1.4. 表面官能基分析 | 47 |
| 5.1.5. 表面晶型結構分析 | 48 |
| 5.1.6. 化學鍵結形態分析 | 49 |
| 5.1.7. 表面電荷分析 | 54 |
| 5.2. 二氧化錳/生物炭複合材料之砷氧化/吸附試驗 | 55 |
| 5.2.1. 砷初始濃度之影響 | 55 |
| 5.2.2. 水中 pH 值之影響 | 57 |
| 5.3. 砷氧化/吸附行為之機制探討 | 59 |
| 5.3.1. 砷氧化/吸附試驗後之表面特性分析 | 59 |
| 5.3.2. 砷氧化/吸附試驗後之化學鍵結形態分析 | 61 |
| 5.3.2. 砷於氧化/吸附試驗間之宿命 | 64 |
| 5.4. 二氧化錳/生物炭複合材料應用於處理模擬地下水砷污染之試驗 | 65 |
| 六、結論 | 67 |
| 七、參考文獻 | 68 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 3.1 砷物種之(a) pH 與氧化還原電位之關係圖及(b)pK _a 值 | 4 |
| 圖 3.2 地下水砷濃度超出第一類地下水污染監測標準之區域性監測井 | 5 |
| 圖 3.3 (a)濁水溪沖積扇地區農用水井及(b)農試所調查中南部地下水之砷含量 分布圖 | 7 |
| 圖 3.4 砂濾裝置示意圖 | 11 |
| 圖 3.5 砷於 CDI 裝置中移除機制示意圖 | 13 |
| 圖 3.6 於科學期刊中索引(a)砷及(b)生物炭文獻之 SCOPUS 資料庫數據 | 16 |
| 圖 3.7 生物炭的生產技術與常見的原料類型之示意圖 | 18 |
| 圖 3.8 (a)典型的多孔性 BC 表面所含的不同官能基之示意圖及(b)砷物種與 MnO ₂ 反應機制之示意圖 | 22 |
| 圖 4.1 研究流程架構圖 | 23 |
| 圖 4.2 生物炭的製備方式流程圖 | 24 |
| 圖 4.3 MnO ₂ /BC 複合材料之製備流程 | 25 |
| 圖 4.4 以 MnO ₂ /BC 複合材料於地下水砷污染整治之示意圖 | 29 |
| 圖 5.1 BC 之(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖 | 38 |
| 圖 5.2 MnO ₂ /BC 複合材料之(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖 | 39 |
| 圖 5.3 BC 及 MnO ₂ /BC 複合材料於熱重分析之熱重曲線 | 41 |
| 圖 5.4 BC 材料於熱重分析之微分熱重曲線 | 41 |
| 圖 5.5 MBC-20 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線 | 42 |
| 圖 5.6 MBC-50 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線 | 42 |
| 圖 5.7 MBC-100 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線 | 43 |
| 圖 5.8 MBC-150 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線 | 43 |
| 圖 5.9 BC 於各倍率條件之表面型態及元素分析 | 45 |
| 圖 5.10 (a) MBC-20、(b) MBC-50、(c) MBC-100 及(d) MBC-150 複合材料於各 倍率條件之表面型態及元素分析 | 46 |



| | |
|---|----|
| 圖 5.11 BC 及 MBC-100 複合材料之 FTIR 圖譜 | 47 |
| 圖 5.12 BC 及 MBC-100 複合材料之 XRD 圖譜 | 48 |
| 圖 5.13 BC 及 MBC-100 複合材料之 XPS 全譜圖掃描 | 50 |
| 圖 5.14 BC 及 MBC-100 複合材料之 C 1s 元素細掃的高解析圖譜 | 51 |
| 圖 5.15 BC 及 MBC-100 複合材料之 O 1s 元素細掃的高解析圖譜 | 52 |
| 圖 5.16 BC 及 MBC-100 複合材料之 Mn 2p 元素細掃的高解析圖譜 | 53 |
| 圖 5.17 BC 及 MBC-100 複合材料之表面電荷分析 | 54 |
| 圖 5.18 初始濃度對(a) BC 及(b) MnO_2/BC 複合材料吸附三價砷及五價砷的影響 | 56 |
| 圖 5.19 氫離子濃度對(a) BC 及(b) MnO_2/BC 複合材料氧化；(c) BC 及(d) MnO_2/BC 複合材料吸附三價砷及五價砷的影響 | 58 |
| 圖 5.20 (a) BC 及 MnO_2/BC 複合材料於砷氧化/吸附試驗前後之 FTIR 圖譜、 MnO_2/BC 複合材料吸附(b)三價砷及(c)五價砷後之表面型態分析 | 60 |
| 圖 5.21 MnO_2/BC 複合材料於砷氧化/吸附試驗後之(a) Mn 2p _{3/2} 、(b) As 3d、(c) O 1s 及(d) C 1s 元素細掃的高解析圖譜 | 63 |
| 圖 5.22 砷與 MnO_2/BC 複合材料於氧化/吸附試驗間之交互作用 | 64 |
| 圖 5.23 MnO_2/BC 複合材料處理模擬地下水(a)砷及(b)錳濃度隨時間變化圖 ... | 56 |



表目錄

| | |
|---|----|
| 表 3.1 地下水含水層間之砷濃度達地下水污染物監測與管理標準之井數..... | 6 |
| 表 3.2 農試所調查中南部民井地下水砷濃度偏高數量及比例..... | 8 |
| 表 5.1 BC 及 MnO_2/BC 複合材料之孔洞特性 | 37 |





一、前言

砷為具有毒害且長期存在於地下水中的一項全球性毒化物質，全球目前已有二十一個國家已經被證實其地下水中含有砷污染的問題，且在近年的調查結果中更發現部分地區之地下水中砷的濃度更高達 50 $\mu\text{g/L}$ 以上。孟加拉為世界上受砷污染面積最之國家，由於孟加拉之公共飲用水長期仰賴地下水，經估計後孟加拉約有 30–35 萬人日常飲用水中砷濃度高於 50 $\mu\text{g/L}$ 。臺灣地區地下水砷的問題已存在許久，根據行政院環保署之土壤及地下水整治網資料，在臺灣存有部分土壤污染列管場址，其土壤中砷最高濃度達 104,000 mg/kg (管制標準 60 mg/kg)，且地下水中重金屬砷最高濃度亦達 0.657 mg/L (管制標準 0.5 mg/L)。

自然界中的砷來源主要來自於火山噴發後形成的砷礦物質，經過長期風化後滲入地下水層，並以無機型態之三價砷酸鈉或五價砷酸鹽存在於其中，若某地區之地下水已遭受砷污染，且該地區並無相關如自來水等乾淨水源之配套措施，而直接使用地下水做為飲用水及生活用水使用，對於人體具有高風險的影響。再者，若在更進一步將已受砷污染之地下水做為農業灌溉使用，恐將污染農地之作物以及耕作場址之土壤，也間接影響到人體之健康。臺灣西南沿海與宜蘭地區，砷的來源主要來自於岩層，亦導致地下水砷的含量超過飲用水水質標準 0.01 mg/L 的 20 至 50 倍，造成對民眾健康的潛在危害性。目前因應的處理方式是在砷污染列管場址與砷含量過高之地下水體之取水口(淨水廠、農田與水井)，利用各種水處理技術去除水中過量之砷，以避免人體遭受水體中砷之危害。

目前應用於去除水體中砷的技術包含吸附法、曝氣沉澱法、化學混凝法(coagulation)、現地生物整治法(In-situ bioremediation)、化學氧化法、植物復育法(phytoremediation)、薄膜技術、抽出處理法-除砂濾器及灌溉渠道水體整治等。但在操作程序中，曝氣沉澱法需使用大量能源，化學沉澱法與電混凝法須額外添加化學藥劑、耗能且產生大量污泥，現地生物整治法及植物復育法須使用大量面積，薄膜成本高且表面易積垢，故開發創新性的技術，提升地下水中砷的處理效能是相當重要的，因此持續發展出低成本且能有效去除砷的處理方法是關鍵的因素。

吸附法為最常被應用於分離環境中污染物質的方法之一，吸附法所選用的吸附材料係扮演相當關鍵的角色，包括影響比表面積、孔徑大小、物理化學穩定性、表面化學可調整性及具成本效益等。生物炭(biochar, BC)為現階段有效利用生物廢棄物方法之一，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及土壤復育中。

二、研究目的

本研究主要目的在於利用化學沉積法結合生物炭(biochar, BC)與二氧化錳(manganese dioxide, MnO_2)，製備出 MnO_2/BC 複合材料以進行含砷地下水污染的處理。主要機制係藉由 MnO_2 與砷物種間的氧化反應，將高毒性的亞砷酸鹽氧化成低毒性的砷酸鹽，再利用 BC 的高比表面積及高孔隙率等特性，以吸附作用將砷儲存於 BC 的孔隙當中，達到去除地下水中砷的目的，希冀藉由研究計畫期間以掌握廢棄物資源化及循環經濟的地下水整治技術。本研究內容主要分為三個階段：

第一階段：製備出具高比表面積及高孔隙率的 BC 材料，並披覆對砷具氧化效能的 MnO_2 於 BC 表面以製成 MnO_2/BC 複合材料。

第二階段： MnO_2/BC 複合材料的物化特性分析，並對於地下水中砷物種的去除機制及效能的探討。

第三階段：完成吸附實驗的建立及應用，進一步釐清砷的吸附行為及其去除效率分析，以完成 MnO_2/BC 複合材料於地下水砷污染之可行性研究。



三、文獻探討

3.1. 臺灣地下水砷污染現況分析

3.1.1. 砷物種、毒性及相關水質標準

砷是廣泛存在於地殼中的自然元素，現今已發現超過 250 種的礦物組成是為砷化物礦物(Mandal and Suzuki, 2002)。而工業廢棄物、殺蟲劑及農藥等人為來源，更是砷暴露於環境中通過食物鏈直接或間接地與人類及動物進一步接觸的主因(Basu et al., 2014)。更重要的是，砷並不會因生物體自身的新陳代謝而被分解，反而是具有生物累積性(Dahlawi et al., 2018)。國際癌症研究組織(International Agency for Research on Cancer, IARC)也證實砷對人類具有致癌性(IARC, 1987)。故砷被視為一有毒的污染物質，其可透過危害水體環境影響人類健康(Nordstrom, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002)，如急性或慢性的毒理效應、烏腳病、皮膚及人體循環系統損傷等(Kapp, 2016)。砷物種又可分為無機砷化合物及有機砷化合物，如圖 3.1 (a)所示，大多數水環境中以無機砷為主要的砷物種(Wang and Mulligan, 2006)，砷物種主要根據氧化還原電位(redox potential, Eh)及 pH 值的影響。在 pH 低於 6.9 的氧化條件下，以砷酸二氫鹽(dihydrogen arsenate, H_2AsO_4^-)為主要物種；而砷酸氫鹽(hydrogen arsenate, HAsO_4^{2-})則在較高 pH 下佔優勢。在 pH 低於 9.2 的還原條件下，不帶電荷的亞砷酸鹽(arsenite, H_3AsO_3)則為優勢物種(Smedley and Kinniburgh, 2002)，亦可藉由圖 3.1 (b)砷物種之 pK_a 值得知(Pierce and Moore, 1982)，隨著環境水溶液的 pH 值不同，而解離不同型態的砷物種。根據研究顯示，即便砷酸鹽(arsenate, As(V))和亞砷酸鹽(arsenite, As(III))皆具有毒性，但 As(III)的毒性遠高於 As(V)的 25 至 60 倍，更高於大多數的甲基砷化物的數百倍(Korte and Fernando, 1991)。再者，無論是毒性、可溶性或移動性，As(III)皆高於 As(V) (Xue et al., 2017)，且在現有之地下水整治技術處理含砷地下水時，As(III)的去除成效卻又低於 As(V)。因此，當水環境中的砷是以 As(III)物種為主要型態時，砷物種的轉換往往是提高水環境中砷去除效率的關鍵因素，亦是長期在含砷地下水之整治方面所關切的議題。

3.1.2. 臺灣砷污染類型及分布

自然界中砷的含量主要來自火山噴發，含砷的礦物經長時間的風化作用，儲存在地層沈積物之中。砷無味無色，地殼之平均含量介於 2000–5000 mg/L 之間，為排名 20 之豐富元素，分布於多種礦物中，對大多數細胞生物具有毒性。



若人體長期暴露在砷的危害下，可能會產生慢性的毒理效應影響健康，如烏腳病及人體循環系統損傷。砷被認為國際癌症研究組織列為第一級致癌物，意表「確定人體致癌性」。世界衛生組織及美國環保署亦因砷的危害愈發嚴重，將飲用水水質標準設定為 0.01 mg/L。臺灣參考美國環保署，將砷的飲用水水質標準設定為 0.01 mg/L，而飲用水水源標準為 0.05 mg/L。砷常因為地化條件不同的影響而出現在地下水中，然而許多地區會抽取地下水用於灌溉農作物、養殖魚類、民生之用途，進而影響到人類的健康及環境的破壞。目前我國由環保署、水利署以及農業藥物毒物試驗所進行調查及管制。

臺灣地區含高濃度砷之地下水中，除砷之外尚包含鐵、錳離子，及氯鹽、硝酸鹽、氟鹽、正磷酸鹽、鹼金屬離子與鹼土金屬離子等背景基質，故在進行砷污染整治時，需考慮此類背景基質對所採用之水處理技術其除砷成效的干擾與影響。再者，若是遭受人為污染之地下水，水體中除了砷與基質外，更可能進一步包含各類高濃度鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛及鋅等重金屬污染物質。故處理臺灣地區含高濃度砷之地下水，需考慮之干擾基質及污染物質可歸納為(1)鐵、錳離子；(2)鹽類與鹼(土)金屬離子與(3)重金屬共三大類別。

根據環保署 102 年「農地砷、汞污染調查及管理策略研析計畫」之調查成果(環保署，2013)，以濁水溪沖積平原南段內陸地區之水利署監測井為例，在採樣井深為 22.5 m 時，氧化還原電位顯示處於還原狀態。砷達第一類地下水管制標準(0.3 mg/L)，錳達第二類地下水管制標準和農業灌溉水標準(0.5 及 0.2 mg/L)。其它重金屬除少許之鋅濃度檢出外，大多重金屬皆為未檢出。鹼金屬、鹼土金屬離子與氯鹽等基質亦有檢出。

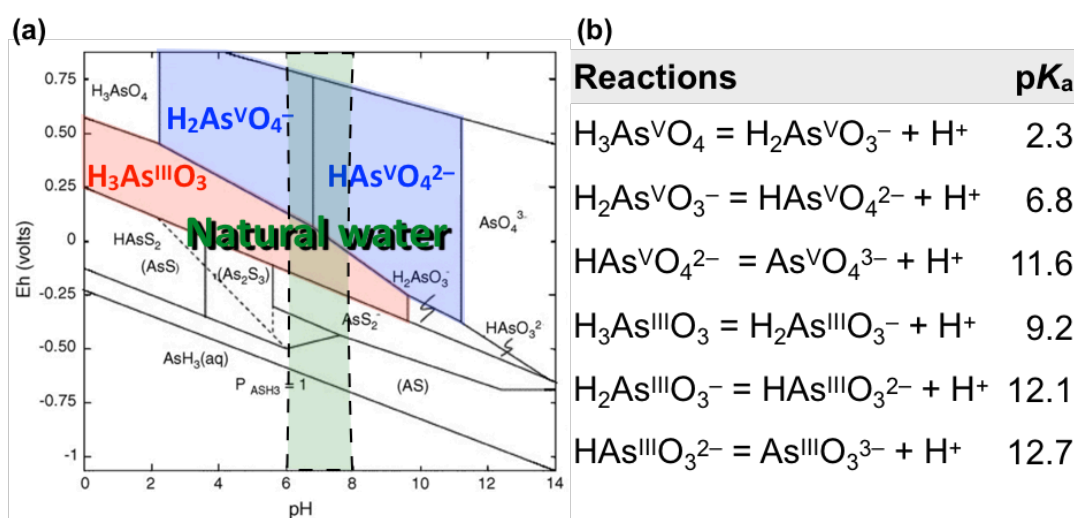


圖 3.1 砷物種之(a) pH 與氧化還原電位之關係圖及(b)pK_a 值



（一） 環保署區域性監測井地下水水質調查

環保署為了瞭解地下水水質狀況，於民國 91 年起陸續完成約四百口區域性地下水監測水井的設置，並依各地所需進行每年 2 至 4 次的水質採樣檢測。環保署依據污染潛勢、地下水使用及補注量等影響因子將全國區分為十大地下水區，分別為臺北盆地、桃園中壢臺地、新苗地區、台中地區、濁水溪沖積扇、嘉南平原、屏東平原、蘭陽平原、花蓮台東縱谷、澎湖群島。

依照民國 105 年區域性監測水井地下水監測結果指出，如圖 3.2，總計有 43 口井的地下水砷濃度達第一類地下水污染監測標準(0.025 mg/L)，所占比例高達 9.5%，井位分佈如圖。由圖可得知，地下水砷濃度偏高的區域主要集中在嘉南平原、濁水溪沖積扇、蘭陽平原及屏東平原四個地下水分區(環保署，2018)。

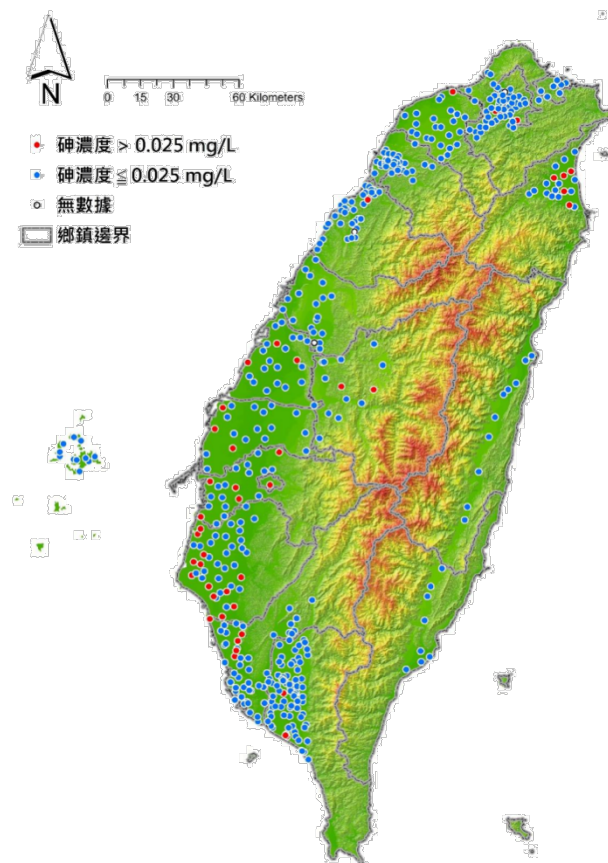


圖 3.2 地下水砷濃度超出第一類地下水污染監測標準之區域性監測井



(二) 環保署區域性監測井地下水水質調查

經濟部水利署於民國 77 年開始規劃個地下水分區地下水觀測井網建置工作，於民國 81 年起分年分階段設置地下水觀測井。此目的包含水文地質調查研究、地下水調查及補注試驗研究、地下水資料管理、立下水觀測站網建立及運作管理等。因為考量布農含水層分佈狀況，水利署於同一地區設置不同深度之地下水觀測井，以利地下水水位之觀測。

依民國 99 至 102 年水利署觀測水井之水質調查結果彙整出下表 3.1，統計出地下水於各含水層之砷濃度達各類地下水污染物監測與管理標準之井數(環保署, 2016)。各含水層約有 30% 的觀測井砷濃度高於 0.025 mg/L，20.2 至 27.4% 的觀測井砷濃度高於 0.05 mg/L，以及約 1.5 至 6.1% 的觀測井砷濃度高於 0.5 mg/L。地下水砷濃度偏高的地區與區域性監測井調查結果吻合，主要集中於嘉南平原、濁水溪沖積扇、蘭陽平原及屏東平原，砷濃度高於第二類水質管制標準(0.5 mg/L)之觀測井口數，以嘉南平原口數為最多。

表 3.1 地下水含水層間之砷濃度達地下水污染物監測與管理標準之井數

| 含水層 | 調查井數 | 砷>0.025 mg/L | | 砷>0.05 mg/L | | 砷>0.5 mg/L | |
|-------|------|--------------|-------|-------------|-------|------------|------|
| | | 井數 | 比例 | 井數 | 比例 | 井數 | 比例 |
| 第一含水層 | 263 | 79 | 30.0% | 53 | 20.2% | 4 | 1.5% |
| 第二含水層 | 212 | 66 | 31.1% | 54 | 25.5% | 13 | 6.1% |
| 第三含水層 | 95 | 28 | 29.5% | 26 | 27.4% | 3 | 3.2% |

註：0.025、0.05 及 0.5 mg/L 分別為第一類地下水污染監測標準、第一類地下水污染管制標準及第二類地下水污染管制標準。



(三) 農試所地下水水質調查

過高的砷濃度問題已嚴重影響到當地農耕戶的農作物收成，雲林、嘉義、台南等地區主要以抽取地下水作為農業灌溉及民生用水，高濃度的砷會造成農作物污染、飲用水水質問題及人民健康問題等。行政院農業委員會農業試驗所(簡稱農試所)於民國 97 年起，針對此地區之民井地下水進行砷濃度檢測，但因無工業或人為污染實證，故初步判定該地區砷濃度過高應與地質因素影響。以濁水溪沖積扇為例(環保署，2013)，農業用水井深濃度區分以地下水監測、管制標準及第一、第二類分四大類，圖 3.3 (a)為該區域中農業用水井砷濃度分佈圖，其中砷濃度較高區集中在雲林縣臺西鄉、西湖鄉、口湖鄉、大埤鄉及嘉義縣溪口鄉、民雄鄉，砷濃度最高已高達地下水第二類管制標準。

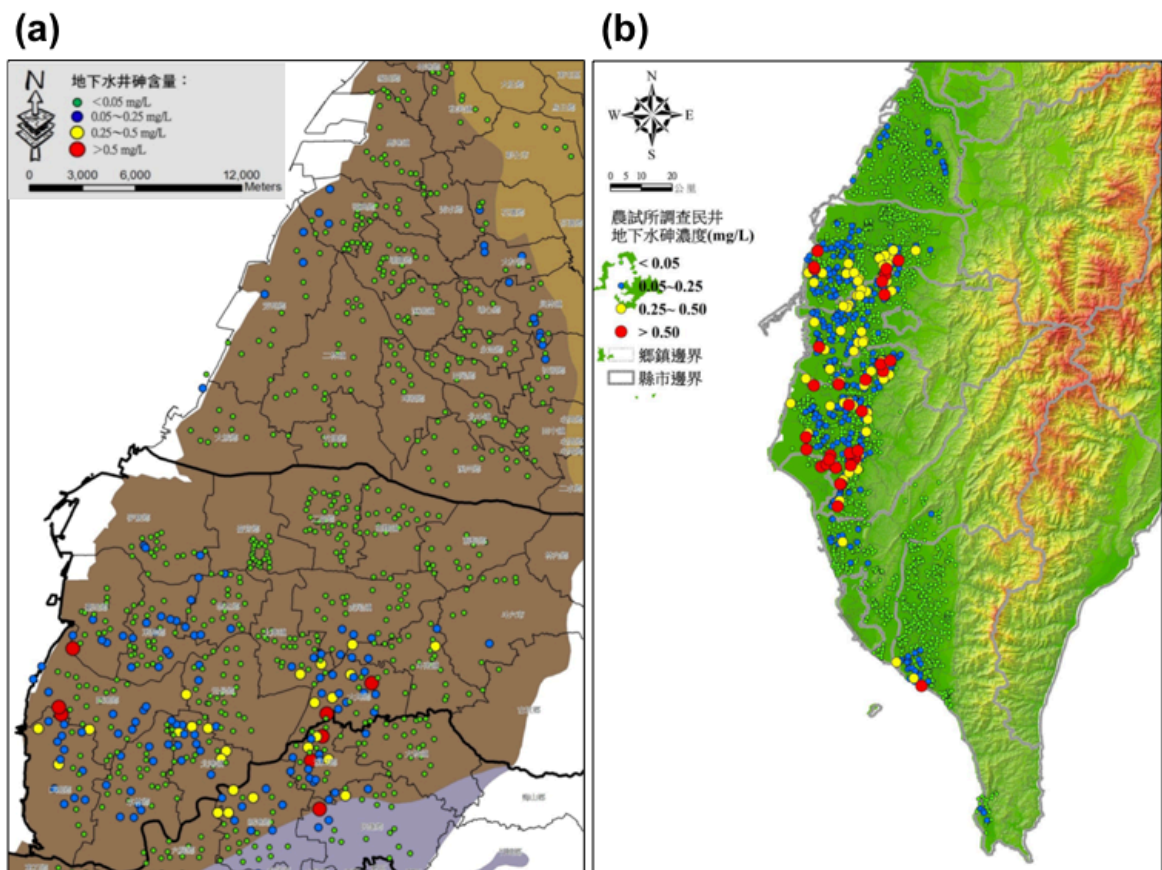


圖 3.3 (a)濁水溪沖積扇地區農用水井及(b)農試所調查中南部地下水之砷含量分布圖



廖崇億等人(2015)統計農試所完成的 2,270 筆地下水調查資料，於表 3.2，約有 20.7%的農業用水井砷含量達第一類地下水污染管制標準(0.05 mg/L)，亦為灌溉用水水質標準)，其中約 4.8%達第二類地下水污染管制標準(0.5 mg/L)。地下水砷含量超標地區以雲林、嘉義交界之溪口鄉與大埤鄉最為集中，而沿海地區則是以雲林四湖鄉、口湖鄉等鄉鎮較為嚴重(環保署，2015)，其分布狀況見圖 3.3 (b)。

表 3.2 農試所調查中南部民井地下水砷濃度偏高數量及比例

| 範圍 | 彰化 | 雲林 | 嘉義 | 台南 | 高雄 | 屏東 | 總和 |
|-----------------|------------|------|------|------|------|------|-------|
| | 達管制標準比例(%) | | | | | | |
| <0.025 mg/L | 85.4 | 58.4 | 45.9 | 53.3 | 86.5 | 89.9 | 66.7 |
| 0.025–0.05 mg/L | 8.2 | 17.8 | 17.5 | 16.0 | 7.5 | 2.5 | 12.5 |
| 0.05–0.25 mg/L | 6.4 | 19.3 | 28.7 | 20.8 | 5.5 | 6.9 | 15.9 |
| >0.25 mg/L | 0.0 | 4.5 | 7.9 | 10.0 | 0.5 | 0.7 | 4.8 |
| 總樣品數 | 280 | 471 | 303 | 312 | 200 | 404 | 2,270 |

註：0.025、0.05 及 0.5 mg/L 分別為第一類地下水污染監測標準、第一類地下水污染管制標準(亦為灌溉用水水質標準)及二類地下水污染管制標準。



3.2. 地下水砷之移除策略

目前國內外針對土壤及地下水中砷污染所因應的處理技術包括吸附法、曝氣沉澱法、化學混凝法(coagulation)、現地生物整治法(in-situ bioremediation)、化學氧化法、植物復育法(phytoremediation)、薄膜技術、抽出處理法-除砂濾器及灌溉渠道水體整治等。其中以薄膜法與化學沉澱法有較佳的去除效果，而吸附法則為最常被應用於實場來去除環境中砷的方法之一(Fan et al., 2017)。

(一) 吸附法

吸附劑利用其本身具有的高比例孔洞與高比表面積，提供吸附位置來儲存離子。常見的吸附劑有活性碳、活性氧化鋁、二氧化鈦、零價鐵和沸石等，另外也可使用離子交換樹脂，來做為除砷之方法。

以二氧化鈦為基礎的除砷方法，包含氧化還原法與物理吸附，主要是利用二氧化鈦本身具有的光催化性質與高孔隙率來進行水中砷的吸附移除，首先以二氧化鈦光催化氧化(photocatalytic oxidation, PCO)，利用紫外光照射使三價砷或有機砷被氧化成帶電的五價砷，接著再利用二氧化鈦本身的高孔隙率將砷吸附移除，雖然此法可藉由氧化改善三價砷不帶電問題，但應用於實場時尚得考慮光照週期是否足以使二氧化鈦有效地進行光催化反應(Yang et al., 1999; Lee and Choi, 2002; Guan et al., 2012)。Nikolaidis (2003)以大規模的零價鐵實場系統進行實驗 8 個月，可有效地將水中的砷含量降低至 0.01 mg/L，砷的去除率達到 99%，然而出流水經過過濾後仍然殘有高含量的鐵屑，因此後續尚需增加鐵的去除單元(Nikolaidis et al., 2003)。陰離子交換樹脂亦可用於砷的去除，且其具有吸附速度快、高吸附容量與可再生等特點，但樹脂再生需使用高濃度的酸液。Akin (2012)利用廢棄紅泥土(waste red mud)合成具有磁性的奈米顆粒(Fe_3O_4)，結果顯示其對於模擬廢水與天然地下水的砷皆有不錯的去除效果。

國內亦有學者研究利用水熱法合成磁性奈米鐵氧磁體尖晶石，測試其對水體中含砷污染之吸附效能(游鎮烽，2011)，發現在 pH 3 至 11 的操作區間，隨著 pH 愈低此吸附劑對於砷有愈佳的吸附效果，且經由分析結果顯示，被吸附於鐵氧磁體上的五價砷並不會被其晶格內的二價鐵還原成更具毒性的三價砷，因此不會對水體環境產生更大的危害。游鎮烽(2011)實際將磁性奈米鐵氧磁體尖晶應用於受砷污染地下水之整治，當添加 0.05 g 之吸附劑量於地下水體積 10 mL，進行為期 4 h 的吸附時間，不論在中性或酸性條件下，砷的移除效率可達 91.7 % 以上，但鐵氧磁體於酸性環境下(pH < 2)會有些許鐵溶出。



利用吸附劑去除物質的缺點是會產生有毒的污泥或副產物，且當目標物質濃度過低時，吸附效果不明顯，因此濃度是吸附劑吸附法的一大限制因子，而砷在水體中的濃度偏低，故不適合以吸附劑吸附法去除水中砷。另外，使用吸附劑吸附法還得考慮吸附劑的殘留，如懸浮性的奈米級二氧化鈦與鐵屑顆粒，如何將之完全回收也是需要考慮的問題之一。

（二）曝氣沉澱法

曝氣法是將地下水抽至地表上後，利用其水體中可能含有的鐵、錳離子，經氧化反應後而形成天然鐵氧化物，進而吸附砷。因此，水中的鐵錳濃度與砷濃度之比例關係，對砷的移除效率有相對的影響。[USEPA \(2010\)](#)表示當鐵與砷的質量比接近 20:1 時，砷的平均移出率約為 85%。由於不同地點的鐵與砷比例不盡相同，故在進行此法時，應先評估地下水中鐵、錳與砷的含量比例，是否能有效移除砷。此時，可先利用下式進行試算([McNeill and Edwards, 1997](#))，初步估算天然鐵氧化物對於砷的移除效率。

$$\text{Arsenic sorbed (\%)} = \frac{K_{\text{abs}}[\text{Fe}]}{1 + K_{\text{abs}}[\text{Fe}]} \times 100\% \quad (\text{式 3-1})$$

式中

K_{ads} ：平衡常數(mM^{-1})

$[\text{Fe}]$ ：水體中總鐵濃度(mM)

（三）砂濾法

砂濾裝置為水處理上較早採用之過濾方式，濾池通常以長方形鋼筋混凝土構築，濾床底部鋪設濾石作為集水裝置，並於其上填充濾砂，有效砂粒約在 0.15 至 0.35 mm。操作時濾速控制約在 5 至 10 m/day，濾率控制可藉由設置調節井，控制過濾池池底集水渠流出水之流量。砂濾裝置示意圖如圖 3.4 所示。藉由砂濾裝置可有效濾除、沉澱及吸附等污染物，其亦對水中微量污染物別具去除成效。[Berg et al. \(2006\)](#)則利用砂濾裝置進行含砷地下水體之處理，探討砂濾裝置對含砷地下水之移除成效、機制與影響因子。地下水中主要實測數值包括砷、鐵、錳與磷等物質。其研究結果顯示，砷的去除效率約 80%。其中，低於 70%



的去除率可能歸因於鐵濃度較低(<3.7 mg/L)與較高的磷酸鹽濃度(>2.5 mg/L)影響，地下水中的含鐵量為影響砷移除效率的關鍵因素。此外，為釐清曝氣砂濾的機制及砂濾填充物之影響，故進行批次式的共沉澱試驗，並比對現場砂濾裝置的砷去除結果。結果顯示共沉澱對砷的去除效率介於 10 至 70%之間；若為連續式曝氣砂濾方式，則對砷的去除效率介於 20 至 88%之間。表示填充砂層確實可有效防止化合物的沉積以促進去除速率，更能確保出水品質，同時也有助於使用者的操作及維護。

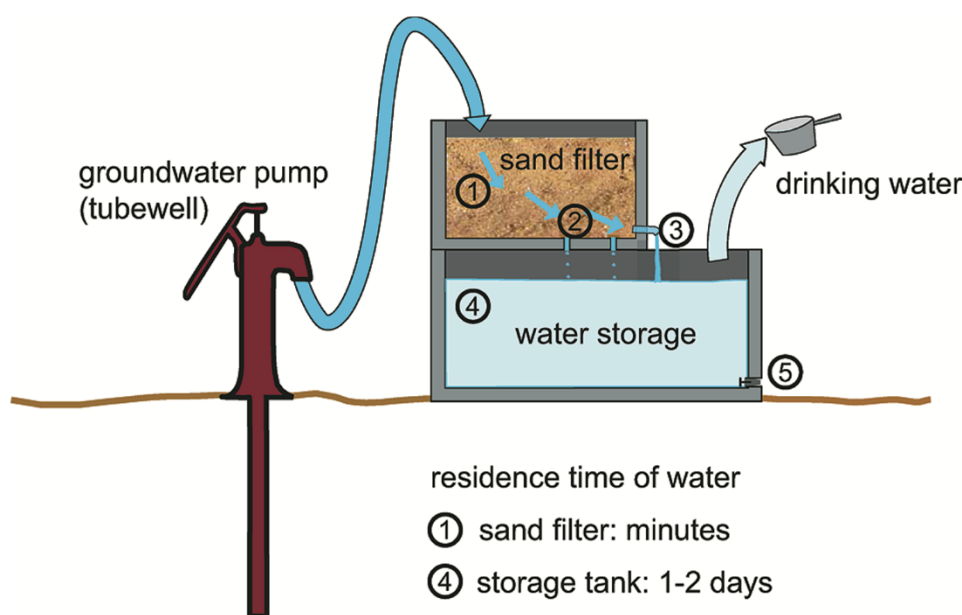


圖 3.4 砂濾裝置示意圖

(四) 曝氣沉澱法

化學混凝法是將化學混凝劑添加至水中並與水中的砷直接接觸產生凝聚作用，而凝聚形成的膠羽(floc)可藉由沉澱移除，有文獻表示在水中加入鐵有初步氧化砷的效果(Farrel et al., 2001)。混凝法對於砷的去除具有相當顯著的效果，而此方法具有成本較低及施作容易的優勢。移除水中砷的常用混凝劑包含氯化鐵、多元氯化鋁、硫酸鐵、硫酸亞鐵、硫酸鋁等，氯化鐵及硫酸鋁則較常被使用。其中，氯化鐵在處理五價砷的移除效果時明顯優於硫酸鋁，當氯化鐵處於 pH 值約為 6 至 8 時可以達到最佳移除砷之效果。

Hering (1997)利用氯化鐵與明礬，進行水中砷的混凝去除，發現當水中存有天然有機物時，氯化鐵與五價砷的混凝去除效果會下降，且兩者混凝效果皆



會受到 pH 的限制，而三價砷的去除效率更是不明顯，且會受到原水成分的影響，例如當水中存有硫酸鹽及天然有機物時，會減低氯化鐵除砷的效果。化學混凝劑又可分為陽離子型、陰離子型與非離子型混凝劑，[Baskan and Pala \(2010\)](#) 使用硫酸鋁此種陽離子型混凝劑，以沉澱/共沉澱法(precipitation/coprecipitation)去除飲用水中的砷，結果顯示在低初始砷濃度下，以高硫酸鋁劑量可得最佳的砷去除效果，反之，在高初始砷濃度下，低硫酸鋁劑量即可得到不錯的砷去除效果，且陽離子型會比使用陰離子型與非離子型混凝劑，具有更佳砷的去除效果。

常見的混凝劑如鋁、硫酸鐵、氯化鐵、消石灰及聚合氯化鋁等，種類多樣且易於取得，但缺點是會釋放出氯化物與有毒廢污泥，而這些物質後續的處理又是一道問題，化學沉澱法亦受到原水組成是否產生競爭吸附位置、污染物濃度低必須提高加藥量等限制因子，影響到其應用於實場的實用性。

(五) 現地生物整治法

現地生物整治法是一種以自然的形式來去除環境中的污染物質，藉由人工或自然發生的方式，以微生物將污染物轉移或降解成毒性較低或無毒性的型態。重金屬污染物無法被生物降解，但可由價態改變、吸附及甲基化而轉化。生物整治主要是將污染物轉換為毒性較低的物質，並不是只將污染物做相的轉換。但此方法不適用於低滲透性的土壤，以及微生物作用可能使水中呈缺氧狀態，使溶解態三價砷濃度上升。

[Zobrist \(2000\)](#)將細菌 *Sulfurospirillum barnesii* 放置於厭氧環境下生長時，可將砷酸鹽 As(V)還原成亞砷酸鹽(As(III))，並將三價鐵還原為溶解態的二價鐵。砷酸鹽與其他礦物的結合方式會影響砷酸鹽的還原速度。

(六) 電容去離子法

電容去離子(capacitive deionization, CDI)技術應用於處理含砷地下水污染問題已成國際趨勢。本研究團隊過去接受環保署土污基管會補助研究與模場試驗專案，分別執行 104 年度「以電容去離子技術移除地下水中砷之研究」、105 年度「建構電容去離子系統整合模組處理含砷地下水之先驅試驗」及 107 年度「電催化/電吸附同步去除砷之技術開發」等計畫之研究成果，以完成 CDI 技術應用於地下水砷污染的初步驗證，成功證實電容去離子技術可應用於分離地下水砷污染之潛力，該研究成果已發表於國際知名 SCI 期刊，開啟國際知名度，目前持續有眾多專家學者引用本研究團隊發表的文章，為領先的研究群組之一。



砷於 CDI 裝置中的移除機制主要是在外部電場(1.2 V)的作用下，As(V)可被陽極吸引而電吸附去除；As(III)則無法直接以電吸附作用去除，主因為 As(V)在自然水體中是帶負電；而 As(III)在自然水體中不帶電荷。但值得一提的是，在陽極活性碳電極的表面上觀察到有砷的氧化還原反應發生，部分的 As(III)進而轉變成 As(V)後被電吸附去除(Fan et al., 2016)。因此，本研究進一步將上述砷的去除機制繪製成示意圖如圖 3.5 所示。再者，與傳統砷處理技術比較，本研究成果證實 CDI 技術可有效處理含低濃度(<1 ppm)砷污染之地下水體，同時可達到臺灣環保署所訂定之地下水水質管制及監測標準、灌溉用水水質標準以下之砷規範濃度(Fan et al., 2017)。

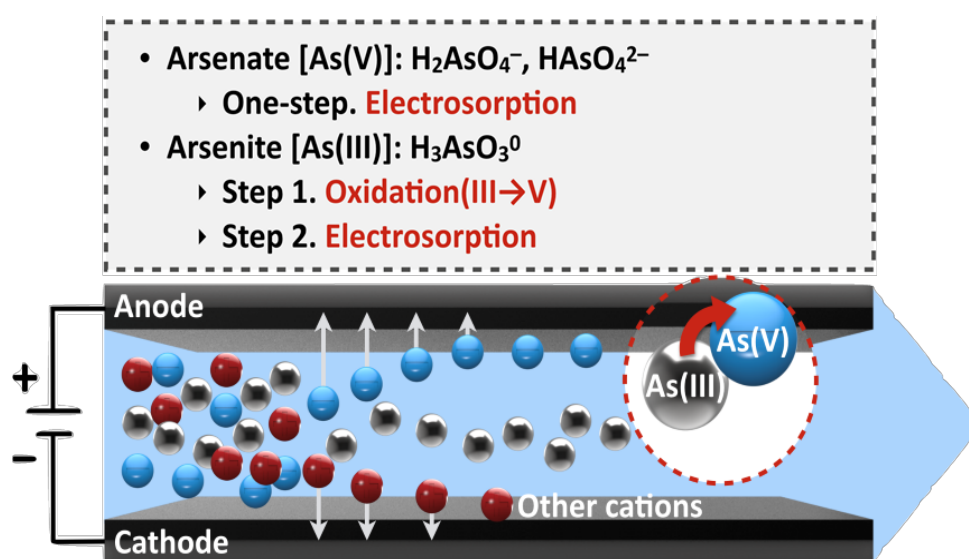


圖 3.5 砷於 CDI 裝置中移除機制示意圖

(七) 薄膜法

現薄膜技術具有選擇性高及操作簡易等優點，因此廣泛用於各種產業。逆滲透(reverse osmosis, RO)是目前全球用於海水淡化與去除離子的主流技術，其原理是給予系統壓力差驅動某些分子通過薄膜，使無法通過的分子隔絕在薄膜的另一端。其他常見的薄膜法，依照孔徑大小可分為：奈米過濾(nanofiltration, NF)、超過濾(ultrafiltration, UF)、微過濾(microfiltration, MF)。

Kang (2000)利用 RO 逆滲透比較不同 pH 值條件下，0.05 mg/L 的三價砷與五價砷去除效果。研究結果指出，利用薄膜進行除砷程序，只對五價砷有較佳去除效果，三價砷的去除效果僅有 20%，只在 pH 值為 10 時，去除效果提升至 43%，這是因為薄膜法仍受限於中性下三價砷不帶電，因此當 pH 大於 9.2



時，三價砷會以帶負一價電荷的亞砷酸分子型態存在於水中。[Figoli \(2010\)](#)調配五價砷之模擬水樣，使用兩種商業奈米過濾薄膜進行五價砷的去除，發現五價砷的去除效率會受到 pH、溫度、初始濃度等參數影響，然而此方法最大的限制是砷的初始濃度必須要到達一定程度，才會有較大滲透壓而使其去除效果增加。

[林財富\(1999\)](#)探討國內市售小型逆滲透設備(價格由台幣 7,000 元至 25,000 元)，對地下水中砷以及 TDS 的去除效果，結果顯示，處理低濃度砷原水(0.1 mg/L)時，平均可達 86%之去除效果，而處理高濃度砷原水(1 mg/L)時，砷之去除率可達 99%，然而這些逆滲透設備其水回收率僅 30%，顯示 RO 系統除砷相當的耗水。薄膜法雖然具有選擇性高及操作簡易等優點，但去除效能仍受到污染物濃度(不利於分離低濃度的污染物質)與三價砷不帶電等因子而有限制，另外其操作與維護成本較高，需要在高壓下操作，以及能源需求較高，且在使用一段時間後薄膜表面會有表面積垢的問題。



3.3. 循環經濟材料：生物炭

3.3.1. 生物炭的定義與起源

根據國際生物炭倡議組織(International Biochar Initiative, IBI)的定義，生物炭(biochar, BC)是指在缺氧條件下，生物質(biomass)經過高溫熱裂解(300–1000°C)、碳化，伴隨合成氣、生物油及石油等生成的多孔碳質的固體產物(Tripathi et al., 2016)。BC可將生物質固體廢棄物轉換為具有經濟價值或吸附能力的材料，同時達到環境友善及資源循環的雙重目標。因此在追求綠色能源永續發展的現在，BC的應用備受產業界及學術界重視。故本研究恰巧完全符合臺灣政府近年來積極推動「廢棄物資源化」策略，目的旨在提升資源使用效率，以達成資源全循環、零廢棄物的願景。而環保署亦參考歐盟及荷蘭作法擬定循環經濟的策略，把廢棄物轉換為再生資源，強調資源永續性及可循環再生的循環經濟。

BC的生成是一種相當古老的技術，其應用最早在一個世紀以前，美國自然學家H.H. Smith(1851-1919)在亞馬遜盆地及中美洲區域觀察到，當生物炭置於附近的土壤後可以改善土壤的性質，令當地所種植出來的作物產量及品質提升。於過去的十年之間，生物炭在各種農業及環境問題上進行了廣泛的研究。尤其生物炭對特定污染物的固定化，土壤品質的改善及與氣候變化有關的碳固存皆有相當充分的影響力。此外，生物炭還具有對受污染廢水中存在的重金屬及有機化合物的親和力，並且可以與之保存。值得一提的是，生物炭可以從各式農業廢棄物的燃燒或垃圾掩埋場中的殘留物中生成，且因為具有多重效益，即經濟效益提升，反而相對地降低製作成本，同時仍能解決廢棄物問題及資源循環的初衷，達成廢棄物零廢棄的目標。由於上述因素，有關生物炭的研究在過去幾年中以指數速度增長，對於環境保護上早已存在相當高的價值。

於1980至2014年期間在土壤和水環境中的生物炭吸附砷的整治有關之科學期刊一直不斷地在穩定成長。圖3.6顯示了世界各地的專家學者對生物炭應用於整治方面作為研究議題的興趣日益增長，土壤和水的整治趨勢已從科學研究(scientific research)階段擴展到工程應用(engineering application)。在過去十年，為了研究生物炭作為固定砷的土壤改質劑的有效性，實地規模(field scale)和盆栽試驗(pot experiment)的相關研究顯著增加。然而，關注於土壤整治的研究與以水為介質的砷整治相關研究等，兩者之間仍存在差距。只有少數研究關注的是土壤中的固定化而非水的研究。同時，又有更多研究關注於生物炭的生產技術，關心不同生物炭生成的種類。因此，砷的去除機制是相當缺乏研究的。目前有關於生物炭存在於現有科學期刊的應用，主要涉及生物炭在技術、經濟、



氣候變遷、土壤品質和整治、水及廢水的整治等相關方面的應用。隨著對生物炭及其表面改質的科學研究的興趣日益增加，通過增強生物炭的功能方面以及未來工程規模應用，對生物炭在水和土壤污染中的整治機制的綜合理解。因此，本計畫將關注於生物炭在地下水環境中固定(immobilization)或去除砷的技術，進一步探討生物炭的製備和性質之研究，以釐清於地下水體環境中生物炭吸附砷的機制。

綜上所言，生物炭的利用不僅兼具環境與資源的雙重的「減碳」效益，當其埋入土壤中時，亦有助於減少溫室效應氣體的排放，達到「固碳」效果，延緩地球溫暖化的趨勢。因此，目前溫室氣體過度排放所導致的氣候變遷現象日趨嚴重的狀況下，若能將大氣中之二氧化碳藉由植物行光合作用與熱化學轉換技術的方式，轉換為固定之生物炭的形式隔離，必可改善溫室效應所導致之全球暖化、氣候變遷現象等急迫的環境問題。同時，若能充份利用國內農業廢棄物資源，轉換為可用之生物炭農業資材，可使國內農業廢棄物更有效達成多目標用途，並可藉以提高國內農業廢棄物之利用效率；生物炭的利用不僅可復育荒廢休耕之土地，也可增加單位土地面積的作物產量，兼具資源、環保與經濟三重貢獻，達到永續經營之目標，為臺灣建立永續發展的良好基礎(蔡佳儒，2016)。

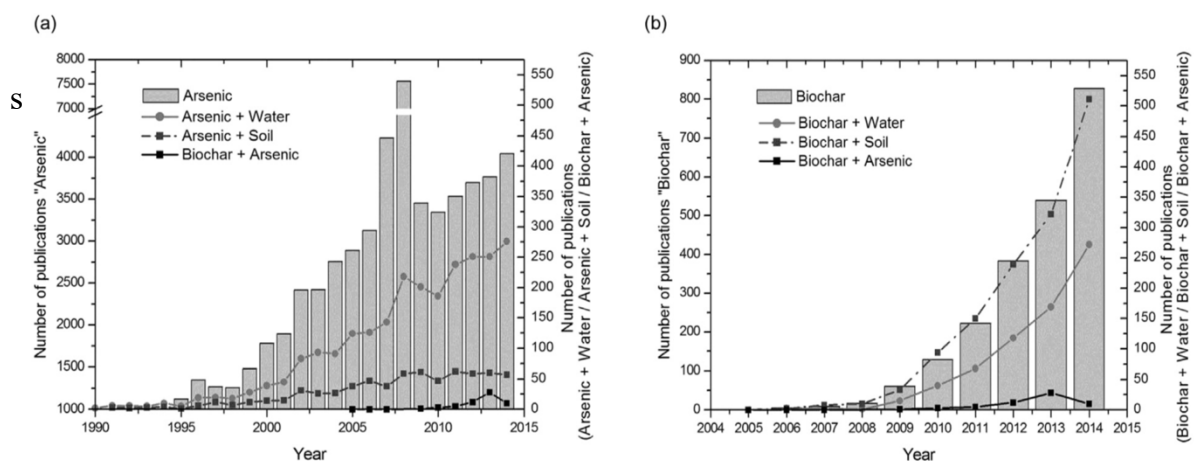


圖 3.6 於科學期刊中索引(a)砷及(b)生物炭文獻之 SCOPUS 資料庫數據 (Vithanage et al., 2017)



3.3.2. 生物炭的特性

生物炭生產技術及其效能早已是眾所週知的知識(Ahmad et al., 2014; Tan et al., 2015)。Tan et al. (2015)已經證明了慢速熱裂解(slow pyrolysis)是 BC 生產中最常用的技術，且亦廣泛應用於水及廢水的處理。生物炭可以通過使用各種熱化學程序(見圖 3.7)從植物、作物殘餘物、木質生物質、動物排泄物、骨骼或都市的固體廢體廢氣物中生產，熱化學程序(thermochemical processes)包括慢速熱裂解、快速熱裂解(fast pyrolysis)、水熱碳化法(hydrothermal carbonization)、直接碳化(flash carbonization)、焙燒及汽化(gasification)等(Meyer et al., 2011; Rajapaksha et al., 2014)。

生物炭的產量及其特性係取決於熱化學程序、操作條件及原料。目前已經確定來自慢速熱裂解的生物炭，其低溫衍生物具親水性及芳香性，然而，亦導致表面酸度的提升及具有極性的特性。生物質的分解主要於 200–500°C 之間發生通過部分和全部的半纖維素(hemicellulose)分解、整體的纖維素分解及部分的木質素分解(Rutherford et al., 2012)。生物炭中灰份(ash)的含量會對污染物的固定化(immobilization)產生影響，隨著熱解溫度的升高，灰份的含量會逐漸增加。在 700°C 下生產的高針葉松(pine needle)生物炭的灰份含量比其生物質高了 10 倍，這可能是由於鹼性礦物質及有機物質的積累隨著熱裂解溫度的升高而增加(Ahmad et al., 2013)。生物炭的元素組成隨熱解溫度而變化，取決於原料的類型。隨著生產溫度的升高，碳含量趨於增加，而在熱解過程中形成氣態產物的氮、硫、氫及氧的含量則會減少(Ahmad et al., 2014; Jin et al., 2014)。由生物固體和動物糞肥生產的生物炭通常含有大量的氮、磷、鉀及硫(Ahmad et al., 2014; Mohan et al., 2014; Jin et al., 2014; Laird et al., 2010)。而源自於植物生物、糞肥及生物固體廢棄物的生物炭通常比木質原料生產的生物炭相比，具有較高的氮、磷、鉀及硫的特徵。Liard et al. (2010)表示，當溫度從 350°C 上升至 600°C 時，熱解過程中幾乎有一半的氮及硫會損失。同一個作者還發現，生物炭中的所殘留的氮元素並不具有生物可利用性，而磷的生物利用度則取決於土壤 pH 值。因此，磷表現出在鈣質土壤中的低生物利用度和在酸性土壤中的高生物利用度。

物理特性，包括孔隙結構、比表面積及吸附效能，其與熱裂解的溫度及原料組成有關(Downie et al., 2009a; Downie et al., 2009b)。存在於原料中的揮發性化合物傾向於隨著熱解溫度的升高而從基質中除去。這提升了比表面積與灰份含量，同時，減少了表面官能團以及交換位點。隨著熱裂解溫度的升高，脂肪族化合物(aliphatic carbon)轉化為芳香環(aromatic rings)，形成類石墨烯



(graphene-like)的結構，改善了生物炭的孔隙分布、孔隙體積及比表面積(Ahmad et al., 2014)。在縮合芳香環(condensed aromatic ringss)中含有大量碳的生物炭往往具有很少的官能基。表面官能基在生物炭的吸附能力中起著至關重要的作用，官能團的含量和類型取決於原料和熱解溫度(Uchimiya et al., 2013; Kim et al., 2013)。具有低芳香性的低溫炭含有更多的 C=O 和 C-H 官能基，可促進污染物的吸附(Glaser et al., 2002)。

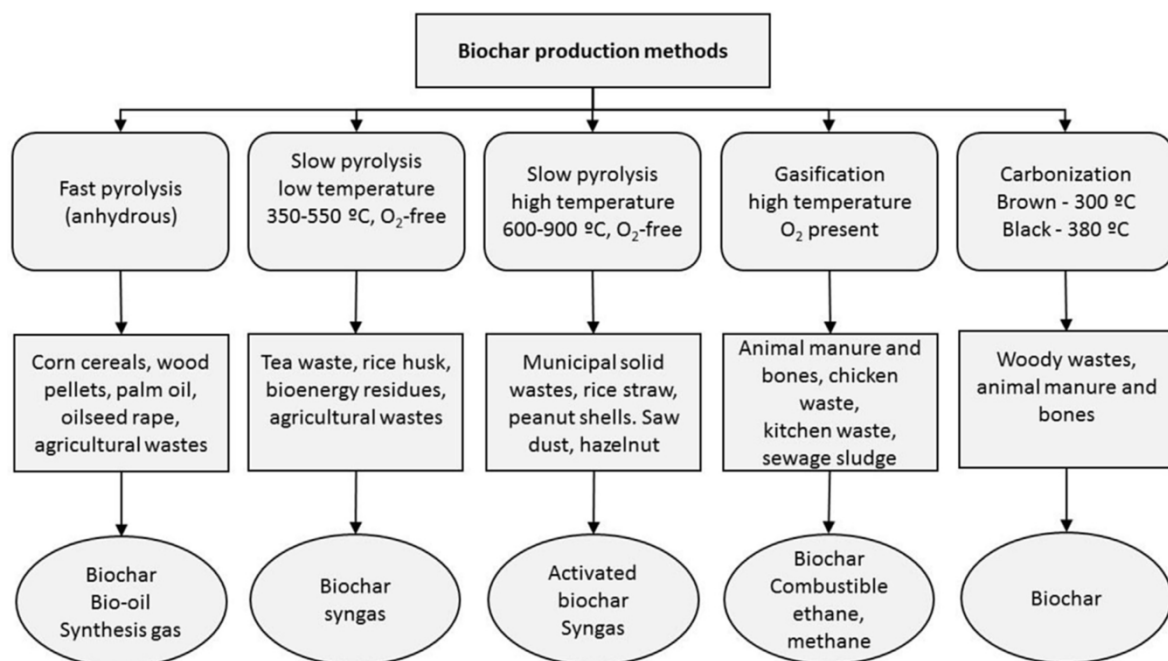


圖 3.7 生物炭的生產技術與常見的原料類型之示意圖(Duku et al., 2011)



3.3.3. 生物炭之應用潛力

生物炭的發展潛力以受各國重視，成為近年新興的有機資源材料，可有效將生物廢棄物資源化，其製作方式係將生物廢棄物於低氧或無氧的狀態下進行高溫熱裂解所形成之產物，其具有高生物惰性，不易被生物進行分解，且其半衰期長 1000 年以上，目前被大量應用於碳封存(Woolf et al., 2010)及土壤/地下水復育(Atkinson et al., 2010)。經熱裂解之生物炭含有許多有機官能基，且生物炭表面呈微鹼性，使得材料表面之親/疏水及酸/鹼性質均不相同(Krull et al., 2009)，有利於吸附過程中與吸附質之間的相互作用。另一方面，BC 在熱裂解後所形成的多孔性結構，將使得孔隙內部的比表面積提升，故具備相當優質的吸附效果，能夠吸附介質中的有機污染物，同時減少農作物對污染物的吸收(Yu et al., 2009)。再者，生物炭在經過熱裂解後除表面呈現微鹼性，具有中和酸性土壤的特性外，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/地下水復育之目的(Lehmann et al., 2011)。

在進行土壤/地下水復育的過程中，Liang et al. (2014)將磷酸鹽至於生物炭中，製作出磷酸鹽生物炭複合材料，並同時對土壤及地下水進行復育進行評估試驗，其目的係先利用複合材料之磷酸鹽誘發土壤及地下水中之重金屬發生固定化反應，再者，以生物炭吸附經固定化後之重金屬物質，初步測試結果顯示，此固定化方式對於鉛、鋅、鎘有良好的去除效果。另有研究中指出生物炭在吸附鎘金屬的過程中，機制包含兩種：(1)鎘化合物於鹼性條件下於生物炭表面進行沉澱、(2)生物炭中的陽離子與水中鎘離子進行交換交換(Chen et al., 2015)。再者，針對地下水中砷的去除，Niazi 的研究團隊，以紫蘇葉做為生物炭之生物質原料在 300 °C (BC300)及 700°C (BC700)下進行炭化，以應用於地下水中 As(III)及 As(V)的去除，首先於實驗室配製模擬含砷地下水之水樣，並以 BC300 及 BC700 對 As(III)及 As(V)進行吸附實驗，測試結果顯示兩者生物炭材料在進行吸附實驗室會將 As(III)轉換為 As(V)，其轉換效率約為 37–39%之間，且使用 BC700 材料於 pH 7 至 9 時，去除效率可高達 88–90%之間，並且在最後應用於實際地下水體中時，總砷的去除效率可提升至 97–100% (Niazi et al., 2018a)。為進一步提升對於地下水中砷的去除容量，

Xia (2016)製備出氯化鋅/活性生物炭($\text{ZnCl}_2/\text{activated biochar}$)複合材料，針對水體中之 As(III)進行吸附試驗，利用氯化鋅/活性生物炭複合材料的高比表面積，有效將比表面積由原先生物炭之 $124 \text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $517 \text{ m}^2/\text{g}$ ，同時利用氯化鋅上的官能基與水中 As(III)進行置換，進而提升複合材料對 As(III)的吸附容



量，其吸附容量相較於傳統活性碳的 1.4 mg/g 更有效提升至 27.7 mg/g。

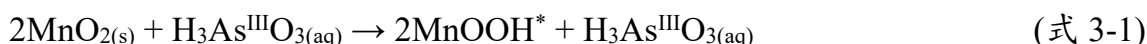
砷的吸附去除成效取決於生物炭的原料及生產過程，來自各種類型原料的生物炭，例如松木、橡木或樹皮等木質生物質、農業固體廢棄物、稻殼、生物固體物及動物排泄產物等，目前已大量應用於水中砷的去除之有效性。使用生物炭在水溶液中對砷，即 As(III)及 As(V)兩種砷物種的整治已經成功(Samsuri et al., 2013; Tavares et al., 2012)。譬如，原料為松毬衍生的生物炭與鋅共同負載之材料已被應用於從水溶液中去除 As(III)，去除效率 88% (Van Vinh et al., 2015)。另一方面，從廢污水污泥(即生物固體物(biosolids))中生產的生物炭在從水中去除 As(V)的成效非常優異(去除效率為 89%) (Agrafioti et al., 2014)。然而，大部分相關領域的研究學者僅關注於單一離子系統中砷物種的去除效率，僅有相當少數的研究對於生物炭，在多種物質(如有機物、陽離子、陰離子)存在時，對於無機形式的 As(III)/As(V)，產生的競爭性吸附之影響(Samsuri et al., 2013)，其相對應的理論基礎仍待進一步的釐清。



3.4. 二氧化錳/生物炭

在許多水文環境中(如稻田、氾濫平原、河流土壤及沼澤等)，土水界面的氧化還原條件皆有所異同(Luster et al., 2014; Shaheen et al., 2014)。氧化還原電位是影響砷與生物炭表面相互作用的關鍵因素之一(Rinklebe et al., 2016)。生物炭可以作為電子泵(electron pump)向更多的氧化物種提供電子(Joseph et al., 2010)。然而，生物炭表面的氧化速率是一個相當緩慢的反應過程，因此，生物炭也很容易接受來自其它還原劑的電子(Joseph et al., 2015)。在最近的一項研究中，在 200–700°C 的溫度下由木材及植物所生產的生物炭能夠可逆地接受及提供電子，每克的生物炭可接受及提供高達 2 mmol 的電子，具有高礦物灰份含量的植物生物炭顯示出比木材衍生的生物炭更高的電子交換能力(Klöpfer et al., 2014)。

生物炭表面附著氧化還原活性物質如 FeO(OH)、MnOOH ($E^0 = 1.5$ V)，MnO₂ ($E^0 = 1.2$ V)、NO₃⁻ ($E^0 = 0.88$ V)等，可有助於轉換移動性較高 As(III)物種成移動性較低的 As(V)物種，從而控制移動性較高且毒性亦高的砷物種的移動能力，令其儲存於受生物炭處理的土壤或水體系統(Rinklebe et al., 2016; Joseph et al., 2015)。目前已經發現，取決於原料類型之故，某些生物炭可由 Fe 和 Mn 的氧化還原活性礦物相組成，並且可以作為奈米顆粒存在(Joseph et al., 2013)。這些具備氧化還原活性特性的礦物相，可以促進與不同的砷物種的反應，即催化氧化還原反應，由於生物炭的管狀腔室與礦物相存在不同的電化學電位(Petter and Madari, 2012)。舉例而言，通過 MnO₂ 將 As(III)氧化成 As(V)，特別關注在土壤、沉積物及水體系統中整合移動的砷物種。在還原反應中，Mn(IV)首先還原成 Mn(III)，產生中間產物 MnOOH* (Herath et al., 2016)，如下式 3-1。



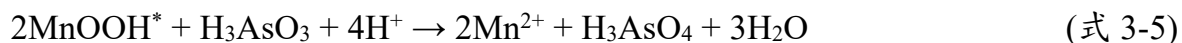
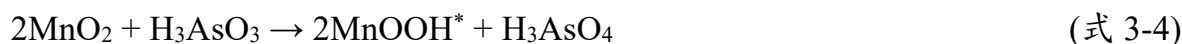
接著，MnOOH* 將 H₃As^{III}O₃ 氧化成 H₃As^VO₄，然後反應產物 As(V) 吸附在 MnO₂ 表面上，如下式 3-2。



綜上所述，二氧化錳(manganese oxides, MnO₂)具有相當優異的氧化還原活性，可與砷物種進行氧化反應，進一步將 As(III)轉換成 As(V)。MnO₂ 對砷所具備的高氧化性能已證實於眾多研究成果，且於水廠中實際應用(Scott and Morgan 1995; Bajpai and Chaudhuri 1999)。Driehaus et al. (1995)的研究證實 MnO₂ 氧化 As(III)為 As(V)的機制係涉及砷物種於系統間之擴散作用及吸附/脫附作用(Driehaus et al. 1995)。Scott and Morgan (1995)的研究則進一步對 MnO₂ 與砷



物種間的交互作用進行機制探討，包括還原物質(即 As(III))朝向氧化物(即 MnO_2)表面的移動、氧化物表面上的氧化還原反應及氧化物表面所釋放出的反應產物等三階段現象。於水溶液存在砷物種的條件下，As(III)可於初始階段被傳輸至 MnO_2 表面後，再通過 MnO_2 的氧化還原反應進而轉換成 As(V)，在此期間，還原成中間產物 MnOOH^* 累積於材料表面或進一步還原成 Mn^{2+} 。而後，其反應產物 As(V) 及 Mn^{2+} 則將於反應後釋出至溶液中。因此，下述方程式係描述 MnO_2 與砷物種之間的反應機制，顯示 As(III) 被氧化成 As(V) 所牽涉的氧化還原反應(Driehaus et al. 1995; Kim and Nriagu 2000; Manning et al. 2002)。



目前研究證實以 MnO_2 改質 BC，可提高對鉻及鉛的吸附(Dong et al., 2010)，但對砷的吸附能力的研究仍甚少。故本研究構想是選擇對砷具備高氧化還原活性的物質，即 MnO_2 ，其對 BC 進行表面修飾，見圖 3.8，可進一步把高毒性且高移動性的 As(III) 轉化成較低毒性且低移動性的 As(V)。因此，若能以 MnO_2 進行 BC 的表面改質結合成 MnO_2/BC 複合材料，乃是未來用於去除含砷污染地下水體的潛在材料(Liang et al., 2017)。

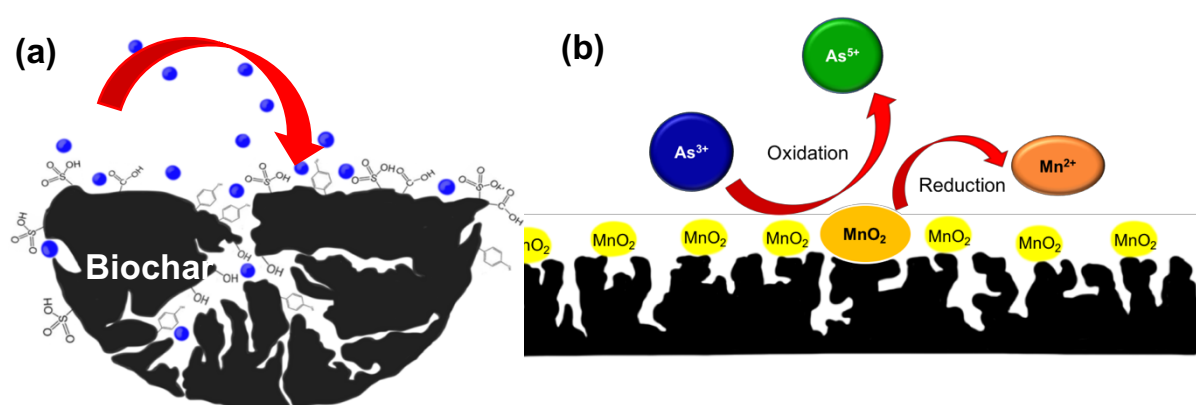


圖 3.8 (a)典型的多孔性 BC 表面所含的不同官能基之示意圖及(b)砷物種與 MnO_2 反應機制之示意圖



四、研究方法與過程

4.1. 研究流程與架構

本計畫主要落實環保署 107 年度的施政目標及策略，強調廢棄物高值化、永續資源及循環再生的循環經濟，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、零廢棄的未來目標。研究架構圖如圖 4.1 所示。

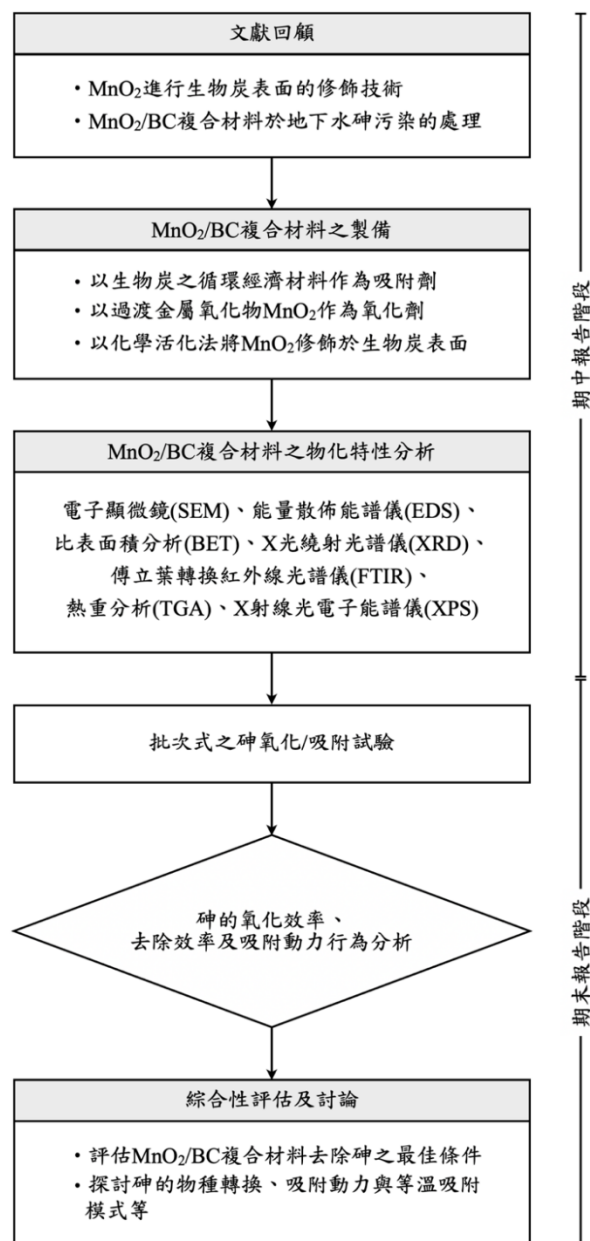


圖 4.1 研究流程架構圖



4.2. 研究方法

4.2.1. 生物炭材料之製備

本研究的製備生物炭的程序係採用硬模板法(hard template method)，將稻殼合成為一階層孔洞碳(hierarchical porous carbon)材料，如圖 4.2 所示。而本研究的稻殼係購買於臺灣臺北市的建國假日花市，其原料係從農業廢棄物中收集以作為循環經濟材料。首先，市售的稻殼帶回實驗室後先以逆滲透(RO)水洗滌數次以除去灰塵和一些無機雜質。再者，將清潔過的稻殼原料放置於烘箱內以 105°C 下乾燥 24 小時，在後續欲使用前將其水分含量降低。接著，將上述過程後之稻殼原料放置管狀高溫爐內，以 10 °C/min 的升溫程序將溫度提升至 500°C，並於管狀高溫爐內填充氮氣令環境狀態達到缺氧或無氧的條件，進行不完全燃燒的熱裂解(pyrolysis)碳化步驟持續 1 小時，以形成稻殼碳化料，即生物炭，並於之後文內表示為 BC。



圖 4.2 生物炭的製備方式流程圖



4.2.2. 二氧化錳/生物炭複合材料之合成

MnO₂/BC 複合材料之製備方法乃採化學沉積法，主要參考 McKenzie (1980) 所提出之高錳酸鉀(potassium permanganate, KMnO₄)沉積法，見圖 4.3，可透過 KMnO₄ 的強氧化特性以促進反應進行，將 MnO₂ 成功披覆於 BC 表面。合成之方法描述如下，秤取約 200 g 的 BC 於 RO 水中清洗數次，接著，置於烘箱中調整溫度在 105°C 下乾燥 24 小時。乾燥後的 BC 將其搗碎後，以 60-230 目的篩網大小篩分 BC 材料，保留並收集通過篩網的 BC 粉末。再者，為進一步合成 MnO₂/BC 複合材料，首先，秤取約 1 g 的 BC，將其加入在 100mL 的 20、50、100 及 150 mM 的四水合乙酸錳(manganese(II) acetate tetrahydrate, Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O)溶液中劇烈攪拌使之均勻混合，並於室溫下置於超音波振盪機中震盪約 30 分鐘。爾後，在連續攪拌期間謹慎地加入 100mL 的 KMnO₄，為了要與 Mn(II)達化學平衡。混合溶液進而產生 MnO₂ 的深棕色沉澱，即表示成功披覆過度金屬氧化物 MnO₂ 於 BC 材料上製備而成之 MnO₂/BC 複合材料。再將深棕色的混合液置於磁石攪拌器中以 800 rpm 下攪拌 30 分鐘，並控制於溫度 80°C 的環境條件。最終，待程序完成後將配製而成的液體冷卻至室溫後，混合液再通過孔徑為 0.22 μm 的過濾膜將材料收集及過濾，期間將過濾後收集的 MnO₂/BC 複合材料以 RO 水徹底沖洗。收集於濾片上呈泥漿狀的材料，進一步將其置於烘箱中調整溫度至 80°C 乾燥 36 小時，以成功披覆過度金屬氧化物 MnO₂ 於 BC 材料上，得到對應於 Mn(II)濃度的 MBC-20、MBC-50、MBC-100 及 MBC-150 等 MnO₂/BC 複合材料。MnO₂/BC 複合材料保存於室溫及適當的容器中，且避免陽光直接照射或洩漏。

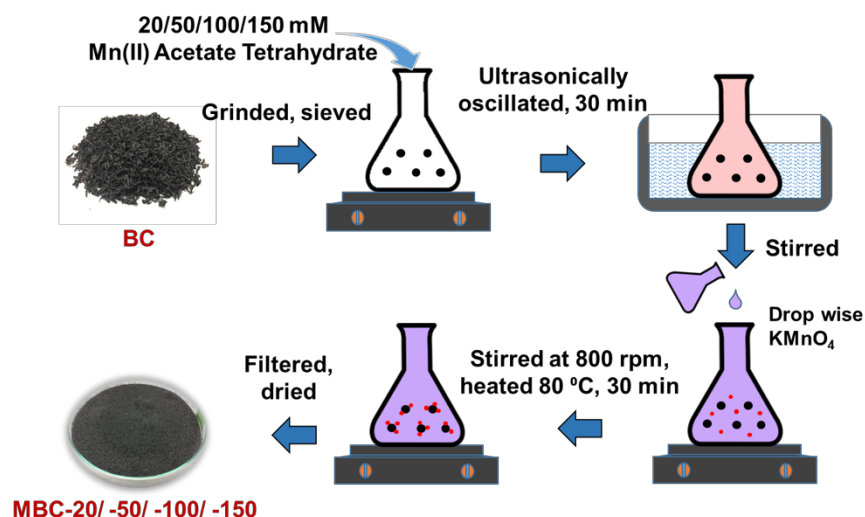


圖 4.3 MnO₂/BC 複合材料之製備流程



4.2.3. 二氧化錳/生物炭複合材料之評估

為確保在製作材料過程中之物理及化學特性，研究中選用不同方式從物理及化學角度對於材料特性進行研析，利用儀器分析以鑑定本研究計畫所自製之 MnO_2/BC 複合材料之物化特性，進而有益於預測複合材料對吸附試驗結果的可能影響。就物理特性分析而言，本研究利用場發射掃描電子顯微鏡觀察 MnO_2 於 BC 材料上之沉積效果，比表面積及孔徑測定儀確定材料表面孔洞特性，熱重分析瞭解 MnO_2/BC 複合材料的元素比例分布及高溫熱裂解反應的行為，X 光繞射光譜儀進行複合材料晶型結構分析。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 MnO_2/BC 複合材料表面官能基分析，X 射線光電子能譜儀進行複合材料表面化學的鍵結型態等元素組成分析及以界達電位預測複合材料在水溶液中的分散情況並進行複合材料的等電位點的變化等。

以下就各類物化分析儀器進行概要性之描述：

(一) 場發射掃描電子顯微鏡暨能量散佈能譜儀(field emission scanning electron microscope & energy dispersive spectrometer, FE-SEM&EDS)

FE-SEM 之掃描電鏡係利用高能量之聚焦電子光束(electron beam)激發樣品表面，接收來自原子激發之訊號，於試樣表面逐點掃描成像，可用來分析塊狀或粉末顆粒之材料、纖維及表面結構等。而成像信號可以是二次電子、背散射電子或吸收電子。其中二次電子是最主要的成像信號。由電子槍發射的能量為 5–35 keV 的電子，以其交叉斑作為電子源，經二級聚光鏡及物鏡的縮小形成具有一定能量、一定束流強度和束斑直徑的微細電子束，在掃描線圈驅動下，於試樣表面按一定時間、空間順序作柵網式掃描。電子束會與標本的電子雲交互作用釋出低能量電子，產生二次電子發射(以及其它物理信號)，二次電子發射量隨試樣表面形貌而變化。二次電子信號被探測器收集轉換成電訊號，經視訊放大後輸入到顯像管柵極，調製與入射電子束同步掃描的顯像管亮度，得到反映試樣表面形態的二次電子像，藉此可以觀察表面形態。因此，為觀察電極表面上活性碳與電催化材料結合後，其孔洞結構分布情形。另外，亦可觀察到修飾於活性碳電極表面之電催化材料其孔隙構造、顆粒大小、修飾厚度等，FE-SEM 將有利於觀察材料表面上細微的物化反應。

EDSs 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。



(二) 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 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 Brunauer-Emmett-Teller (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。由比表面積及孔徑分布的測定結果，有助於釐清砒於電催化材料複合碳之電極表面孔洞間吸附情形。

(三) X 光繞射光譜儀(X-ray diffraction, XRD)

藉由 XRD 以鑑定待測樣品的晶體結構，其中，晶體即為原子或原子團在空間中規則排列而成的固體。其原理係利用 X 光射入待測樣品使原子散射，令兩個或兩個以上的散射波相互疊加，以致於產生繞射現象。XRD 即是收集原子散射後所產生的相位差，疊加後作為訊號強度，透過偵測器收集以得到待測樣品的繞射圖譜(diffraction pattern)。繞射圖譜常以繞射強度對繞射角作圖，將此繞射圖譜經過結晶面標定過程後，便可得到待測樣品的結晶結構，利用此儀器可鑑定空間中規則排列之原子的點及面。

(四) 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。其原理係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-朗伯定律(Beer-Lambert law)。



(五) 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，即可判定材料的裂解溫度、熱穩定性、成分比例、樣品純度、水份含量、還原溫度及材料的抗氧化性等特性。

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

X 射線光電子能譜儀亦可稱為電子能譜化學分析儀(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)。其儀器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 nm 到 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。



4.2.4. 砷氧化/吸附行為及去除效率分析

第三階段為完成 MnO_2/BC 複合材料提升含砷地下水處理成效的可行性分析，示意圖如圖 4.4，本研究計畫以批次式吸附實驗進行，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 MnO_2/BC 複合材料與之添加，接著在室溫下以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 $0.22\ \mu\text{m}$ 的過濾膜以去除水樣中的 MnO_2/BC 複合材料，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)進行砷物種轉換的分析。

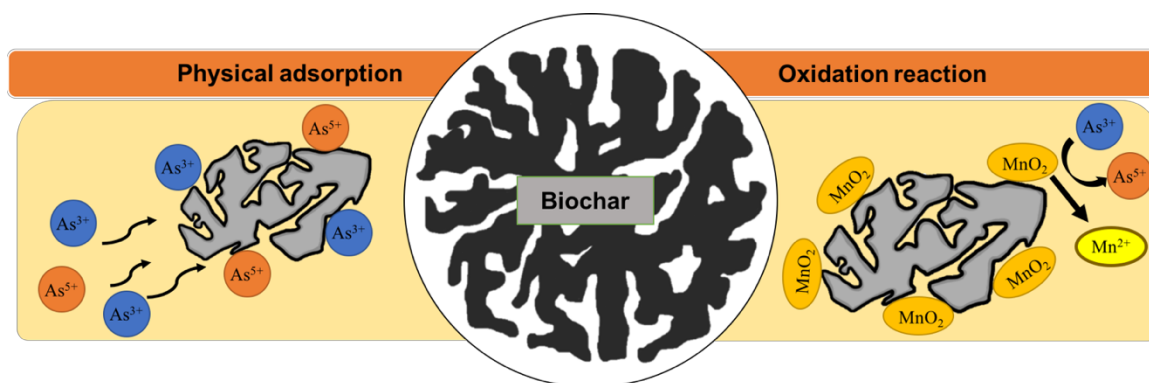


圖 4.4 以 MnO_2/BC 複合材料於地下水砷污染整治之示意圖



實驗結果則進一步以 Langmuir 與 Freundlich isotherm 兩種等溫吸附模式模擬 MnO₂/BC 複合材料對含砷地下水兩者間的吸附行為。以擬一階動力方程式(pseudo-first order kinetics)分析砷在 MnO₂/BC 複合材料上的吸附動力及速率。砷的吸附成效則以移除容量評估 MnO₂/BC 複合材料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。

(一) 三價砷之氧化效率

本研究推測三價砷的去除機制可能為三價砷物種的氧化反應，因此，三價砷的氧化效率(oxidation efficiency)被用來評估在氧化/吸附試驗中。三價砷物種轉化成五價砷物種的氧化效率可以藉由下式 4-1 進行計算：

$$E_{\text{oxi}}(\%) = \frac{C_0^{\text{As(III)}} - C_t^{\text{As(III)}}}{C_0^{\text{As(III)}}} \times 100\% \quad (\text{式 4-1})$$

式中

E_{oxi} ：三價砷轉化為五價砷的氧化效率(%)

$C_0^{\text{As(III)}}$ ：三價砷於系統中之初始濃度(mol/L)

$C_t^{\text{As(III)}}$ ：三價砷於系統中反應平衡後之殘留濃度(mol/L)

(二) 砷之吸附容量

移除容量(removal capacity)之計算被用於評估每單位 MnO₂/BC 複合材料於批次式的吸附實驗過程中所吸附之總砷含量，公式如式 4-1。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{式 4-1})$$

式中

q_e ：於平衡濃度(C_e)下之計算出之移除容量(mol/g)

C_0 ：初始系統總砷濃度(mol/L)

C_e ：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 MnO_2/BC 複合材料之質量(g)

(三) 擬一階動力吸附理論

擬一階動力學模式(pseudo-first order kinetic equation)又稱為 Lagergren rate equation 其模式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。擬一階吸附動力方程式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{式 4-2})$$

式中

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)

(四) 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。Freundlich 於 1907 年依照其實驗結果提出的模式。Langmuir 於 1916 年提出的單分子層吸附理論。因此本研究計畫中，使用 Freundlich 與 Langmuir 兩種吸附模式，以描述水中砷與複合材料兩者間的吸附情形。

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 於 1918 年提出此理論，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，其基本假設條件如下：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{式 4-3})$$

式中

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 ：系統平衡時之吸附濃度(mg/L)

K_L ：Langmuir 等溫吸附常數

另一方面，Freundlich 等溫吸附模式為一種經驗式，依據實驗結果推算而得，Freundlich 於 1906 年進行一項碳黑的實驗時發現，在不同濃度下單位質量吸附劑與溶劑濃度比例並非一項常數。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。其公式表示如下式：

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

式中

q_e ：吸附劑達平衡濃度時的吸附容量(mg/g)

C_e ：液相溶液之平衡濃度(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)



4.3. 研究設備與貴重儀器

本研究計畫預期會使用之研究設備與貴重儀器如下所示：

- (一) 擬往復式水域震盪機：於氧化/吸附實驗中作為 MnO/BC 複合材料與含砷水溶液的反應空間，其中水域環境目的為控制環境溫度以確定。
- (二) 恆溫水浴循環水槽：控制清洗試驗溫度之影響因子。
- (三) 電子天秤：秤取 MnO_2/BC 複合材料及配製藥品時之用。
- (四) 離心機：使 MnO_2/BC 複合材料與上清液分離。
- (五) 減壓過濾裝置：快速分離液體與固體沉澱物。
- (六) 感應耦合電漿原子發射光譜儀：用於量化分析水樣中之金屬離子。
- (七) 離子層析儀：用於量化分析水樣中之陰離子。
- (八) 數字型電磁加熱攪拌器：用於製備材料或藥品時可快速加熱、攪拌及恆溫之功能。
- (九) 水平式管狀高溫爐：高溫熱裂解農業廢棄物之生物質原料，在低氧環境下以製成生物炭材料。



4.4. 工作進度甘特圖

| 工作項目 | 月份 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 備註 |
|---|----|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|----|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| A.文獻資料蒐集 | | | | | | | | | | | | | | |
| B. 製備生物炭之循環經濟材料 ※ | | | | | | | | | | | | | | |
| B1. 生物質原料之收集與前處理 | | | | | | | | | | | | | | |
| B2. 生物炭製備之最佳條件 | | | | | | | | | | | | | | |
| B3. 生物炭之物化特性分析 | | | | | | | | | | | | | | |
| C. 合成二氧化錳/生物炭之複合材料 ※ | | | | | | | | | | | | | | |
| C1. 複合材料合成方法之研析 | | | | | | | | | | | | | | |
| C2. 複合材料合成之最佳參數 | | | | | | | | | | | | | | |
| C3. 複合材料之物化特性分析 | | | | | | | | | | | | | | |
| D. 批次式之砷氧化/吸附試驗 ※ | | | | | | | | | | | | | | |
| D1. 砷氧化/吸附實驗之建立 | | | | | | | | | | | | | | |
| D2. 氧化效率及吸附容量分析 | | | | | | | | | | | | | | |
| D3. 吸附等溫線及動力分析 | | | | | | | | | | | | | | |
| D4. 砷物種轉換分析 | | | | | | | | | | | | | | |
| D5. 機制驗證與綜合性評估 | | | | | | | | | | | | | | |
| E. 國際期刊論文撰寫及投稿 | | | | | | | | | | | | | | |
| 工作進度估計百分比 (累 積 數) | 5% | 10% | 15% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% | 70% | 80% | 90% | 100% | | |
| 預定查核點 | 期中 | B. 製備生物炭之循環經濟材料：確立生物炭材料具備高比表面積及多孔隙結構的特性。 C. 合成二氧化錳/生物炭之複合材料：證實二氧化錳披覆於生物炭材料表面。 | | | | | | | | | | | | |
| | 期末 | D. 批次式之砷氧化/吸附試驗：評估二氧化錳/生物炭之複合材料對水溶液中砷的氧化效率、吸附容量、動力學、吸附等溫線及物種轉換等。 | | | | | | | | | | | | |
| 說明： | | | | | | | | | | | | | | |
| 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 | | | | | | | | | | | | | | |
| 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定： (1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 | | | | | | | | | | | | | | |
| 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。 | | | | | | | | | | | | | | |



五、結果與討論

5.1. 二氧化錳/生物炭複合材料之物化特性分析

5.1.1. 比表面積及孔徑分布

本研究以物理化學活化法製備 MnO_2/BC 複合材料，藉由添加 0、20、50、100 及 150 mM 的四水合乙酸錳(manganese(II) acetate tetrahydrate, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，即不同的 $\text{Mn}(\text{II})$ 濃度，而合成不同 MnO_2 負荷量的 MnO_2/BC 複合材料，並分別以 BC、MBC-20、MBC-50、MBC-100 及 MBC-150 簡化表示。將不同 MnO_2 加藥量參數結果所得到的 BC 材料，進行氮氣恆溫吸脫附分析，分析材料的孔洞結構。藉由分析結果選擇不同孔洞結構特性之 BC 及 MnO_2/BC 複合材料進行後續比較。

由表 5.1 可知，BC 材料的總比表面積為 $37.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ；微孔洞與中孔洞比表面積分別為 $25.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $12.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，中孔洞占總比表面積 34.0%，中孔洞體積為 $0.017 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總體積 55.7%。於 MnO_2/BC 複合材料中，MBC-20 的總比表面積為 $45.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ；微孔洞與中孔洞比表面積分別為 $28.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $16.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，中孔洞占總比表面積 37.0%，中孔洞體積為 $0.019 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總體積 56.3%。MBC-50 的總比表面積為 $51.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ；微孔洞與中孔洞比表面積分別為 $32.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $19.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，中孔洞占總比表面積 38.0%，中孔洞體積為 $0.037 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總體積 68.5%。MBC-100 的總比表面積為 $71.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ；微孔洞與中孔洞比表面積分別為 $30.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $40.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，中孔洞占總比表面積 57.0%，中孔洞體積為 $0.090 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總體積 84.6%。MBC-150 的總比表面積為 $122.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ；微孔洞與中孔洞比表面積分別為 $18.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $103.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，中孔洞占總比表面積 85.0%，中孔洞體積為 $0.242 \text{ cm}^3/\text{g}$ 佔總體積 96.2%。由上述結果可顯示，隨著 MnO_2 在 BC 材料表面的濃度愈高，除了材料的比表面積有顯著的提升之外，材料的孔洞特性也逐漸以中孔洞為主。

圖 5.1 為將製成之 BC 及 MnO_2/BC 複合材料進行氮氣吸附/脫附分析，結果顯示，根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 等溫吸附/脫附曲線之分類標準，可觀察到 BC 及 MnO_2/BC 複合材料皆屬於 Type IV 型屬於孔徑 2 nm 至 50 nm 之中孔洞結構材料，在相對壓力(P/P_0)為 0.4 至 1.0 之間有一遲滯現象發生。對照 IUPAC 所公告之四種遲滯型態屬於 H4 型遲滯現象，此 H4 型遲滯現象是在相對壓力偏高時粒子相互連結所產生的狹縫行孔洞造成。

綜上所述，未經改質之 BC 材料於總比表面積上的表現較低，孔徑分布則以微孔為主。另一方面， MnO_2/BC 複合材料於總比表面積上的表現反而提升，且孔徑分布係以中孔為主。若以中孔洞為主之孔洞材料，將有利於氧化/吸附實驗的進行。係由於在中孔洞的結構中，離子較易擴散至孔洞中，有利於儲存效果及傳輸能力等性



能，有較高的比表面積利用率。由表 5.1 整理出 BC 及 MnO_2/BC 複合材料的中孔與總孔洞體積之分布比例($V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$)，其中 BC 及 MBC-150 其相對應之 $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$ 分別為 55.7 及 96.2%，可見 150 mM 的 Mn(II) 所製備而成的 MnO_2/BC 複合材料具有足夠的比表面積，並有大量中孔洞的存在，有助於後續在氧化/吸附實驗上的應用。

綜合言之， MnO_2/BC 複合材料之比表面積並不因 MnO_2 之修飾而影響比表面積的下降，反而使比表面積提升，且中孔徑分布有益於吸附過程。值得一提的是，本研究計畫在策略上區分成兩部分，第一部分係將犧牲 BC 材料部分的比表面積，將 MnO_2 部分披覆於 BC 材料表面，讓水溶液中的三價砷物種氧化成五價砷物種後，進而以 BC 材料本身吸附的機制增加總砷的分離效率，亦即， MnO_2/BC 複合材料仍須保留足夠之孔洞空間以儲存離子，使得砷物種(如五價砷)可於材料孔隙中儲存。第二部份係將 MnO_2 完全披覆於 BC 材料表面，讓 MnO_2/BC 複合材料表面的 MnO_2 能與水溶液中的三價砷物種進行氧化反應，滿足三價砷物種轉換成五價砷物種之效率提升後，再透過其它高比表面積的吸附材料滿足砷的分離效率。因此，依據比表面積及孔徑分布的實驗結果，可進一步進行後續之物化分析及批次式砷氧化/吸附實驗。

表 5.1 BC 及 MnO₂/BC 複合材料之孔洞特性

| Sample | S_{BET}^a | S_{micro}^b | S_{meso}^c | $S_{\text{meso}}/S_{\text{total}}$ | V_{tot}^d | V_{micro}^e | V_{meso}^f | $V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$ |
|---------|--------------------|----------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|------------------------------------|
| | m ² /g | m ² /g | m ² /g | | cm ³ /g | cm ³ /g | cm ³ /g | |
| BC | 37.7 | 25.0 | 12.7 | 0.34 | 0.030 | 0.013 | 0.017 | 0.557 |
| MBC-20 | 45.2 | 28.3 | 16.8 | 0.37 | 0.035 | 0.015 | 0.019 | 0.563 |
| MBC-50 | 51.5 | 32.2 | 19.3 | 0.38 | 0.054 | 0.017 | 0.037 | 0.685 |
| MBC-100 | 71.0 | 30.7 | 40.4 | 0.57 | 0.106 | 0.016 | 0.090 | 0.846 |
| MBC-150 | 122.3 | 18.4 | 103.8 | 0.85 | 0.252 | 0.009 | 0.242 | 0.962 |

^aTotal surface area. ^bMicroporous surface area. ^cMesoporous surface area. ^dTotal volume of pores. ^eVolume of micropores. ^fVolume of mesopores.

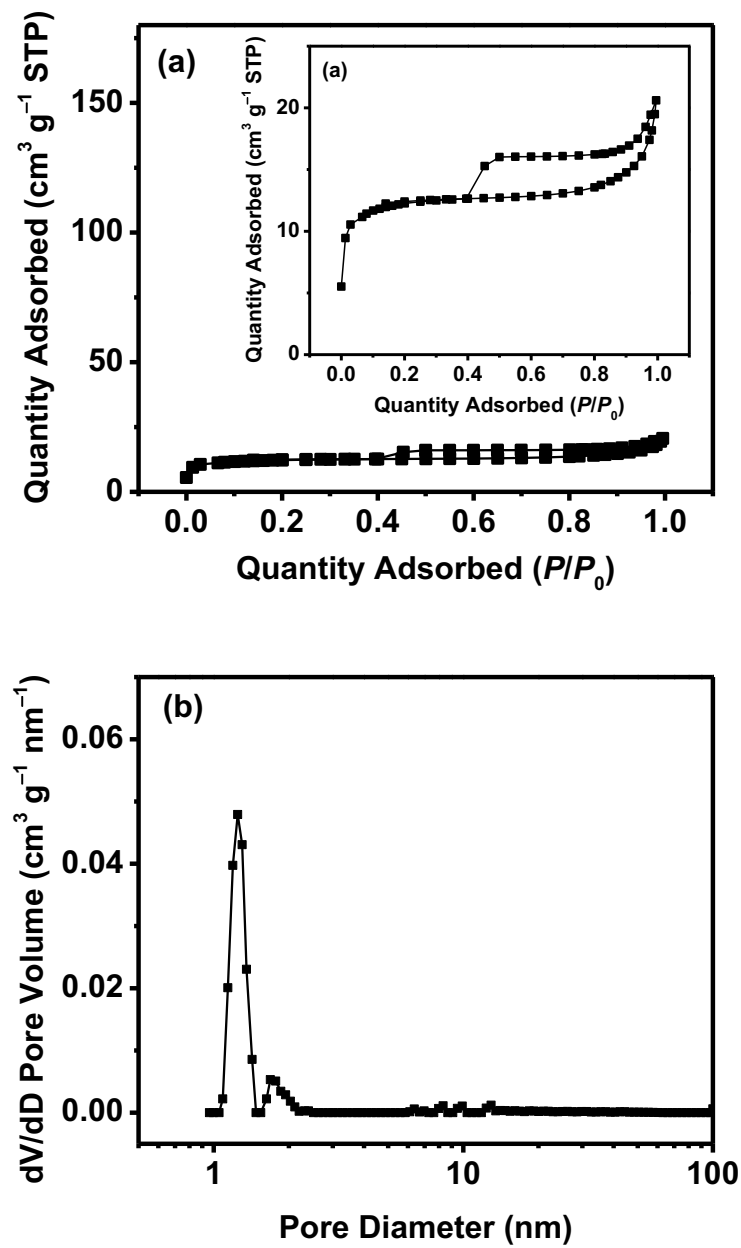


圖 5.1 BC 之(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖

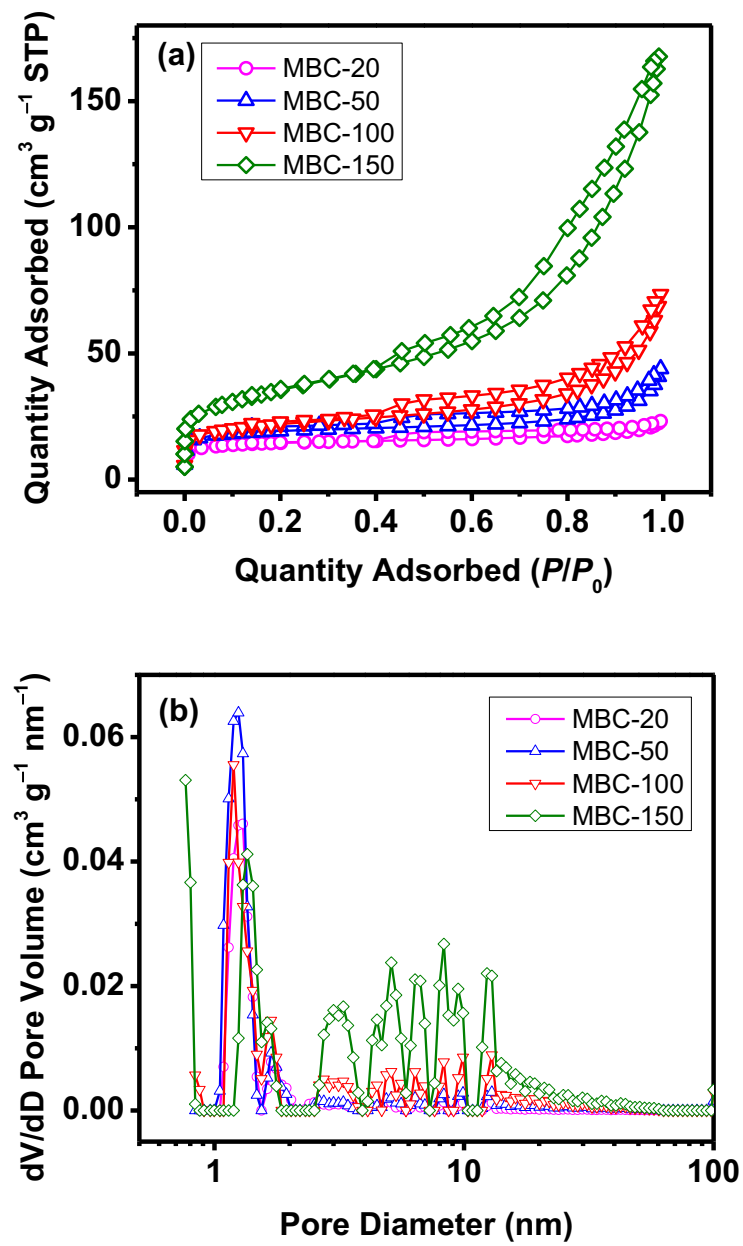


圖 5.2 MnO₂/BC 複合材料之(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖及(b)孔徑分布曲線圖



5.1.2. 材料組成分析

為了進一步分析材料的組合成分及熱穩定性，本研究利用熱重量分析儀觀察 BC 及 MnO_2/BC 複合材料隨溫度增加質量損失的變化，並利用微分熱重法(derivative thermogravimetric, DTG)分析數據，可以更精確地呈現材料質量隨溫度上升至下降速率及階段性的變化，具體來說，DTG 曲線上的每一個點皆代表了質量隨溫度上升的變化率，如圖 5-4 至圖 5-8 所示。秤取約 14 mg 的待測樣品量進行分析，置於儀器內以填充氮氣，設定 10 °C/min 的升溫速率，範圍從 50 °C 加熱至 900°C。圖 5.3 為 BC 及 MnO_2/BC 之熱重分析比較，由圖中的 TGA 曲線可顯而易見地在特定溫度下發生特徵相似的質量損失階段，即在熱裂解過程中發生兩個質量損失階段。第一階段係當溫度從 50°C 上升至約 400°C 時發生 3.85% 的輕微損失，這可能與 BC 材料，其多孔結構內的水氣蒸發及揮發性有機組成的重量損失有關(Muniandy et al., 2014)。而材料之質量從溫度介於 400–700°C 後有一顯著的質量損失 68.95%，主要是由生物聚合物的組成(例如半纖維素、纖維素和木質素)逐漸分解，進而釋放的 CO_2 所引起(Demirbas, 2006)。最終升溫至 900°C 後，BC 材料的剩餘質量約為 27.2%，可能是二氧化矽化合物的存在，因為二氧化矽與氧之間產生的氧化反應，需超過於 2000°C 到溫度下才會發生。同樣地，MBC-20、MBC-50、MBC-100 及 MBC-150 複合材料在約 50–400°C 的溫度範圍內觀察到第一階段的質量損失分別為 5.0、5.75、6.0 及 7.75%。 MnO_2/BC 複合材料的初始質量損失較高，可能是因 MnO_2/BC 複合材料具有比 BC 材料較高的孔隙結構。此外，觀察到隨著 Mn(II) 濃度的增加， MnO_2/BC 複合材料在第一階段的質量損失亦增加，說明 MnO_2 的覆蓋量會改變 MnO_2/BC 複合材料的孔隙結構。接著，在 400–700°C 的溫度範圍內，發生了第二階段的質量損失，這也歸因於碳基質的分解。MBC-20、MBC-50、MBC-100 及 MBC-150 複合材料的剩餘質量分別為 32.46、36.37、41.38 及 51.69%，其歸因於錳及二氧化矽化合物的存在。因此，MBC-20、MBC-50、MBC-100 及 MBC-150 複合材料中錳化合物的質量比分別為 5.26、9.17、14.18 及 24.49%。證實了 MnO_2/BC 複合材料中不同質量比的 MnO_2 受到控制。

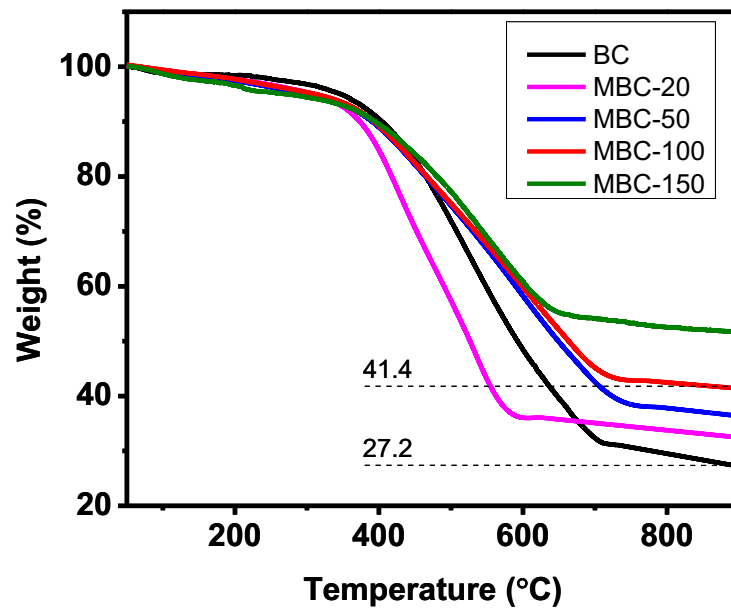


圖 5.3 BC 及 MnO_2/BC 複合材料於熱重分析之熱重曲線

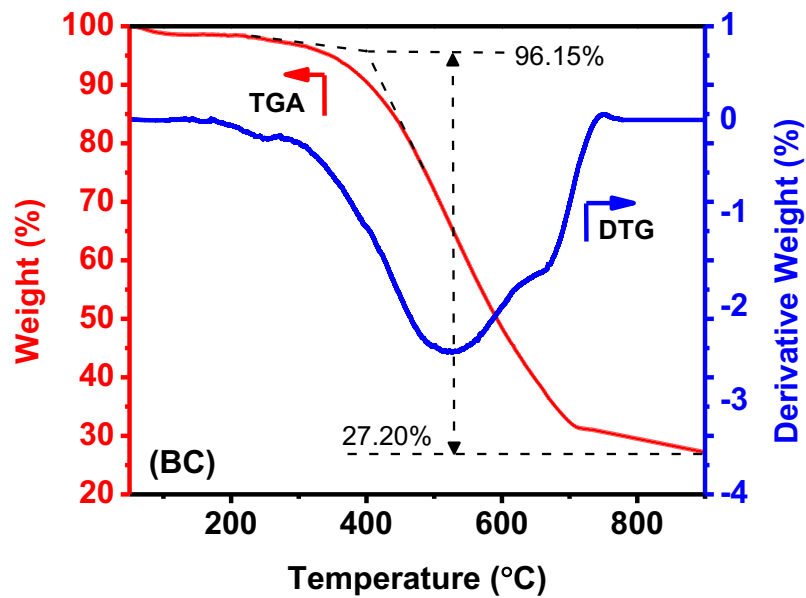


圖 5.4 BC 材料於熱重分析之微分熱重曲線

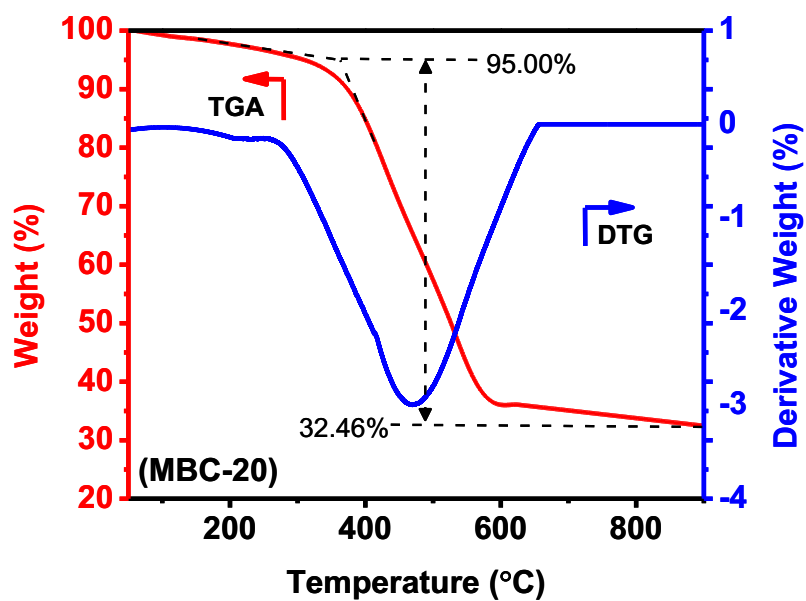


圖 5.5 MBC-20 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線

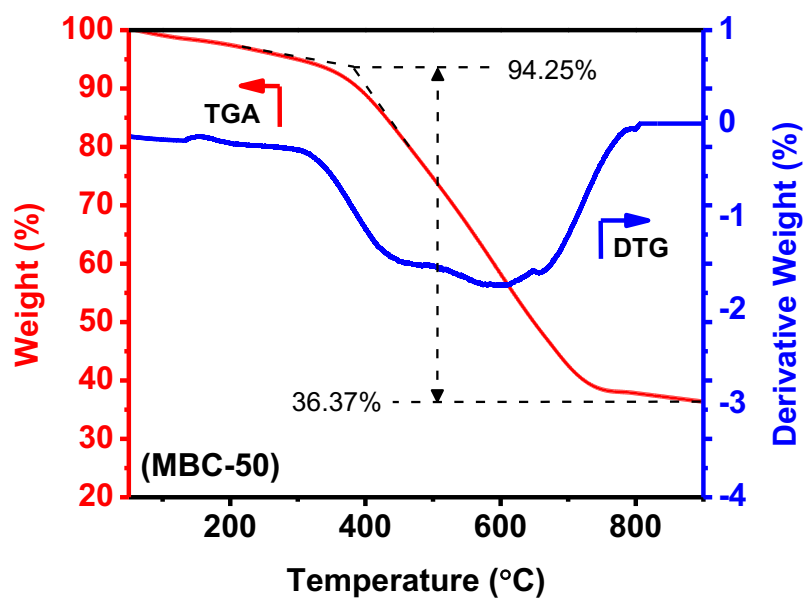


圖 5.6 MBC-50 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線

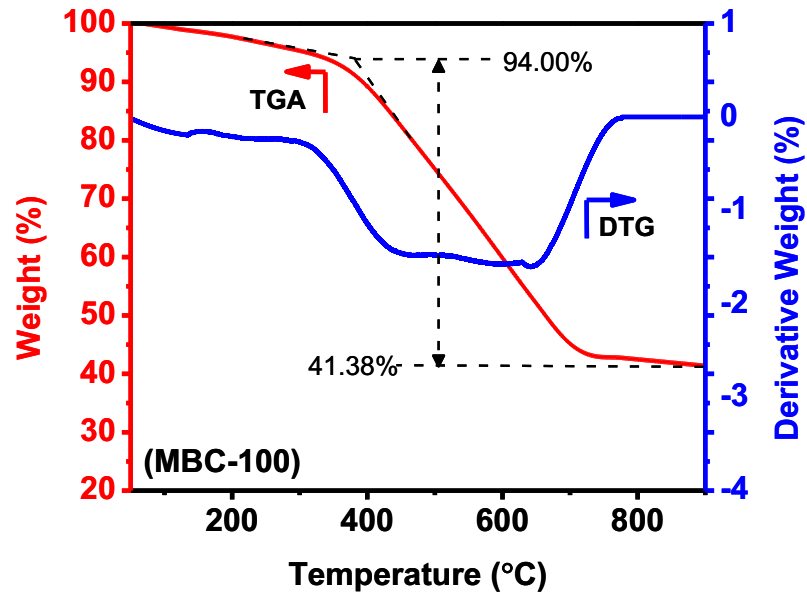


圖 5.7 MBC-100 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線

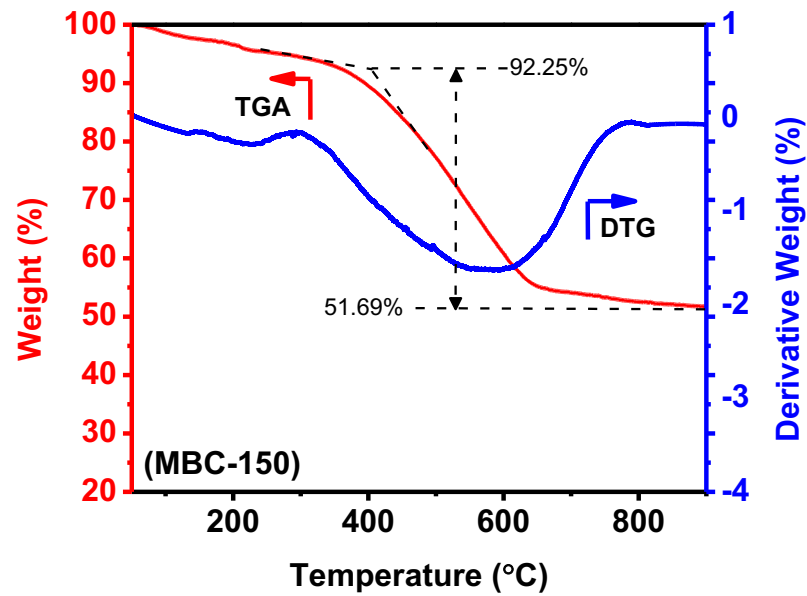


圖 5.8 MBC-150 複合材料於熱重分析之微分熱重曲線



5.1.3. 表面型態及元素分析

本研究利用 0、20、50、100 及 150 mM 的四水合乙酸錳(manganese(II) acetate tetrahydrate, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)水溶液，嘗試透過化學沉積法製備出不同 MnO_2 負荷量的 MnO_2/BC 複合材料，並與未經合成的生物炭作進行對照。將製備完成之 MnO_2/BC 複合材料及 BC 材料以 FE-SEM&EDS 進行表面型態鑑定。結果如圖 5.3–5.4 所示，依序分別為純的 BC 材料、20 mM 的四水合乙酸錳合成後之 MBC-20、50 mM 的四水合乙酸錳合成後之 MBC-50、100 mM 的四水合乙酸錳合成後之 MBC-100 及 150 mM 的四水合乙酸錳合成後之 MBC-150，以 500 及 5000 倍的放大倍率下之 FE-SEM 圖像，呈現不同材料微觀的結構及表面型態。

通過 FE-SEM 掃描 BC、MBC-20、MBC-50、MBC-100 及 MBC-150 材料，以觀察各個材料的表徵形態。由圖 5.3 的 BC 材料可明顯地觀察到其表面結構相當一致，且存在質地緊密的大型孔洞，分布著不均勻且大小不一的塊狀物質，這可能是由於碳化過程導致材料塌陷，以致於形成大量不規則的孔隙結構，其表面呈現不規則的片狀或層狀結構。反觀圖 5.4(a)–(d)為 MnO_2 披覆於 BC 材料表面之 MnO_2/BC 複合材料的 FE-SEM 圖，在圖中可觀察到於經化學沉積法製備而成後，可以更清楚地發現 BC 表面上具有 MnO_2 顆粒的群聚，並不規則地沿著 BC 基材表面沉積或堆疊，表觀看起來相當粗糙，且散佈著許多 MnO_2 的細小顆粒。值得一提的是，具有較高濃度的 Mn(II)的 MBC 複合材料的表面顆粒相比於較低 Mn(II)濃度的 MBC 複合材料的表面顆粒具有較大的覆蓋面積。當 Mn(II)濃度增加時，顆粒覆蓋面積的增加可能是因為在 BC 表面上形成更多的 MnO_2 顆粒。因此，FE-SEM 掃描的成像提供了強而有力的證據，說明 BC 材料表面上 MnO_2 的形成係受到 Mn(II)濃度變化的控制，進而影響 MnO_2 修飾於 MnO_2/BC 複合材料上的負荷量。然而，當 Mn(II)的濃度增加到 150 mM 時，MBC-150 的材料表面大部分被 MnO_2 給披覆，這將可能導致後續 BC 應用實驗中的主要作用受影響。因此，本研究收集 MBC-100 複合材料以進一步評估其它物化特性及後續氧化/吸附試驗之研究。

再由 EDS 在 MnO_2/BC 複合材料表面上進行元素的半定量分析，分別選定碳、氧及錳三種元素進行掃描，進而反映出能量散射光譜圖，故可清楚得知碳、氧及錳這三種元素在 MnO_2/BC 複合材料表面上特定位置之重量比例。BC 材料的碳元素佔 75.2%、氧元素佔 24.8%及錳元素佔 3.1%。MBC-20 複合材料的碳元素佔 65.5%、氧元素佔 31.5%及錳元素佔 3.1%。MBC-50 複合材料的碳元素佔 57.4%、氧元素佔 35.5%及錳元素佔 7.1%。MBC-100 複合材料的碳元素佔 39.1%、氧元素佔 48.6%及錳元素佔 12.3%。MBC-150 複合材料的碳元素佔 27.1%、氧元素佔 57.3%及錳元素佔 15.7%。本研究成功地利用化學沉積法將 MnO_2 披覆於 BC 材料表面，並且證實隨著添加 Mn(II)濃度的提升，BC 材料表面上的 MnO_2 負荷量愈高。後續將進一步對



製備而成的材料表面以 XRD 進行材料晶形的鑑定；以 XPS 進行材料表面各元素化學型態鍵結；以 FTIR 進行材料表面的官能基分析等，藉此得到複合材料一完整的表面特性基礎分析。

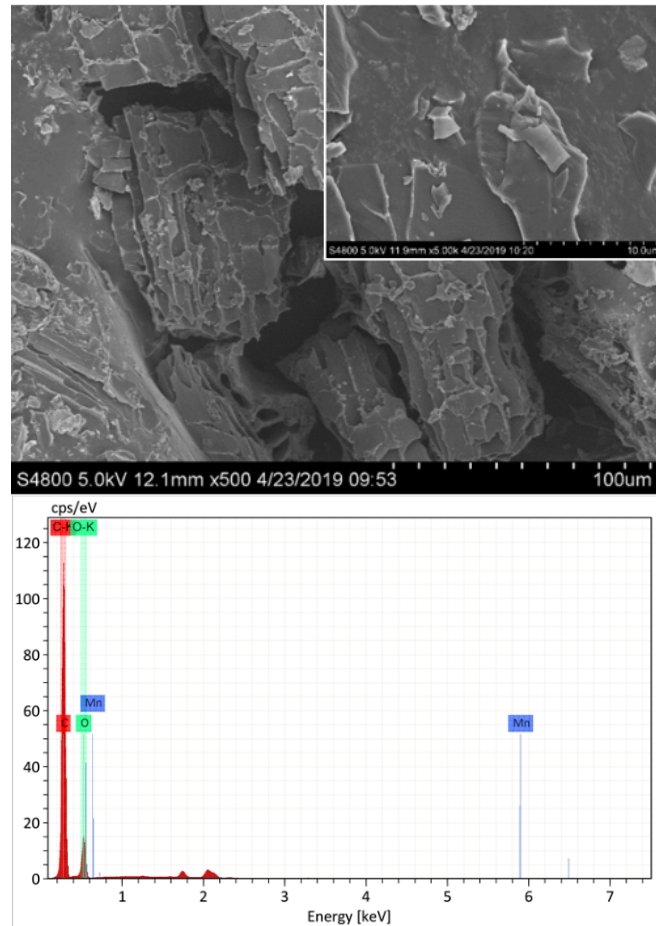


圖 5.9 BC 於各倍率條件之表面型態及元素分析

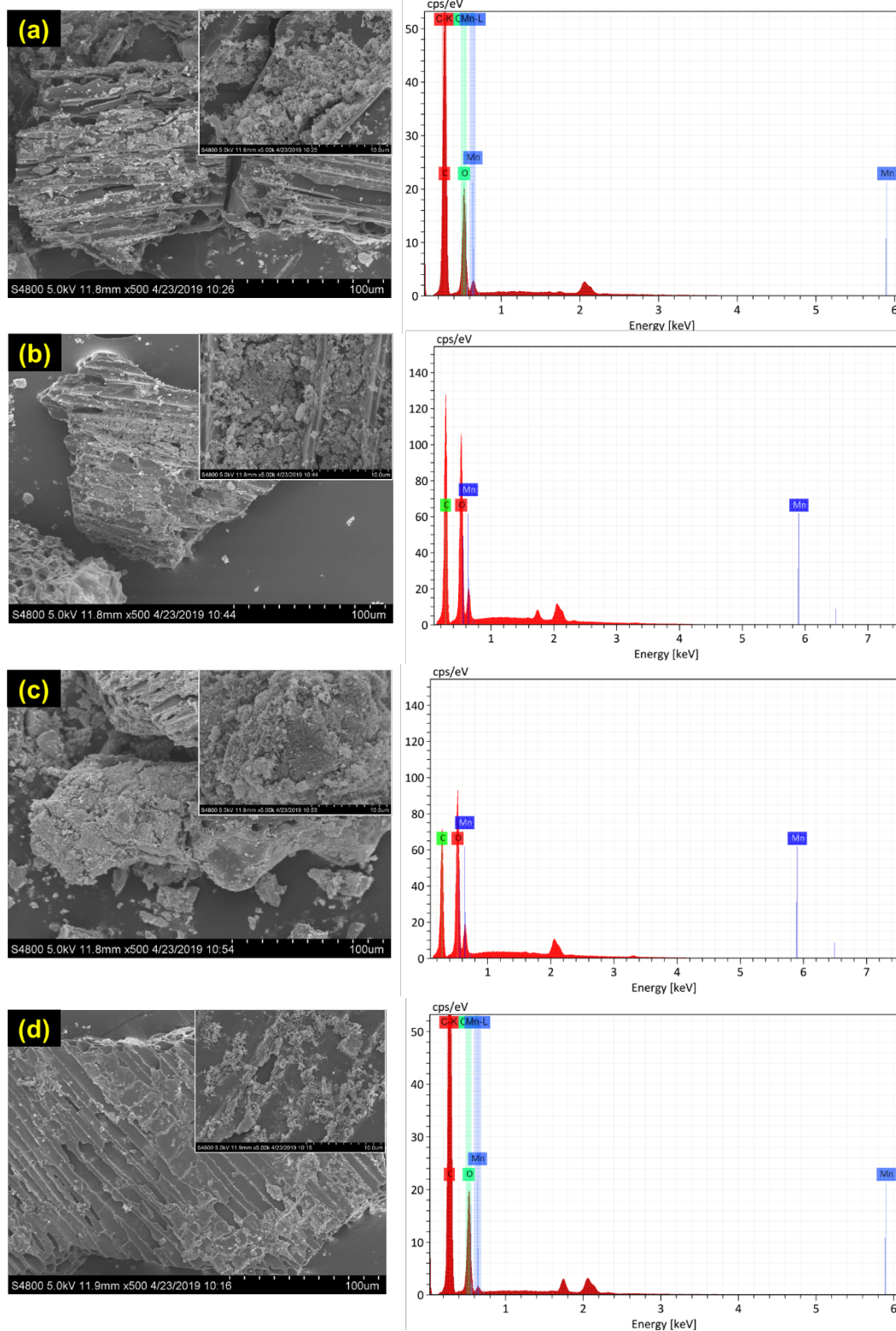


圖 5.10 (a) MBC-20、(b) MBC-50、(c) MBC-100 及(d) MBC-150 複合材料於各倍率條件之表面型態及元素分析



5.1.4. 表面官能基分析

本研究為了於後續氧化/吸附實驗中可對其機制進行深入的討論，故本研究將關注於材料樣品的化學結構特性。而 FTIR 即是鑑別材料表面官能基的重要分析儀器。圖 5-5 及圖 5-6 分別顯示了 BC 和 MBC-100 複合材料的 FTIR 光譜圖，清楚地可以觀察到在所有光譜中，於約 3460 cm^{-1} 處存在強度相當顯著的波峰，該波峰是由羥基中 O-H 鍵的伸縮振動(stretching vibrations)所引起的(Biswas et al., 2017)。接著，於約 2925 及 2330 cm^{-1} 處的兩個較小的波峰分別歸因於 C-H 及 C \equiv C 振動。而出現在約 1600 cm^{-1} 處的波峰係對應於醛類及酮類的 C=C 及 C=O 等雙鍵官能基的伸縮振動(Yuan et al., 2016)。而在約 1340 及 1200 cm^{-1} 處存在兩個峰則分別由 O-H 和 C-O-C 鍵的伸縮振動引起。最後，在約 490 cm^{-1} 處的波峰則是由於 Si-H 官能基的存在(Srivastava et al., 2006)。相當有趣的是，在約 575 cm^{-1} 處出現的波峰僅被觀察在 MBC-100 複合材料的 FTIR 光譜圖中，這主要歸因於 Mn-O 鍵的伸縮振動所引起的，證實 MnO_2 被成功地修飾於在 BC 表面上。

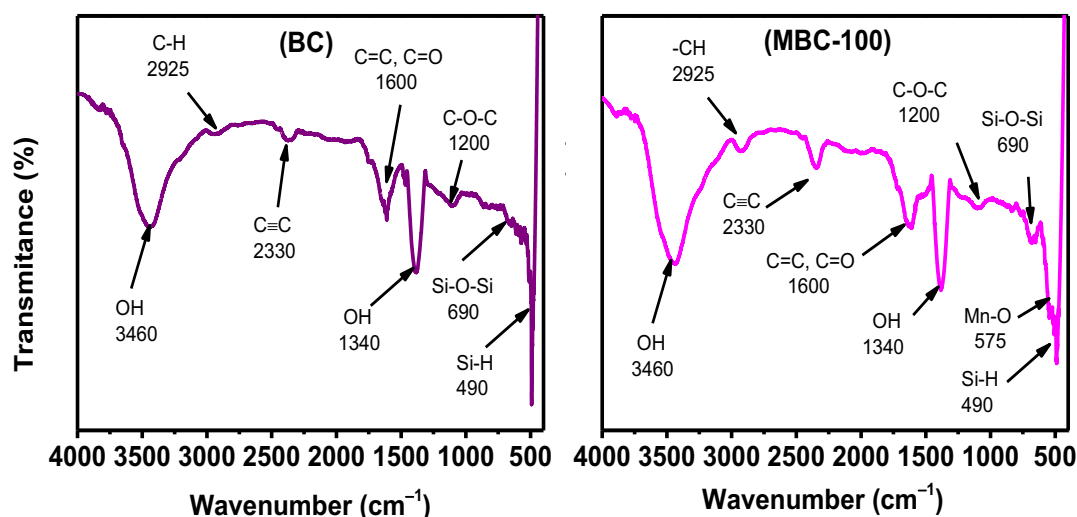


圖 5.11 BC 及 MBC-100 複合材料之 FTIR 圖譜



5.1.5. 表面晶型結構分析

通過 XRD 的分析，以確定 BC 及 MBC-100 複合材料的晶體結構。如圖 5.12 所示，BC 材料的 XRD 圖顯示在 $2\theta = 22.5^\circ$ 處有一寬型的衍射訊號峰出現，此為碳層沿著 C 結晶軸的方向堆疊，相鄰兩碳層之間以凡得瓦力，形成石墨的三維晶體結構之結晶訊號。在 $2\theta = 43.0^\circ$ 處也有觀察到一微弱的衍射訊號峰，此可能為碳材之插層壓縮導致。上述的兩個典型的衍射峰，其對應於石墨的(002)和(100)晶面，其與大多數經熱裂解後的碳相同。在 MBC-100 樣品的 XRD 圖譜中，出現了對應於 MnO_2 的(311)、(400)和(440)晶面的 $2\theta = 37.0^\circ$ 、 $2\theta = 45.0^\circ$ 和 $2\theta = 65.6^\circ$ 的衍射峰(Yuan et al., 2016)。此外，與 BC 樣品相比，MBC-100 樣品的衍射峰強度降低，表明 MnO_2 均勻覆蓋。存在的三個訊號峰，根據粉末繞射標準聯合委員會(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)資料查訊系統 no.44-0141 判斷， MnO_2 屬於 α - MnO_2 之晶形結構。

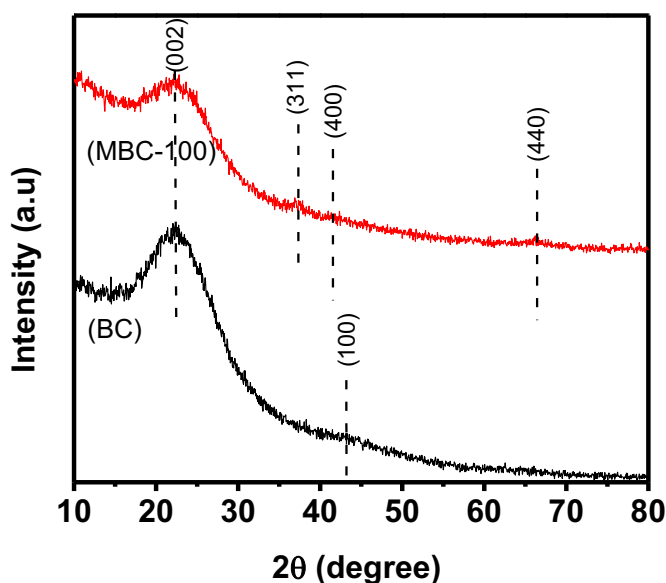


圖 5.12 BC 及 MBC-100 複合材料之 XRD 圖譜



5.1.6. 化學鍵結形態分析

為了進一步確立 MnO_2 是否有確實披覆，本研究持續地對 BC 及 MnO_2/BC 複合材料進行深入分析，透過掃描 XPS 分析化學組成及官能基的變化。並特別針對材料表面的碳、氧、氮和錳等元素種類及化學型態進行鑑定。圖 5.13 為 BC 及 MnO_2/BC 複合材料的 XPS 全區段的全圖譜掃描，顯示兩者材料的 XPS 光譜在約 286 及 532 eV 處具有兩個峰，分別對應於 C 1s 和 O 1s 物種。值得注意的是，只有在 MnO_2/BC 複合材料的 XPS 光譜中存在 640 和 650 eV 的峰，其分別對應於 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 及 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 物種，說明材料於改質之後 BC 表面形成的錳氧化物。此外，對應於各個元素的高解析 XPS 光譜圖於圖 5.14 至圖 5.16 中顯示，從圖 5.14 中觀察到 BC 及 MnO_2/BC 複合材料的 C 1s 之訊號峰，兩者材料的訊號峰位置差異不大，皆係由三個訊號峰所組成，分別在結合能為 284.7 eV 處的 C-C 鍵結、及 286.6 eV 處的 C-O-C 鍵結及 288.6 eV 的 O-C=O 鍵結。接著，從圖 5.15 可看到 BC 及 MnO_2/BC 複合材料的 O 1s 之訊號峰，由四個訊號峰所組成，分別在結合能為 530.9 eV 的 COOH、532.0 eV 的 C=O、533.0 eV 的 C-O 及 534.5 的 OH，而 MnO_2/BC 複合材料之 O 1s 訊號峰相異於 BC，原因在於 MnO_2 的披覆使得 O 1s 之鍵能改變。可觀察到 MnO_2/BC 複合材料有四種官能基，分別為 529.7 eV 的 Mn-O、531.8 eV 的 Mn-OH、532.6 eV 的 C-OH 及 534.9 eV 的 H_2O 。因此，可以得知其中含有水合態的氧化錳存在，此類型的氧化錳具有提高離子之間交互作用的能力(Hu and Wang, 2003)。最後分析圖 5.16 中 Mn 2p 之訊號峰，在 641.9 eV 所出現之訊號峰是由 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 所造成，此為二氧化錳之訊號峰，而在 653.5 eV 出現的訊號峰則是由 $\text{Mn } 2p_{1/2}$ 所引起，計算之後得到兩個訊號峰的自旋能量分離為 11.6 eV。根據文獻指出，11.6 eV 之自旋能量分離表示本研究之 MnO_2 存在具有水合態的 MnOOH 氧化錳複合體，但比例上還是以 MnO_2 為最多(Hu and Wang, 2003)。

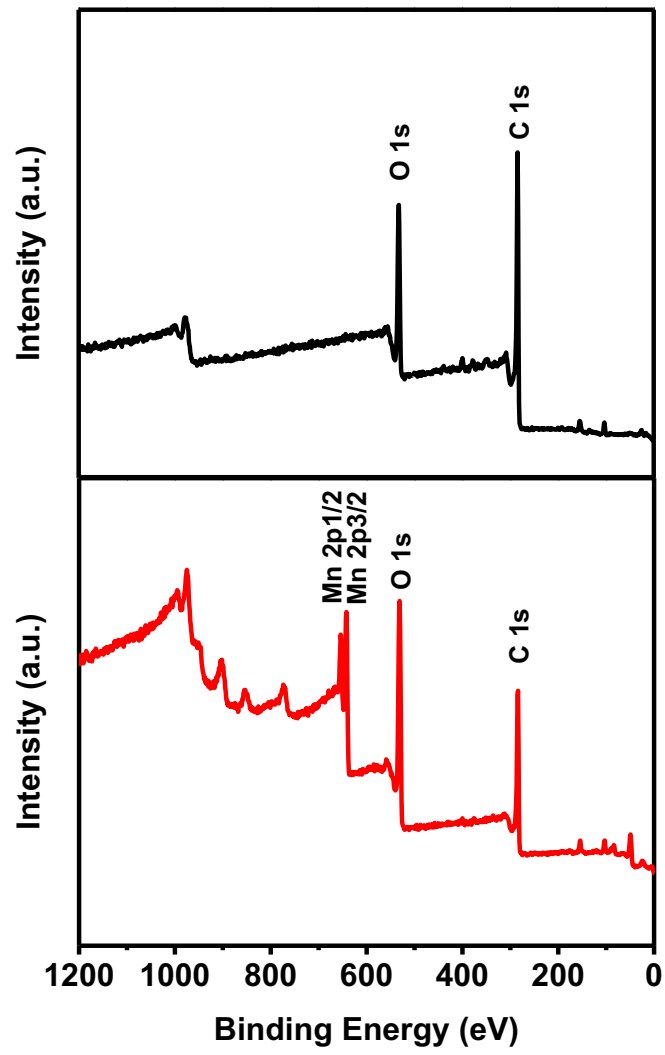


圖 5.13 BC 及 MBC-100 複合材料之 XPS 全譜圖掃描

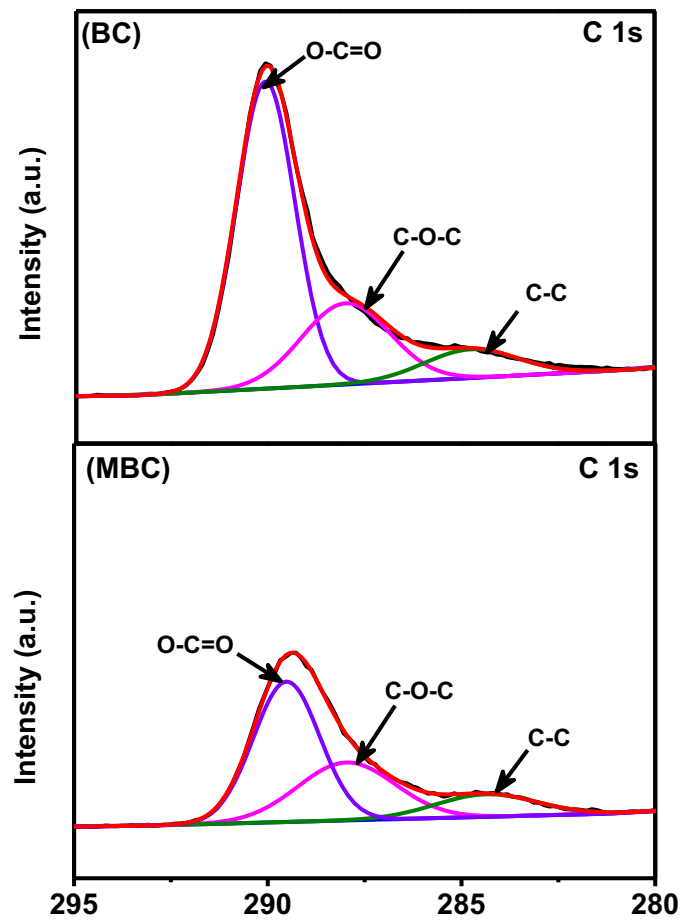


圖 5.14 BC 及 MBC-100 複合材料之 C 1s 元素細掃的高解析圖譜

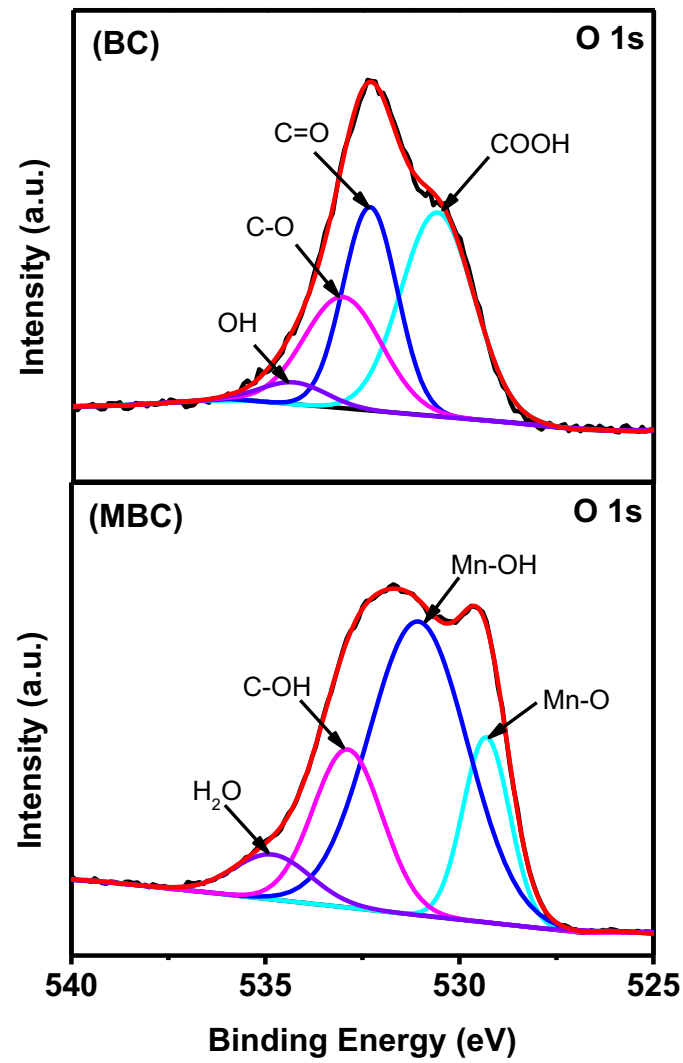


圖 5.15 BC 及 MBC-100 複合材料之 O 1s 元素細掃的高解析圖譜

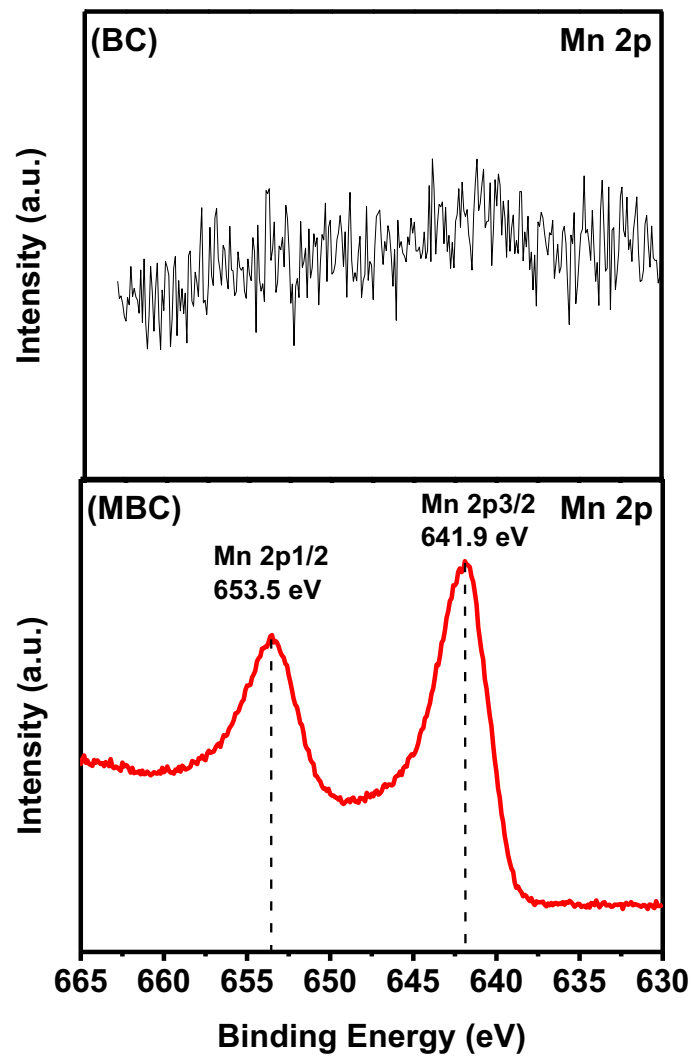


圖 5.16 BC 及 MBC-100 複合材料之 Mn 2p 元素細掃的高解析圖譜



5.1.7. 表面電荷分析

測量 BC 及 MnO_2/BC 複合材料的界達電位以確定材料表面電荷，結果顯示於圖 5.17 中。兩個材料的界達電位在 pH 2–10 的範圍內是帶負電荷，且帶負電的電荷量會隨著 pH 的增加而增加。當 pH 2 時，BC 及 MnO_2/BC 複合材料的界達電位分別為約 -15.6 和 -4.2 mV。當 pH 提升至 3 時，BC 及 MnO_2/BC 複合材料的界達電位分別迅速下降至約 -48.7 及 -19.2 mV。當 pH 持續增加至 10 時，BC 及 MnO_2/BC 複合材料的界達電位下降趨緩至約 -66.3 和 -33.4 mV。 MnO_2/BC 複合材料的界達電位高於 BC 樣品，其原因可能為披覆的 MnO_2 所導致。

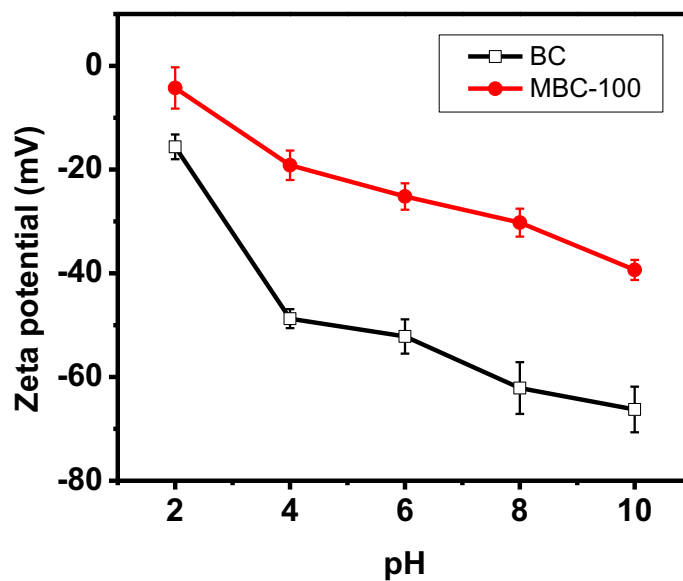


圖 5.17 BC 及 MBC-100 複合材料之表面電荷分析



5.2. 二氧化錳/生物炭複合材料之砷氧化/吸附試驗

5.2.1. 砷初始濃度之影響

本團隊首先進行批次式的砷氧化/吸附試驗，調整不同初始濃度(1、5 及 10 mg/L)的三價砷及五價砷溶液，以研究 BC 及 MnO_2/BC 複合材料在不同初始濃度下去除砷的效能差異。如圖 5(a)顯示，對於 BC 材料而言，當五價砷的初始濃度從 1 mg/L 增加到 10 mg/L，砷的吸附容量從 0.073 ± 0.014 mg/g 增加到 0.42 ± 0.047 mg/g。在初始砷物種為三價砷時亦可觀察到相同的趨勢，其吸附容量從 0.027 ± 0.009 mg/g 增加到 0.14 ± 0.008 mg/g。試驗結果顯示，較高的初始濃度對應到較高的吸附容量，可能導因於較高濃度的溶質，所產生的高濃度梯度。於此情況下，表示有更多離子擴散到 BC 材料中，並進一步在其孔洞表面被吸附或固定化。另一方面，如圖 5(b)顯示， MnO_2/BC 複合材料亦表現出與 BC 材料相同之趨勢，即隨著初始濃度的增加，材料的吸附容量亦有所增加。 MnO_2/BC 複合材料對 1 mg/L 的五價砷溶液吸附容量為 0.43 ± 0.007 mg/g；對 5 mg/L 的五價砷溶液吸附容量為 1.29 ± 0.025 mg/g；對 10 mg/L 的五價砷溶液吸附容量為 2.15 ± 0.044 mg/g。同樣地，對三價砷也有相同的現象， MnO_2/BC 複合材料對 1 mg/L 的三價砷溶液吸附容量為 0.41 ± 0.006 mg/g；對 5 mg/L 的三價砷溶液吸附容量為 1.21 ± 0.059 mg/g；對 10 mg/L 的三價砷溶液吸附容量為 1.88 ± 0.022 mg/g。

由圖 5.18 可顯而易見的是，BC 及 MnO_2/BC 複合材料的吸附效能，皆隨著初始的三價砷及五價砷濃度的增加而提升。尤其在 MnO_2/BC 複合材料當中，對於砷的吸附容量皆顯著大於 BC 材料。由此可說明， MnO_2/BC 複合材料相較於 BC 材料，具有更優異的砷去除效能。主因可能為 MnO_2 的修飾改善了 BC 材料的孔隙結構，包括比表面積與中孔孔隙率的提升，提供了更多的活性吸附點位(active adsorption site)及較佳的吸附親合性(adsorption affinity) (Chen et al., 2013; Liang et al., 2017; Markovski et al., 2014)。此外，本研究進一步透過吸附容量比，即 $q_{e,\text{As(III)}}/q_{e,\text{As(V)}}$ ，評估 BC 及 MnO_2/BC 複合材料對三價砷及五價砷的吸附行為。其中，BC 材料的 $q_{e,\text{As(III)}}/q_{e,\text{As(V)}}$ 比值為 0.37，表示其對五價砷的吸附行為明顯優先於三價砷。相較於 BC 材料而言， MnO_2/BC 複合材料的 $q_{e,\text{As(III)}}/q_{e,\text{As(V)}}$ 比值大幅提高至 0.92，意味著三價砷的吸附容量提升，並可增至趨近於五價砷的吸附容量。顯示 MnO_2 可促進三價砷至五價砷的氧化反應，使得整體吸附容量增加。至目前為止，此研究成果已驗證基礎理論的可行性，接續將進一步進行實驗並解析三價砷轉化的相關機制。

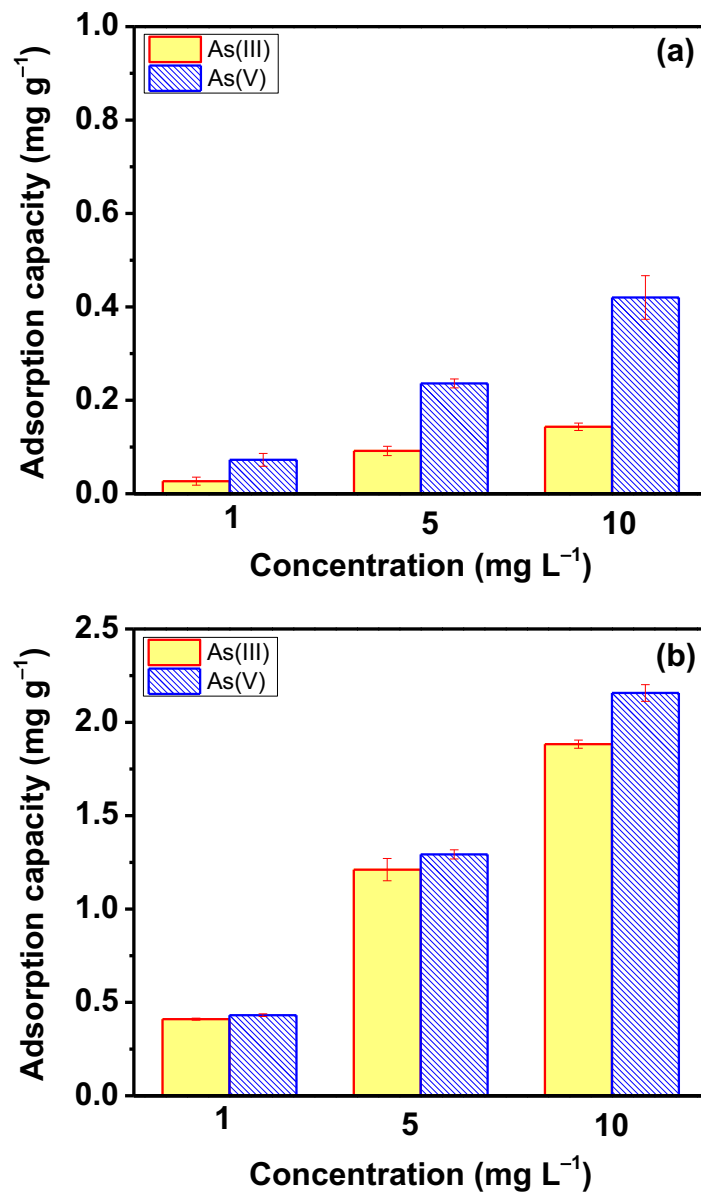


圖 5.18 初始濃度對(a) BC 及(b) MnO₂/BC 複合材料吸附三價砷及五價砷的影響



5.2.2. 水中 pH 值之影響

圖 5.19(a)及(b)顯示 BC 與 MnO_2/BC 複合材料在 pH 4、7 及 10 條件下，對砷的氧化/吸附效能之影響。Zhong et al. (2019)提到生物炭表面上的特殊鍵結型態，包括苯酚基(phenolic -OH)、醌型 $\text{C}=\text{O}$ (quinoid $\text{C}=\text{O}$)及半醌型持久性自由基(semiquinone-type persistent free radicals)，其所具備之氧化還原活性，皆可促進三價砷的氧化。然而，在經過 2 小時的砷氧化/吸附試驗後，觀察到 BC 材料對三價砷氧化成五價砷的貢獻度不高，三價砷占比約介於 91.3–93.1%之間，相比於五價砷占比約介於 6.9–8.7%之間，三價砷仍屬主要物種。另一方面， MnO_2/BC 複合材料對三價砷的轉化率可高達 87.0–90.1%。此研究結果可歸因於 BC 材料表面上所披覆的 MnO_2 與三價砷發生的氧化還原反應，可促進三價砷轉化成五價砷。反應可參考式 3-1 至 3-5。

接著，如圖 5.19(c)及(d)所示，本階段將討論當環境 pH 值不同，三價砷及五價砷將分別帶有不同電荷數，其如何影響物種的吸附行為。此實驗皆以濃度為 10 mg/L 之砷溶液進行以控制變因。首先，在 pH 4 時，BC 及 MnO_2/BC 複合材料皆展現出較高的三價砷及五價砷之吸附容量；反之，在 pH 10 時則最低。尤其是五價砷的吸附效能，在 pH 7 及 10 時呈現明顯的遞減趨勢；然而，在三價砷的吸附效能部分，僅在 pH 10 時有降低的現象。這可能與 BC 及 MnO_2/BC 複合材料的表面電荷及砷物種的 pH 與氧化還原電位有關。可回顧圖 5.17 及圖 3.1，BC 及 MnO_2/BC 複合材料的界達電位在 pH 2–10 的範圍內皆帶負電荷，且負電電荷量隨 pH 愈高而增加。值得注意的是，五價砷在 $\text{pH} < 6.8$ 時，以 H_2AsO_4^- 之含氧陰離子型態為主要物種；在 $\text{pH} > 6.8$ 時，以 HAsO_4^{2-} 之含氧陰離子型態為主要物種。這表示當 pH 提升時，陰離子之靜電排斥力亦會增加，以致於吸附效能降低。另一方面，三價砷在 $\text{pH} < 9.2$ 時是以 H_3AsO_3 之非離子型態為主要物種；在 $\text{pH} > 9.2$ 時是以 H_2AsO_3^- 之含氧陰離子型態為主要物種。由於在 pH 4 及 7 之環境條件下，三價砷物種皆以非離子 H_3AsO_3 之型態為主，故 BC 及 MnO_2/BC 複合材料在吸附三價砷的效能上表現一致。而在 pH 10 條件下，三價砷物種是以 H_2AsO_3^- 之含氧陰離子型態為主，同樣受陰離子間的靜電斥力影響，其吸附效能因而降低。在吸附效能的比較方面，在 BC 和 MnO_2/BC 複合材料表面電荷皆為負電的情況下，由於 MnO_2/BC 複合材料的界達電位大於 BC 材料，表示複合材料表面帶較少負電荷，因而對砷物種展現較低的靜電排斥力。綜上所述，相對於 BC 材料， MnO_2/BC 複合材料對砷吸附較具優勢。

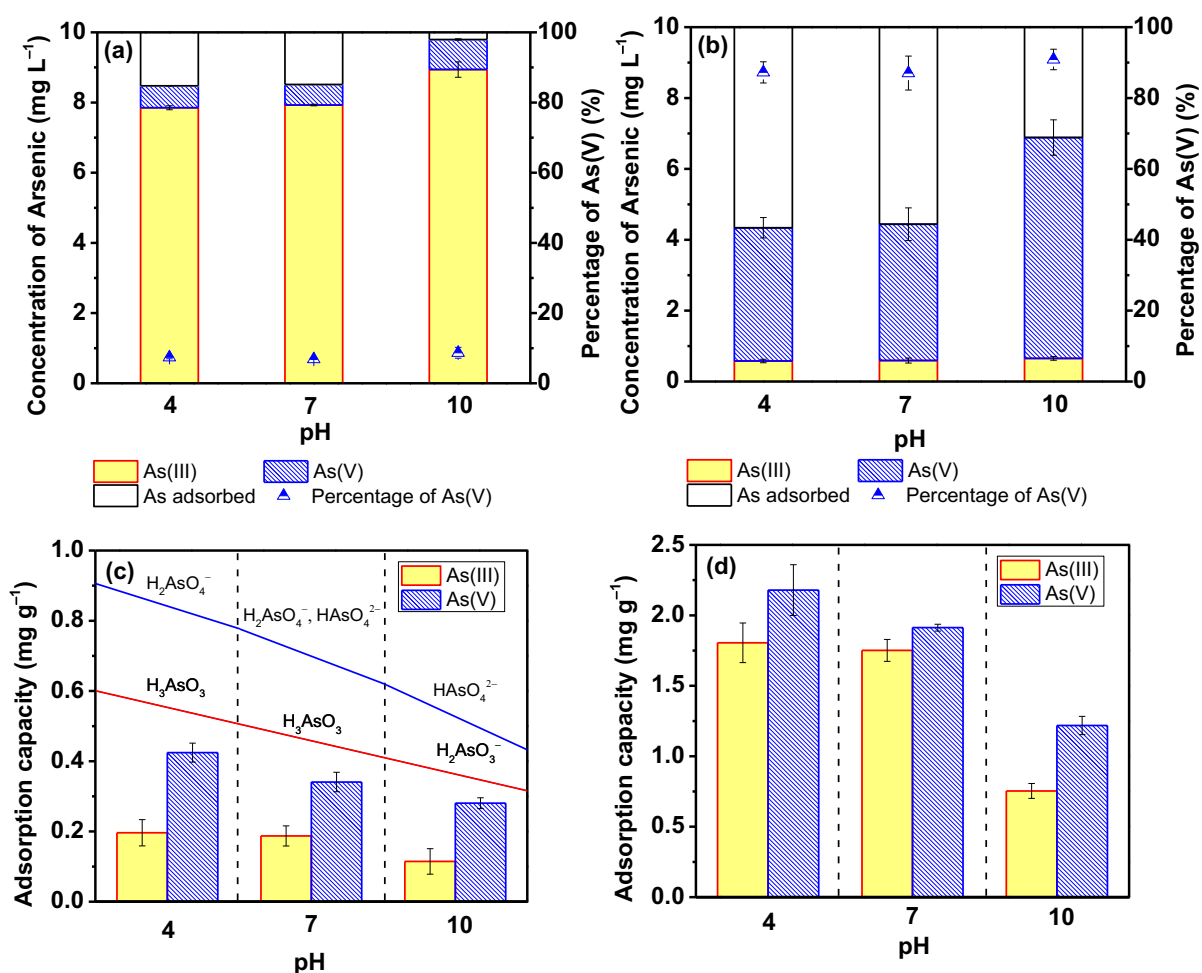


圖 5.19 氫離子濃度對(a) BC 及(b) MnO₂/BC 複合材料氧化；(c) BC 及(d) MnO₂/BC 複合材料吸附三價砷及五價砷的影響



5.3. 砷氧化/吸附行為之機制探討

5.3.1. 砷氧化/吸附試驗後之表面特性分析

圖 5.20(a)中，顯示 MnO_2/BC 複合材料在吸附三價砷與五價砷前後的 FTIR 圖譜，以 BC 為對照組，可看出 BC 材料本身即存在豐富的官能基團，其有助於增加材料表面的活性點位。舉例而言，於全波長的光譜圖中，觀察到一高強度的波峰位於約 3460 cm^{-1} 處，此峰主要是由羥基 O-H 的伸縮振動(stretching vibration)所致(Biswas et al., 2017)；而在大約 1600 cm^{-1} 處觀察到的光譜波段，則對應醛酮基中的 C=O 及 C=C 基團(Yuan et al., 2016)；接著， 1340 與 1200 cm^{-1} 二處波峰分別是 O-H 鍵與 C-O-C 鍵的特徵波段。值得一提的是，於 MnO_2/BC 複合材料的 FTIR 圖譜中，特別觀察到約於 575 cm^{-1} 處有 Mn-O 鍵的特徵波段(Luo et al., 2012)，再次驗證 MnO_2 已成功披覆於 BC 材料表面上。此外， MnO_2/BC 複合材料經砷氧化/吸附試驗後，可觀察到約在 880 cm^{-1} 處有產生一新的波峰，可對應至 As-O 鍵的特徵波段(Ge et al., 2017)。

另一方面， MnO_2/BC 複合材料將進一步以 FE-SEM&EDS 進行表面型態鑑定，以觀察砷氧化/吸附試驗後，複合式材料表面吸附之砷分布與其它元素組成。如圖 5.20(b)及(c)所示，在 BC 材料及錳元素組成之區域中皆可掃描到砷的存在，說明 MnO_2/BC 複合材料的 BC 及 MnO_2 皆有助於砷的吸附。並且，透過 EDS 能量散射光譜圖結果，可得碳、氧、錳及砷等元素分布的重量比例。由圖 5.20(b)可見，在三價砷的氧化/吸附試驗後， MnO_2/BC 複合材料表面的碳元素佔 64.7%、氧元素佔 30.3%、錳元素佔 4.9%及砷元素佔 0.11%。而在五價砷的氧化/吸附試驗後，見圖 5.20(c)，複合式材料表面的碳元素佔 50.94%、氧元素佔 37.93%、錳元素佔 10.78%及砷元素佔 0.35%。另外， MnO_2/BC 複合材料中的錳元素，於反應前後之佔比幾乎不變，代表 MnO_2 並未與五價砷發生不可逆之化學反應。相反地， MnO_2/BC 複合材料在經過三價砷的氧化/吸附試驗後，可明顯地觀察到錳元素的化學計量佔比降低，主要原因可能為 MnO_2 與三價砷的氧化還原反應，在三價砷氧化為五價砷的過程中， MnO_2 還原成 MnOOH 或進一步以 Mn(II) 離子形式釋出。另外，比較砷氧化/吸附試驗後砷元素的化學計量，觀察到五價砷的元素分布佔比大於三價砷，可再次顯示 MnO_2/BC 複合材料對五價砷的高親和力，同時，亦與圖 5.18 初始濃度影響的結果呈一致性。

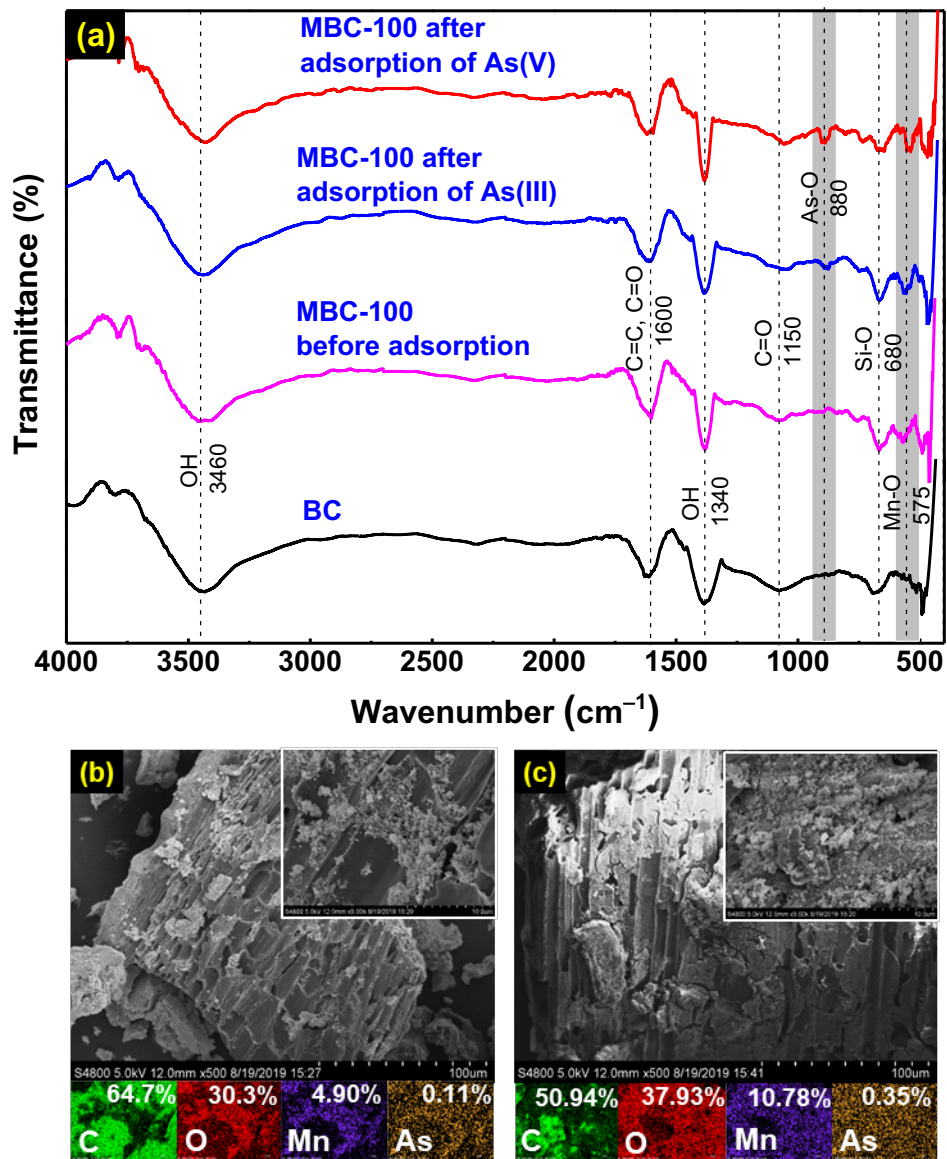


圖 5.20 (a) BC 及 MnO_2/BC 複合材料於砷氧化/吸附試驗前後之 FTIR 圖譜、
 MnO_2/BC 複合材料吸附(b)三價砷及(c)五價砷後之表面型態分析

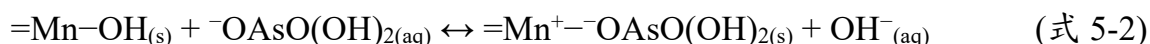
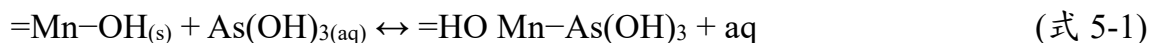


5.3.2. 砷氧化/吸附試驗後之化學鍵結形態分析

在本章節中，為深入探討砷氧化/吸附機制，將分別針對未經試驗的 MnO_2/BC 複合材料與經三價砷或五價砷氧化/吸附試驗後的 MnO_2/BC 複合材料進行 XPS 分析討論。圖 5.21 顯示上述三樣品的 Mn 2p_{3/2}、As 3d、O 1s 及 C 1s 元素之高解析 XPS 光譜圖。值得注意的是，如圖 5.21(a)，由 Mn 2p_{3/2} 的光電子能譜圖分峰結果，可觀察到 638.5、639.7、640.8 及 643.5 eV 的結合能波峰，係分別對應於 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 及其衛星峰(satellite)等錳氧化物，證實在複合式電極中存有三種氧化態的錳物種(Si et al., 2015)。再者，透過 Mn(IV) 及 Mn(III) 的波峰面積比值，即 $I_{\text{Mn(IV)}}/I_{\text{Mn(III)}}$ ，顯示經過三價砷氧化/吸附試驗後的 MnO_2/BC 複合材料之 $I_{\text{Mn(IV)}}/I_{\text{Mn(III)}}$ 為 1.39；經過五價砷氧化/吸附試驗後的 MnO_2/BC 複合材料之 $I_{\text{Mn(IV)}}/I_{\text{Mn(III)}}$ 為 1.72，與初始的複合式材料之面積比值為 1.73，二者近無差別。由 $I_{\text{Mn(IV)}}/I_{\text{Mn(III)}}$ 波峰面積比值可明顯看出，經三價砷氧化/吸附試驗之材料，大幅低於未經試驗與經五價砷氧化/吸附試驗之材料。推測可能因為 MnO_2 與三價砷間發生的氧化還原反應中， MnO_2 的消耗導致 Mn(IV) 的減少。另一方面，經五價砷氧化/吸附試驗後的 MnO_2/BC 複合材料之 $I_{\text{Mn(IV)}}/I_{\text{Mn(III)}}$ 為 1.72，與初始的複合式材料之面積比值相同，可說明過程中並無明顯氧化還原反應的發生(Luo et al., 2018)。綜前所述，透過 XPS 分析可以證實 MnO_2/BC 複合材料表面與三價砷間發生之氧化還原反應。

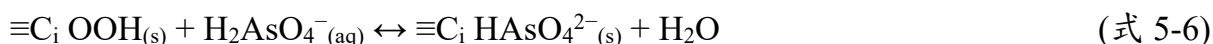
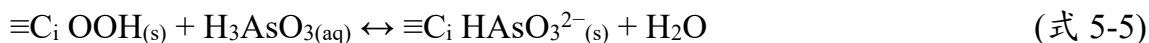
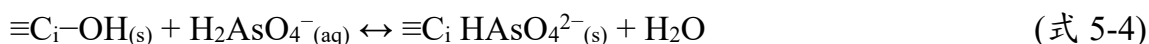
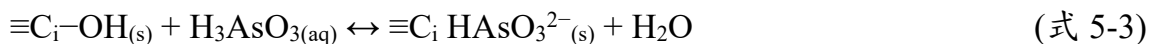
圖 5.21(b) 顯示 As 3d 之高解析 XPS 光譜圖。在對照之未經試驗的 MnO_2/BC 複合材料部份，未觀察到位於 43 至 47 eV 範圍內的結合能波峰；經五價砷氧化/吸附試驗後的複合式材料，因過程中無氧化還原反應，故材料之 XPS 光譜圖上僅有五價砷波峰存在；然而，經過三價砷氧化/吸附試驗後的複合式材料，可觀察到在結合能為 43.9 及 44.8 eV 出現二個分別對應於三價砷及五價砷的波峰(Liu et al., 2018b; Luo et al., 2018)。此結果證實了本專案的研究構想，即式 3-1 至式 3-5 描述 MnO_2 與砷物種之間的反應機制，說明三價砷被 MnO_2 氧化成五價砷的反應確實發生，且大部分的五價砷可直接被吸附在 MnO_2/BC 複合材料中，三價砷亦有少部分被吸附。而透過 XPS 的半定量分析，並可進一步計算出三價砷被轉化成五價砷的比例約為 81.6%。

圖 5.21(c) 顯示 O 1s 之高解析 XPS 光譜圖，可觀察到經三價砷試驗與五價砷試驗的材料其結合能位置有略微的向左偏移現象，這可能與複合式材料表面上形成砷與氧(As-O)的鍵結有關。綜上所言，可歸納出三價砷及五價砷的吸附機制可能與複合式材料表面的 Mn-OH 鍵結之錯合反應有關，本研究將根據下述反應式(Gupta and Ghosh, 2009)，進行深入討論：





生物炭表面上存在的羥基(-OH)及羧基(-COOH)等官能基團還可能進一步與砷發生錯合反應(Vithanage et al., 2017)：



關於錯合反應的機制，亦可由 C 1s 之高解析 XPS 光譜圖切入，如圖 5.21(d)所示，可從分峰結果觀察到位在 281.3、282.6 及 283.3 eV 處的結合能，係分別對應於 C-C、C-O 及 C=O 之鍵結。在未經試驗的 MnO₂/BC 複合材料上，C-O 鍵結之面積佔比為 55.3%；C=O 鍵結之面積佔比為 27.1%；而經過三價砷氧化/吸附試驗後的 MnO₂/BC 複合材料，C-O 鍵結之面積佔比為 49.1%；C=O 鍵結之面積佔比為 25.9%。其結果可能支持先前之推測，砷與材料表面的羧基(-COOH)在吸附時存在有錯合反應(Niazi et al., 2018b, Xiong et al., 2017)。另外，經過五價砷氧化/吸附試驗後，MnO₂/BC 複合材料的 C-O 鍵結面積佔比(48.1%)與 C=O 鍵結面積佔比(23%)亦有所下降，且較三價砷試驗後為多。此研究成果可進一步支持 MnO₂/BC 複合材料對五價砷具有比三價砷更高的吸附容量。並可總結，結合稻殼生物炭材料本身的-COOH 官能基及披覆 MnO₂ 後形成之 Mn-OH 鍵結，MnO₂/BC 複合材料在吸附三價砷及五價砷時，可經上述材料表面特性產生錯合機制。

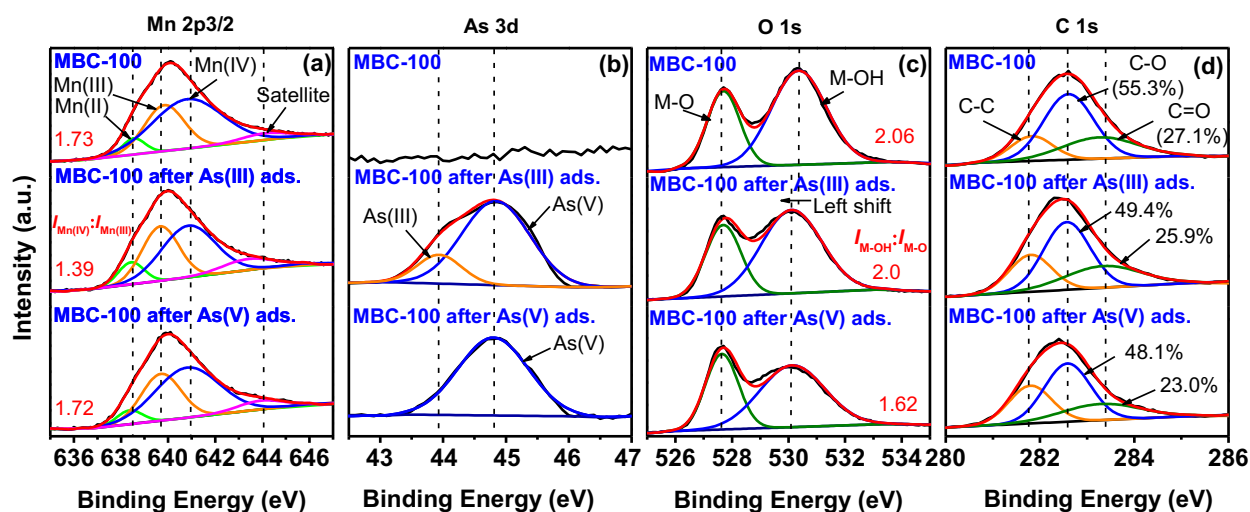


圖 5.21 MnO₂/BC 複合材料於砷氧化/吸附試驗後之(a) Mn 2p_{3/2}、(b) As 3d、(c) O 1s 及(d) C 1s 元素細掃的高解析圖譜



5.3.3. 砷於氧化/吸附試驗間之宿命

綜合前述章節的分析，本研究將闡述砷在氧化/吸附試驗期間的環境宿命，以及砷與 MnO_2/BC 複合材料間之交互作用，包括三價砷氧化成五價砷及砷物種的吸附機制等，可參考圖 5.22。於途徑一中，三價砷可被直接吸附在材料表面；而於途徑二中，三價砷會先行氧化成五價砷，再以五價砷形式被吸附去除，降低總砷含量。如先前的式 3-3 至 3-5 所示， MnO_2 與三價砷的氧化還原反應可分為二階段， MnO_2 先還原成 Mn(III) ，再還原成 Mn(II) ；此二還原產物 Mn(III) 及 Mn(II) ，皆可進一步促進三價砷的氧化反應。接著，藉由羧基($-\text{COOH}$)、羥基($-\text{OH}$)及 Mn-OH 等官能基之表面錯合反應，可吸附去除水溶液中的砷物種。透過材料表面的特殊性能所產生之錯合反應，可促進複合式材料對三價砷與五價砷的吸附效能。

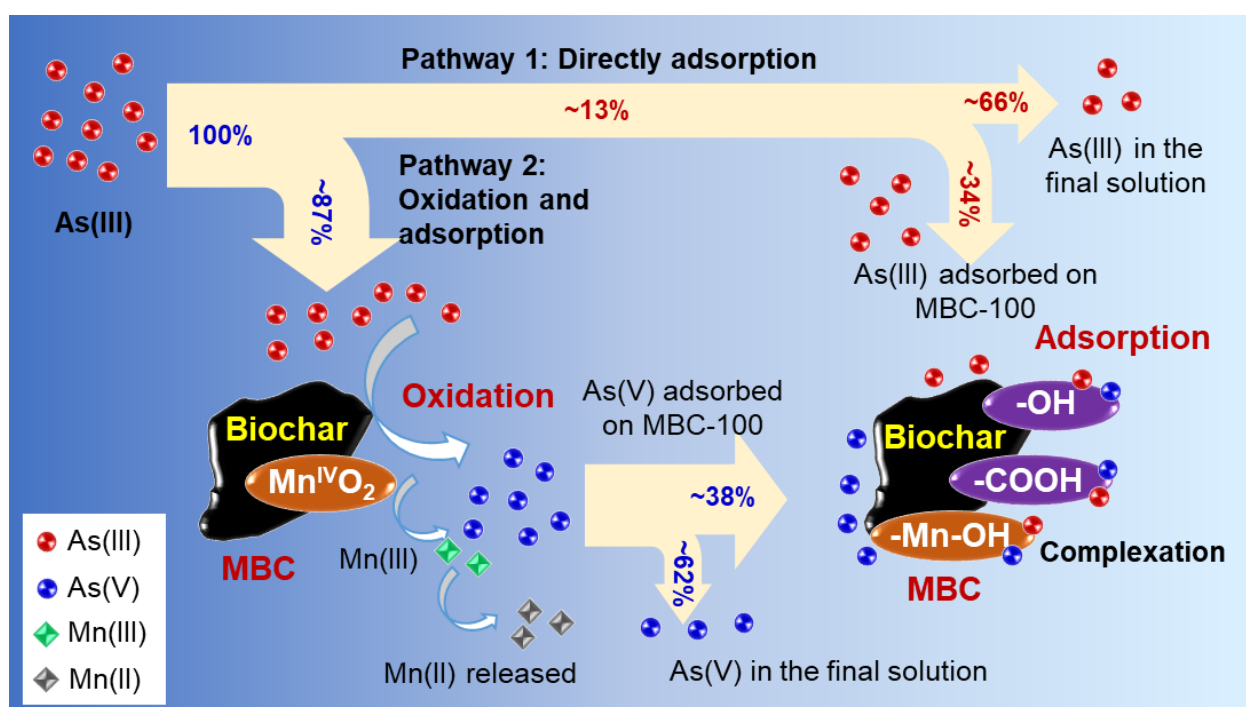


圖 5.22 砷與 MnO_2/BC 複合材料於氧化/吸附試驗間之交互作用



5.4. 二氧化錳/生物炭複合材料應用於處理模擬地下水砷污染之試驗

本研究進一步配製模擬的含砷地下水樣，包含濃度 1.5 mM 的氯化鈉、90 $\mu\text{g/L}$ 的三價砷與 10 $\mu\text{g/L}$ 的五價砷，從而進行地下水砷污染之處理。實驗結果如圖 5.23(a) 所顯示，從三價砷濃度隨時間變化關係圖可看出，砷的濃度在最初的 30 分鐘內急遽下降，而後變化逐漸趨緩至 120 分鐘時接近平衡，總砷濃度約為 5.4 $\mu\text{g/L}$ 。此吸附速率由快至慢的變化，可能歸因於 MnO_2/BC 複合材料具備大量中孔結構之特性，為材料表面提供較大的有效反應面積(Liu et al., 2018)。而經處理的總砷殘餘濃度可降至 10 $\mu\text{g/L}$ 以下，符合當前臺灣規範之飲用水水質標準(0.01 mg/L)與農業灌溉用水水質標準(0.05 mg/L)。另外，值得一提的是，三價砷至五價砷的轉化率約可達 82% 的比例，足以支持在模擬地下水砷污染的情境下， MnO_2/BC 複合材料具備出色之轉換三價砷為五價砷的能力。

然而，在三價砷的氧化過程中， MnO_2 也會進一步還原成 Mn(II) 離子，如式 3-3 及式 3-5 所示，其釋放可能導致溶液中二次污染的產生。因此，本研究同時著重觀測溶液中錳濃度的變化。如圖 5.23(b) 顯示，在初始的 30 分鐘， Mn(II) 的濃度增加至最高約 0.089 mg/L，之後開始下降，至 60 分鐘後可量測到 Mn(II) 濃度降低至 0.026 mg/L；在 120 分鐘後， Mn(II) 濃度僅有 0.017 mg/L，低於 0.05 mg/L 之飲用水水質標準與 0.2 mg/L 農業灌溉用水水質標準。本研究成果與文獻論述 Gude et al. (2017) 亦有相似性。

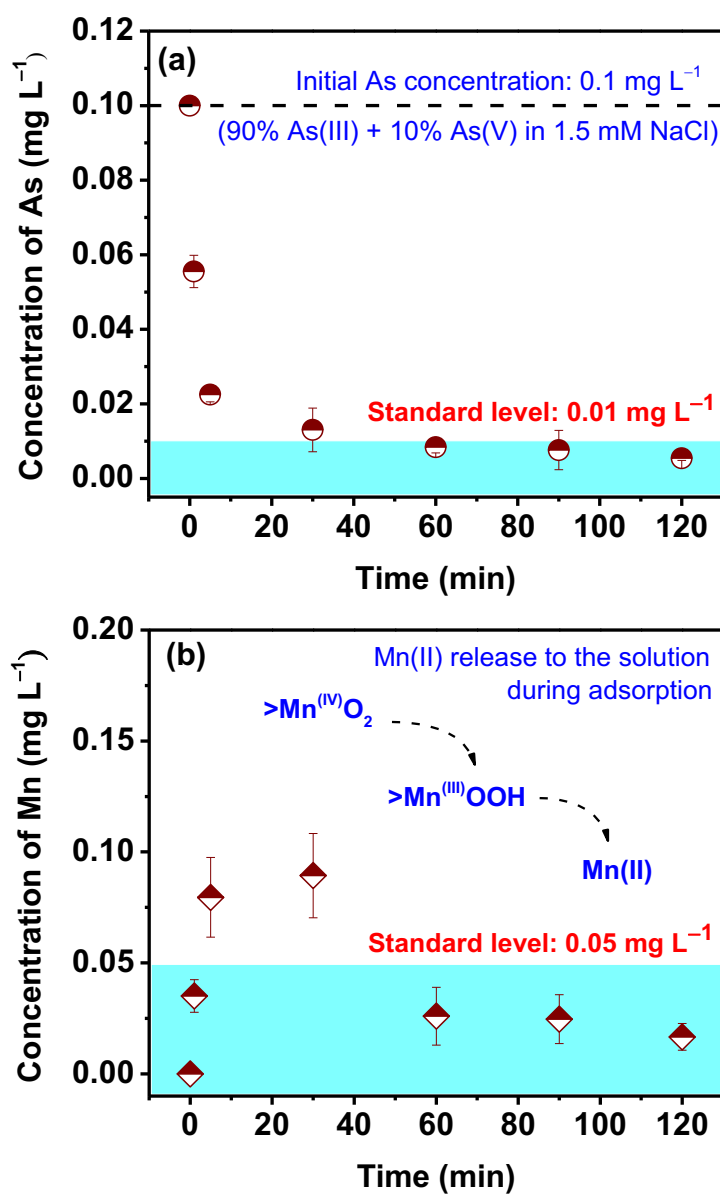


圖 5.23 MnO_2/BC 複合材料處理模擬地下水(a)砷及(b)錳濃度隨時間變化圖



六、結論

在本研究中，首先透過化學沉積方法成功將 MnO_2 修飾於 BC 材料表面上，製作出新穎的 MnO_2/BC 複合材料應用於地下水砷污染之整治。掌握 MnO_2/BC 複合材料之表面結構、孔徑分布、官能基及鍵結型態等物化參數，以評選出優異的 MnO_2/BC 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氧化/吸附試驗，透過 MnO_2 的氧化還原反應將三價砷氧化成五價砷後，再以吸附方式從水溶液當中去除。並藉由後續砷氧化/吸附試驗的研究成果，進一步釐清 MnO_2/BC 複合材料在砷氧化/吸附過程中之機制，完成機制探討。本研究計畫之結論如下：

- (一) 比表面積及孔徑分布結果顯示， MnO_2/BC 複合材料的總比表面積高於 BC 材料，且孔徑分布仍以中孔徑分布為主，顯示經改質後之 BC 材料微結構的表現並不受 MnO_2 的披覆影響，且 MnO_2/BC 複合材料具有足夠的比表面積，搭配其大量中孔洞結構，將有益於後續批次式的砷氧化/吸附試驗之表現。
- (二) 對於此 MnO_2/BC 複合材料進行熱重分析及微分熱重法，記錄其重量隨溫度與時間的變化速率，進行更精確地 MnO_2 之添加物含量分析。在最終加熱至 600°C 之後，BC 材料之重量為原本重量的 27.2%，而 MnO_2/BC 複合材料之重量介於為原本重量的 32.5–51.7% 之間，表示 MnO_2 確實披覆於 BC 材料表面。
- (三) 當增加化學沉積方法中 Mn(II) 的添加量時，可從微結構中清楚地觀察到 MnO_2 顆粒於 BC 材料表面上的群聚與堆疊，說明 BC 材料表面上 MnO_2 的生成係受到 Mn(II) 濃度的控制，並能影響 MnO_2/BC 複合材料的 MnO_2 負荷量。針對 MnO_2 披覆量的控制，有益於後續砷物種氧化/吸附試驗的應用。
- (四) 相比於 BC 材料的吸附容量， MnO_2/BC 複合材料對三價砷的吸附容量可提高約 10 倍；對五價砷的吸附容量則可提高約 5.1 倍。其成果主要歸因於 MnO_2 對三價砷的強氧化活性，有效促進三價砷轉化成五價砷。此外，於 pH 4、7 及 10 不同條件下， MnO_2/BC 複合材料在低 pH 時對三價砷的氧化效能可達最高 90%。而隨著 pH 提高，砷物種受靜電排斥比例提高，導致吸附能力下降。
- (五) 本研究全新開發之 MnO_2/BC 複合材料，其兼具稻殼生物炭上的羧基 ($-\text{COOH}$) 與羥基 ($-\text{OH}$) 二官能基，以及經 MnO_2 披覆後形成之 $\text{Mn}-\text{OH}$ 鍵結。透過材料表面的特殊性能所產生之錯合反應，可促進複合式材料對三價砷與五價砷的吸附效能。
- (六) 由 MnO_2/BC 複合材料於處理模擬地下水砷污染之試驗結果，約有 96% 的總砷含量從溶液中被移除，處理後砷濃度符合飲用水水質標準與農業灌溉用水水質標準。



七、文獻探討

- Agrafioti, E., Kalderis, D., and Diamadopoulos, E., 2014. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309–314.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Zhang, M., Cho, J.S., Lee, S.-E., and Ok, Y.S., 2013. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 143, 615–622.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., and Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19–33.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D., and Hipps, N.A., 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil*, 337, 1–18.
- Bajpai, S., and Chaudhuri, M., 1999. Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand. *Journal of Environmental engineering*, 125, 782–784.
- Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar, J., and Bhaskar, T., 2017. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource technology*, 237, 57–63.
- Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar, J., and Bhaskar, T., 2017. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource Technology*, 237, 57–63.
- Chen, R., Yu, J., and Xiao, W., 2013. Hierarchically porous MnO₂ microspheres with enhanced adsorption performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 11682–11690.
- Chen, T., Zhou, Z.Y., Han, R., Meng, R.H., Wang, H.T., and Lu, W.J., 2015. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 134, 286–293.
- Dahlawi, S., Naeem, A., Iqbal, M., Farooq, M. A., Bibi, S., and Rengel, Z. 2018. Opportunities and challenges in the use of mineral nutrition for minimizing arsenic toxicity and accumulation in rice: A critical review. *Chemosphere*, 194, 171–188.



- Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qiu, Y., Zhao, J., 2010. Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO₂-loaded resin. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 225–229.
- Downie, A., Crosky, A., and Munroe, P., 2009a. Physical properties of biochar. *Biochar for environmental management: Science and Technology*, 13–32.
- Downie, A., Munroe, P., Crosky, A., Lehmann, J., and Joseph, S., 2009b. Characteristics of biochar—physical and structural properties. *Biochar for environmental management: Science and Technology*. Earthscan, London, 13–29.
- Driehaus, W., Seith, R., and Jekel, M., 1995. Oxidation of arsenate (III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29, 297–305.
- Duku, M.H., Gu, S., and Hagan, E.B., 2011. Biochar production potential in Ghana—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3539–3551.
- Fan, C.S., Liou, S.Y.H., Hou, and C.H., 2017. Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a single-pass mode. *Chemosphere*, 184, 924–931.
- Fan, C.S., Tseng, S.C., Li, K.C., and Hou, C.H., 2016. Electro-removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 208–215.
- Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T., Islam, M.A., and Drioli, E., 2010. Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Research*, 44, 97–104.
- Ge, X., Ma, Y., Song, X., Wang, G., Zhang, H., Zhang, Y., and Zhao, H., 2017. β -FeOOH nanorods/carbon foam-based hierarchically porous monolith for highly effective arsenic removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 13480–13490.
- Ge, X., Song, X., Ma, Y., Zhou, H., Wang, G., Zhang, H., Zhang, Y., Zhao, H., and Wong, P.K., 2016b. Fabrication of hierarchical iron-containing MnO₂ hollow microspheres assembled by thickness-tunable nanosheets for efficient phosphate removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 14814–14826.
- Glaser, B., Lehmann, J., and Zech, W., 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. *Biology and Fertility of Soils*, 35, 219–230.



- Gude, J., Rietveld, L., and Van Halem, D., 2017. As (III) oxidation by MnO₂ during groundwater treatment. *Water Research*, 111, 41–51.
- Gupta, K., and Ghosh, U.C., 2009. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)–titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 884–892.
- Hu, C.C., and Wang, C.C., 2003. Nanostructures and capacitive characteristics of hydrous manganese oxide prepared by electrochemical deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, A1079–A1084.
- International Agency for Research on Cancer, 1987. Overall Evaluations of Carcinogenicity; an Updating of IARC Monographs, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- Jin, H., Capareda, S., Chang, Z., Gao, J., Xu, Y., and Zhang, J., 2014. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology*, 169, 622–629.
- Joseph, S., Graber, E.R., Chia, C., Munroe, P., Donne, S., Thomas, T., Nielsen, S., Marjo, C., Rutledge, H., Pan, G.X., Li, L., Taylor, P., Rawal, A., and Hook, J., 2013. Shifting paradigms: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nanostructures and soluble components. *Carbon Management*, 4, 323–343.
- Joseph, S., Husson, O., Graber, E., Van Zwieten, L., Taherymoosavi, S., Thomas, T., Nielsen, S., Ye, J., Pan, G., Chia, C., Munroe, P., Allen, J., Lin, Y., Fan, X., and Donne, S., 2015. The electrochemical properties of biochars and how they affect soil redox properties and processes. *Agronomy*, 5, 322–340.
- Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., van Zwieten L., KimberLehmann, J., 2010. An investigation into the reactions of biochar in soil. *Soil Research*, 48, 501–515.
- Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., and Magara, Y., 2000. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131, 293–298.
- Kapp, R.W., 2016. Book Review: Arsenic Toxicity—Prevention and Treatment, *International Journal of Toxicology*, 35, 371–372.



- Kim, M.J., and Nriagu, J., 2000. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Science of the Total Environment*, 247, 71–79.
- Kim, W.K., Shim, T., Kim, Y.S., Hyun, S., Ryu, C., Park, Y.K., and Jung, J., 2013. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, 138, 266–270.
- Klүpfel, L., Keiluweit, M., Kleber, M., and Sander, M., 2014. Redox properties of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 48, 5601–5611.
- Korte, N.E., and Fernando, Q., 1991. A review of arsenic (III) in groundwater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 21, 1–39.
- Krull, E.S., J.A. Baldock, J.O. Skjemstad, and R.J. Smernik., 2009. Characteristics of biochar: organo-chemical properties. Chapter 4. In: Lehmann J, Joseph S (eds.) *Biochar for environmental management science and technology*. Earthscan, London; Sterling, VA, 53–65.
- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., and Karlen, D., 2010. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158, 436–442.
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., and Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota-A review. *Soil Biology & Biochemistry*, 43, 1812–1836.
- Liang, J., Li, X., Yu, Z., Zeng, G., Luo, Y., Jiang, L., Yang, Z., Qian, Y. and Wu, H., 2017. Amorphous MnO₂ modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb (II) and Cd (II). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 5049–5058.
- Liang, J., Li, X., Yu, Z., Zeng, G., Luo, Y., Jiang, L., Yang, Z., Qian, Y., and Wu, H., 2017. Amorphous MnO₂ modified biochar derived from aerobically composted swine manure for adsorption of Pb(II) and Cd(II). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 5049–5058.
- Liang, Y., Cao, X.D., Zhao, L. and Arellano, E., 2014. Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: implication on



- simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 4665–4674.
- Liu, Y.H., Hsi, H.C., Li, K.C., Hou, C.H., 2016. Electrodeposited manganese dioxide/activated carbon composite as a high-performance electrode material for capacitive deionization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 4762–4770.
- Liu, Y.H., Yu, T.C., Chen, Y.W., Hou, C.H., 2017. Incorporating Manganese Dioxide in Carbon Nanotube–Chitosan as a Pseudocapacitive Composite Electrode for High-Performance Desalination. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 3196–3205.
- Liu, Z., Chen, J., Wu, Y., Li, Y., Zhao, J., and Na, P., 2018. Synthesis of magnetic orderly mesoporous α -Fe₂O₃ nanocluster derived from MIL-100 (Fe) for rapid and efficient arsenic (III,V) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 304–314.
- Luo, J., Meng, X., Crittenden, J., Qu, J., Hu, C., Liu, H., and Peng, P., 2018. Arsenic adsorption on α -MnO₂ nanofibers and the significance of (100) facet as compared with (110). *Chemical Engineering Journal*, 331, 492–500.
- Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tu, X., and Zeng, G., 2012. Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide–MnO₂ nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* 187, 45–52.
- Luster, J., Kalbitz, K., Lennartz, B., and Rinklebe, J., 2014. Properties, processes and ecological functions of floodplain, peatland, and paddy soils. *Geoderma*, 228–229, 1–4.
- Mandal, B.K., and Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201–235.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., and Suarez, D.L., 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 36, 976–981.
- Markovski, J.S., Marković, D.D., Đokić, V.R., Mitrić, M., Ristić, M.Đ., Onjia, A.E. and Marinković, A.D., 2014. Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite, α -MnO₂ and goethite/ α -MnO₂. *Chemical Engineering Journal*, 237, 430–442.
- Meyer, S., Glaser, B., and Quicker, P., 2011. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environmental Science & Technology*, 45, 9473–9483.



- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., and Pittman Jr, C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202.
- Niazi, N.K., Bibi, I., Shahid, M., Ok, Y.S., Burton, E.D., Wang, H.L., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., and Luttge, A., 2018a. Arsenic removal by perilla leaf biochar in aqueous solutions and groundwater: An integrated spectroscopic and microscopic examination. *Environmental Pollution*, 232, 31–41.
- Niazi, N.K., Bibi, I., Shahid, M., Ok, Y.S., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Wang, H., Murtaza, B., Islam, E., Farrakh Nawaz, M., and Lüttge, A., 2018b Arsenic removal by Japanese oak wood biochar in aqueous solutions and well water: Investigating arsenic fate using integrated spectroscopic and microscopic techniques. *Science of The Total Environment*, 621, 1642–1651.
- Nordstrom, D.K., 2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science*, 296, 2143–2145.
- Petter, F.A., and Madari, B.E, 2012. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16, 761–768.
- Pierce, M.L., and Moore, C.B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16, 1247–1253.
- Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Lim, J.E., Ahmed, M.B.M., Zhang, M., Lee, S.S., and Ok, Y.S., 2014. Invasive plant-derived biochar inhibits sulfamethazine uptake by lettuce in soil. *Chemosphere*, 111, 500–504.
- Rinklebe, J., Shaheen, S.M., and Frohne, T., 2016. Amendment of biochar reduces the release of toxic elements under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil. *Chemosphere*, 142, 41–47.
- Rutherford, D.W., Wershaw, R.L., Rostad, C.E., Kelly, C.N., 2012. Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. *Biomass and Bioenergy*, 46, 693–701.
- Samsuri, A.W., Sadegh-Zadeh, F., and Seh-Bardan, B.J., 2013. Adsorption of As(III) and As (V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 981–988.



- Scott, M.J., and Morgan, J.J., 1995. Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As (III) by synthetic birnessite. *Environmental Science & Technology*, 29(8), 1898–1905.
- Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Rupp, H., and Meissner, R., 2014. Lysimeter trials to assess the impact of different flood–dry-cycles on the dynamics of pore water concentrations of As, Cr, Mo and V in a contaminated floodplain soil. *Geoderma*, 228, 5–13.
- Si, W., Wang, Y., Peng, Y., and Li, J., 2015. Selective dissolution of a-site cations in ABO₃ perovskites: A new path to high-performance catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 7954–7957.
- Smedley, P.L., and Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., and Mishra, I.M., 2006. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 257–267.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., and Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85.
- Tavares, D.S., Lopes, C.B., Coelho, J.P., Sánchez, M.E., Garcia, A.I., Duarte, A.C., Otero, M., and Pereira, E., 2012. Removal of arsenic from aqueous solutions by sorption onto sewage sludge-based sorbent. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 2311–2321.
- Tripathi, M., Sahu, J.N., and Ganesan, P., 2016. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481.
- Uchimiya, M., Orlov, A., Ramakrishnan, G., and Sistani, K., 2013. In situ and ex situ spectroscopic monitoring of biochar's surface functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 53–59.
- Van Vinh, N., Zafar, M., Behera, S.K., and Park, H.S., 2015. Arsenic(III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 1283–1294.



- Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y.S., Kirkham, M.B., and Rinklebe, J., 2017. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: a critical review. *Carbon*, 113, 219–230.
- Wang, S., and Mulligan, C.N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366, 701–721.
- Woolf, D., Amonette, J.E., Street-Perrott, F.A., Lehmann, J., and Joseph, S., 2010. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communication*, 1, 56.
- Xia, D., Tan, F., Zhang, C., Jiang, X., Chen, Z., Li, H., Zheng, Y., Li, Q., and Wang, Y., 2016. ZnCl_2 -activated biochar from biogas residue facilitates aqueous As(III) removal. *Applied Surface Science*, 377, 361–369.
- Xiong, Y., Tong, Q., Shan, W., Xing, Z., Wang, Y., Wen, S., and Lou, Z., 2017 Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon. *Applied Surface Science*, 416, 618–627.
- Xue, Y., Zheng, S., Zhang, Y., and Jin, W., 2017. Reinforced As(III) oxidation by the in-situ electro-generated hydrogen peroxide on MoS_2 ultrathin nanosheets modified carbon felt in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 252, 245–253.
- Yu, X.Y., Ying, G.G., and Kookana, R.S., 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 76, 665–671.
- Yuan, C., Lin, H., Lu, H., Xing, E., Zhang, Y., and Xie, B., 2016. Synthesis of hierarchically porous MnO_2 /rice husks derived carbon composite as high-performance electrode material for supercapacitors. *Applied Energy*, 178, 260–268.
- Yuan, C., Lin, H., Lu, H., Xing, E., Zhang, Y., and Xie, B., 2016. Synthesis of hierarchically porous MnO_s /rice husks derived carbon composite as high-performance electrode material for supercapacitors. *Applied Esnergy*, 178, 260–268.
- Zhong, D., Jiang, Y., Zhao, Z., Wang, L., Chen, J., Ren, S., Liu, Z., Zhang, Y., Tsang, D.C., and Crittenden, J.C., 2019. pH Dependence of Arsenic Oxidation by Rice-Husk-Derived Biochar: Roles of Redox-Active Moieties. *Environmental Science & Technology*, 53, 9034–9044.
- 行政院環境保護署，2013，農地砷、汞污染調查及管理策略研析計畫，期末報告定稿。



行政院環境保護署，2015，自然背景富砷地下水影響之農地土壤調查及整治技術評估計畫，期末報告定稿。

行政院環境保護署，2015，重金屬污染農地管理及改善技術評析計畫，期末報告定稿。

行政院環境保護署，2017，自然背景富砷地下水影響之農地土壤及地下水砷移除技術試驗與發展計畫，書面正式報告。

林財富，1999，供飲用地下水簡易除砷方法之發展，行政院環境保護署。

廖崇億，陳琦玲，2015。畜牧廢水處理農地再利用評估與試行。農業世界，379，30–35。

蔡佳儒，吳耿東，2016。臺灣農業廢棄物製備生物炭之未來與展望。農業生技產業季刊，46，24–28。



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

108 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：108 年 10 月 23 日

| | | | |
|--------|--|-------|--|
| 專案性質 | <input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質 | 專案類別 | <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 研究主題 | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他 | | |
| 申請機構系所 | 國立臺灣大學環境工程學研究所 | 專案主持人 | 侯嘉洪 |
| 專案名稱 | 開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料於地下水砷吸附之研究 | | |
| 專案執行期程 | <input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 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

| 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 | 1 | 1 | 100% | 2019 生物炭應用研討會(Biochar Symposium 2019) (國立交通大學，中華民國 108 年 5 月 30 日) |
| | 2.國外投稿 (篇數) | (1)期刊論文 | 1 | 0 | 1 | 200% | 1. 相關研究成果，活性生物炭的製備與吸附基礎研究，已經發表於國際優質 SCI 期刊：Science of the Total Environment 發表題目：Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal 作者：Dinh Viet Cuong, Nei-Ling Liu, Viet Anh Nguyen, Chia-Hung Hou 2. 研究的主要成果將於計畫結束半年內，投稿於國際頂尖期刊 Water Research |
| | | (2)研討會論文 | 1 | 1 | 1 | 100% | 2019 年度國際電容去離子技術研討會(CDI&E 2019) (清華大學，北京，中華民國 108 |
| | | | | | | | |



| 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 |
|-----------------------|------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|------------------|----------------|
| | | | | | | | 年 5 月 20-23 日) |
| | 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 | | | | | |
| | | (2)成果發表會 | | | | | |
| | | (3)論壇 | | | | | |
| | 6.研發改良 技術(項數) | (1)已開發技術 | | | | | |
| | | (2)技術平台 | | | | | |
| B 人 才 培 育 | 7.研發人員 (人數) | (1)碩士 | | | | | |
| | | (2)博士 | 2 | 2 | 2 | 100% | |
| | 8.研究團隊 (個數) | (1)跨領域團隊 | 1 | 1 | 1 | 100% | |
| | | (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 |
|-------------------|------------------|------------|-------|--------|-----------|-----------|-----------|--------------|----|
| A 智慧財產權 | 1.專利 (件數) | 已核准 | 發明 | | | | | | |
| | | | 新型/設計 | | | | | | |
| | | | 合計 | | | | | | |
| | | 申請中 | 發明 | | | | | | |
| | | | 新型/設計 | | | | | | |
| | | | 合計 | | | | | | |
| B 研發技術轉移 | 2.先期技術 成果移轉 | 件數 | | | | | | | |
| | | 授權金(仟元) | | | | | | | |
| | | 衍生利益金(仟元) | | | | | | | |
| | 3.技術移轉 (專利) | 件數 | | | | | | | |
| | | 授權金(仟元) | | | | | | | |
| | | 衍生利益金(仟元) | | | | | | | |
| | 4.技術移轉 (應用技術) | 件數 | | | | | | | |
| | | 授權金(仟元) | | | | | | | |
| | | 衍生利益金(仟元) | | | | | | | |
| | 5.可移轉 產業技術 | (1)技術(件數) | | | | | | | |
| (2)品種/系(件數) | | | | | | | | | |
| C 產學研合作 | 6.促成合作 研究 | 件數 | | | | | | | |
| | | 金額(仟元) | | | | | | | |
| | 7.促成投資 | 件數 | | | | | | | |
| | | 投資金額(仟元) | | | | | | | |
| | 8.促成取得 業界科專 | 件數 | | | | | | | |
| | | 業界投資金額(仟元) | | | | | | | |
| 9.其他指標 (請自行命名) | | (請自填) | | | | | | | |



(三) 政策面

| 項目 | | 目標達成程度 | 申請預估數 | 期中達成數 | 期末達成數 | 結案後半年達成率 | 備註 |
|-------------------|--------------|--------|-------|-------|-------|----------|----|
| A 服務便民 | 1.技術服務 | 次數 | | | | | |
| | | 收入(仟元) | | | | | |
| | 2.諮詢服務 | 次數 | | | | | |
| | | 收入(仟元) | | | | | |
| B 支援合作 | 3.協助政府制定(件數) | (1)政策 | | | | | |
| | | (2)法規 | | | | | |
| | | (3)規範 | | | | | |
| | | (4)標準 | | | | | |
| D 社會效益 | 4.獲得認證(件數) | | | | | | |
| | 5.獲得獎項(件數) | | | | | | |
| | 6.提升能源效率(%) | | | | | | |
| | 7.節能減碳效率(%) | | | | | | |
| 8.其他指標 (請自行命名) | | (請自填) | | | | | |



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

本計畫符合我國環保署推動「廢棄物資源化—循環經濟」的策略，利用循環經濟材料—生物炭，將廢棄物(如稻殼等)轉換為具有再利用價值的資源。另一方面，二氧化錳是已知具備氧化還原活性的過渡金屬元素，針對砷物種可以進行氧化反應，使毒性及移動性較高的三價砷，轉換成毒性及移動性較低的五價砷。本研究將生物炭與二氧化錳以化學沉積方式結合，開發氧化/吸附功能性兼具的複合式材料，並掌握複合材料基本的物化特性，同時釐清砷氧化/吸附實驗的學理機制。本計畫的研究成果可建立創新的地下水防治技術，使得地水水水體的砷濃度，符合飲用水水質標準與農業灌溉用水水質標準，達到環境保護及資源循環的雙重目標，並提供技術於現地應用之機會，接軌國際的研究發展趨勢。



「108 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」

☒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 | 108 年度 | 專案類型 | <input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗 |
| 計畫主持人 | 侯嘉洪 | 研究類別 | <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 底泥 |
| 計畫名稱 | 開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料於地下水砷吸附之研究 | | |
| 專案連絡人 | 吳柏璋 | 連絡專線 | 0975-001-022 |
| 技術性審查意見 | | 計畫單位回覆 | |
| 委員 1 | | | |
| 1. 有關 MnO ₂ /BC 複合材料吸附之處理宜說明。 | | 謝謝委員的建議。本研究旨在透過改質後的生物炭(BC)與二氧化錳(MnO ₂)修飾以合成之 MnO ₂ /BC 複合材料，令其具備高吸附容量及高氧化活性之特性。在處理程序上，專注於地下水環境中高毒性之亞砷酸鹽(As(III))，先與 MnO ₂ 進行氧化反應，轉化為低毒性之砷酸鹽(As(V))後，再利用 BC 的高比表面積、多孔隙結構將砷物種儲存。 | |
| 2. 構想書立意良好。 | | 謝謝委員對本研究構想的認同。 | |
| 委員 2 | | | |
| 1. 建議補充生物炭吸附二氧化錳改質的具體作法。 | | 謝謝委員的建議。MnO ₂ /BC 複合材料的具體作法已補充於申請計畫書內文中，製備方法擬參考 McKenzie (1980)所提出之化學沉澱法，透過高錳酸鉀與四水合乙酸錳的反應後生成之 MnO ₂ ，進而沉積於 BC 表面，藉此製成 MnO ₂ /BC 複合材料。 | |
| 2. 建議補充說明二氧化錳沉澱物是否會影響生物炭的孔隙結構。 | | 感謝委員的意見。MnO ₂ 的沉澱會影響生物炭表面之孔隙結構，本研究將另外針對 MnO ₂ 於 BC 表面沉澱之比例進行最佳化測試，以獲得 BC 表面被適當沉澱後，具有最佳去除效果之最佳比例參數。 | |
| 3. 本案之效果取決於二氧化錳於生物炭的含量，建議探討二氧化錳的最佳含量。 | | 感謝委員建議。本計畫在進行吸附實驗前，將針對 MnO ₂ 於 BC 上之含量進行最佳配比測試。 | |
| 4. 由於 As 的濃度低，請補充說明其氧化效率。 | | 謝謝委員建議。MnO ₂ /BC 複合材料在理論上可促進砷物種之氧化反應，進而使 As(III)轉化成 As(V)。但砷物種的氧化效率在吸附試驗較無法被有效地量化，故本研究擬透過 MnO ₂ 與砷之反應試驗，進一步以高效能液相層析儀(HPLC)串聯感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)，於反應後進行水質分析，將可定量 As(III)及 As(V)之含量，使砷的氧化效率得以被量化。 | |



| 委員 3 | |
|---|--|
| 1. 過去曾以電催化、電吸附去除 As，今年研究計畫是否仍以過去發現地下水去除 As 問題，而演化目前地下水環境。 | 謝謝委員的意見。本研究團隊於 108 年度環保署土污基管會提出之研究構想，旨在落實環保署今年度的施政目標及策略，強調將農業廢棄物高值化，研發可行、新穎及未來永續性的綠色水資源循環處理技術。因此，本研究計畫採以低成本、高效益的生物炭作為吸附劑，並針對現今臺灣特別關注的含砷地下水議題，於建立水處理同時達到資源全循環、零廢棄的願景。 |
| 2. MnO ₂ 對 BC(生物炭)、HM(重金屬)影響宜先釐清。 | 謝謝委員建議。本計畫將 MnO ₂ 與 BC 製作成複合式吸附材，並且針對地下水中之砷進行移除，其中將先針對 MnO ₂ 與 BC 之最佳參數進行確認，在者將最佳配比之材料應用於砷之吸附實驗，並於其間了解 MnO ₂ 對砷之間氧化特性家裡釐清。 |
| 3. MnO ₂ 氧化對 As 及其他重金屬的影響宜先綜合考量其可能影響。其實際運用去農田抽水放置可行性？ | 謝謝委員的意見。地下水環境基質複雜，除砷外可能尚包含不同污染程度之重金屬甚或是鹽類等背景基質。故在進行砷污染整治時，需考慮此類背景基質對砷處理成效之干擾與影響。本年度計畫是針對 MnO ₂ /BC 複合材料對地下水環境中砷物種的氧化及吸附機制作為討論方向，下一步驟則可針對實際應用之情境或可能遭遇的干擾進行更進一步的驗證。 |
| 委員 4 | |
| 1. 原計畫書中說明：“...本研究構想為以氧化還原活性物質如二氧化錳(MnO ₂)，對於 BC 進行表面修飾，可進一步把毒性高、移動性高的 As(III)轉化成毒性較低且移動性較差的 As(V)...”。 | 謝謝委員的意見。本研究目標是透過 MnO ₂ /BC 複合材料之氧化反應及吸附作用，以降低環境中砷的含量及毒性。 |
| 2. 原計畫書中說明：“...完成 MnO ₂ /BC 複合材料於地下水砷吸附之新穎技術開發工作...”。 | 謝謝委員的意見。本研究若可成功製成 MnO ₂ /BC 複合材料並驗證對砷的移除及轉換效率，其成果相當有利於未來實場的實務操作及應用。 |
| 3. 建議說明完成吸附後廢棄物的特性與最終處置方式。 | 謝謝委員的建議。本研究於完成吸附後廢棄物的特性，擬將吸附飽和之 MnO ₂ /BC 複合材料透過的物化特性分析，以透析實驗反應前後之影響。再者，MnO ₂ /BC 複合材料之最終處置方式，採以農委會所推廣之生物炭回歸土地的循環經濟，生物炭不僅能作為固碳材料，封存後更有助於提高土壤肥力，是土壤優化的重要因素之一。此外，錳既是地殼中分布甚廣的元素，亦是人體所需的微量元素，故對整體環境而言並不產生太大影響。 |
| 4. 本計畫較屬於”研究”性質，實務上如何應用建議討論。 | 謝謝委員的建議。本研究計畫利用 MnO ₂ 之高氧化活性，與 BC 之高比表面積、高孔隙率及官能基 |



等特性，以廢棄物轉換為具有經濟價值及吸附與氧化兼具之循環材料。本 108 年度計畫著重探討 As(III) 轉換為 As(V) 的效率及砷物種間之吸附機制、動力學、等溫吸附線等。未來若考慮在實務上應用，擬以採取直接將 MnO_2/BC 複合材料直接投入污染場址進行整治，或將含砷地下水以抽取式設備抽出後，再由本研究所發展的技術進行整治，可進一步探討 MnO_2/BC 複合材料於實際水環境之競爭性吸附及長時間的環境影響評估等。

委員 5

1. 針對臺灣雲嘉南地區地下水含砷污染物，以歷年計畫如何協助及執行去除該區之砷污染物。

本研究團隊分別執行 104、105 及 107 年度之研究計畫，過去主要是完成電容去離子技術應用於地下水砷污染的初步驗證，成功證實電容去離子技術可應用於分離地下水砷污染之潛力。此外，更是提出創新性的研究概念，藉由複合電極之電催化反應，使砷物種轉換後再以電吸附方式去除，進而提升砷之處理成效。可解決目前含砷地下水污染主要面臨到的問題，即 As(III) 的毒性、危害性、水溶解性、可移動性及整治的難易程度皆高於其它砷的物種。因此，透過歷年計畫的研究成果，製備具環境友善性、氧化及吸附效能兼具的 MnO_2/BC 循環經濟材料。將毒性及移動性皆較高的 As(III) 與 MnO_2 反應，氧化成毒性及移動性皆較低的 As(V)，進一步以吸附機制將 As(V) 儲存於 BC 的孔隙當中，達到地下水砷污染移除之目標。

專案主持人： 侯嘉洪 (簽名及蓋章)



行政院環境保護署

「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

■申請計畫書 □期中報告

□期末報告

審查意見回覆對照表

| | | | |
|---|-----------------------------|---|-------------|
| 計畫年度 | 108 年度 | 計畫類型 | ■ 研究型 □ 模場型 |
| 計畫類別 | ■ 整治 □ 調查 □ 其他 | 主持人：侯嘉洪 | |
| 計畫名稱 | 開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料於地下水砷吸附之研究 | | |
| 委員審查意見 | | 計畫單位回覆 | |
| 委員一 | | | |
| 1. 建議測試對於不同濃度砷(As)的吸附情形及含有其他重金屬的影響。 | | 1. 謝謝委員建議。本計畫會依據計畫的執行成果與進程，對於砷的濃度對吸附情形的影響，以及其他重金屬共存的競爭干擾，進行更進一步的討論。 | |
| 2. 最後 MnO ₂ /BC 之穩定性，請增加測試。 | | 2. 遵照委員的意見，計畫將對於二氧化錳/生物炭(MnO ₂ /BC)複合材料，進行穩定性測試。 | |
| 3. 耗材費用偏高。 | | 3. 已調整計畫之耗材費用，請詳見計畫書內文。 | |
| 委員二 | | | |
| 1. 砷污染的處理為重要議題。 | | 1. 謝謝委員肯定。我國地下水中砷污染的問題，是長期且備受重視的水質議題。本計畫將積極辦理實驗室規模的砷去除機制驗證及研擬實際場址的污染整治工作。 | |
| 2. 部分砷污染為自然地理狀態，建議未來評估對此場址的處理成效。 | | 2. 謝謝委員建議。台灣的地下水砷污染問題源自於自然地理狀態或人為間接污染所致，未來會依據研究成果，考量 MnO ₂ /BC 複合材料在自然地理狀態的砷污染場址，進行評估其可行性。 | |
| 3. 建議增加生物炭的種類。 | | 3. 謝謝委員建議。本計畫之研究於生物炭原料選擇上，是以臺灣農業生產剩餘資源作為首要來源(即稻穀作物殘留物)。後續擬考量增加生物炭的種類，如木質、生物質、農產剩餘物及殼類等。 | |
| 委員三 | | | |
| 1. 過去參與土基會砷去除開發技術計畫，建議相關實驗條件以實際現地可運用為試驗條件設計。 | | 1. 謝謝委員建議。本計畫擬依據今年度階段性的研究成果，評估現地整治的應用性及建置相關技術的可行性。故於相關實驗條件則以實際現地可運用為基礎設計 | |
| 委員四 | | | |
| 1. 主持人的學術研究能力與土水污染技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本計畫。主持人近五年研究與土水污染技術發展績效亦佳。 | | 1. 謝謝委員肯定。 | |
| 2. 本計畫執行團隊的學術研究能力與土水污染技術發展能力佳，其研發能力足以勝任本研究計畫。本計畫執行團隊近五年執行與土水污染相關計畫的執行績效佳。 | | 2. 謝謝委員肯定。 | |



| | |
|--|---|
| 3. 本計畫的執行對國內未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動有其貢獻，但工程實務應用的可行性仍待進一步評估。本專案的屬性為「補助研究與模場試驗專案」，因此，如同初審的建議，本計畫宜以實務應用為主。「研究」的成果應以實務上如何應用為討論重點。主持人已執行土污基金會的專案計畫(104、105 及 107 年度)，建議將研究成果以應用的觀點加以整合討論。 | 3. 謝謝委員建議。本計畫現階段先積極完成年度計畫之工作項目，接著依據研究成果，評估本計畫技術於工程實務應用上的可行性。策略上乃規劃模廠測試進行完整的技術設計，評估建立吸附單元模組可行性，將計畫研究成果之 MnO_2/BC 複合材料填充於其中，作為去除 $As(V)$ 或是氧化 $As(III)$ 之用，進而有效去除含砷地下水污染，達到淨化之目的水質。 |
| 4. 依申請計畫書內所提出的成果績效自評表，可推估本專案所預估的執行成果對國內土水污染的技術研發有其貢獻。 | 4. 謝謝委員的肯定。 |
| 5. 本計畫書撰寫具體，計畫書中對研究方法的說明具可行性。但計畫執行成果對未來土水污染的實場實務應用性仍待評估。 | 5. 謝謝委員的建議。本研究團隊將以今年度計畫之執行成果對未來土水污染的實場實務應用性進行評估，除了藉由相關實驗條件以實際現地可運用為試驗條件設計外，並強調現地整治之應用性，因此，本團隊擬進一步落實技術開發，設計模擬現地整治之程序作為最終階段的驗證。 |
| 6. 本計畫書中對相關文獻蒐集尚完整。計畫主持人對國內外本研究領域現況了解。 | 6. 謝謝委員的肯定。 |
| 7. 本計畫書所規畫之執行期限合理，本計畫書對預期成果已有適當的說明。 | 7. 謝謝委員的肯定。 |
| 8. 本計畫屬於延續性計畫(基金會已補助類似計畫)，主持人已將所執行過計畫的研發成果彙整，並已有相關的論文發表。 | 8. 謝謝委員的肯定。 |
| 9. 本計畫書已將原初審意見加以說明(或修正)。 | 9. 本計畫書之初審意見皆已遵照委員意見辦理。 |
| 本署審查意見 | 計畫單位回覆 |
| 無 | 謝謝環保署對本計畫的肯定。 |



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

☐期末報告

審查意見回覆對照表

| | | | |
|---|--|---|--|
| 計畫年度 | 108 年度 | 計畫類型 | <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 計畫類別 | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他 | 主持人：侯嘉洪 | |
| 計畫名稱 | 開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料於地下水砷吸附之研究 | | |
| 委員審查意見 | | 計畫單位回覆 | |
| 委員一 | | | |
| P.63 績效自評表中，A 學術產出 2.國外期刊論文預估數為 1，期中達成數為 0，請說明原因並改善。 | | 本研究團隊擬於專案執行期間積極參與投稿及發表技術成果，並於專案結案後半年內遵照計畫相關規定，完成投稿 SCI 期刊至少 1 件。學術產出將佐附質化資料及細項說明等函送環保署備查及上傳至 SRFS 系統。 | |
| 本計畫期中以製備生物炭之循環經濟材料，及合成二氧化錳/生物炭(MnO ₂ /BC)之複合材料，證實二氧化錳披覆於生物炭材料表面，工作進度符合。 | | 謝謝委員的肯定。 | |
| MnO ₂ /BC 之複合材料表面的 MnO ₂ ，能與水中的對三價砷進行氧化反應，滿足三價砷轉化成五價砷的效率提升，對後續氧化/吸附實驗及應用應可期待。 | | 本研究後續會在氧化/吸附實驗中驗證 MnO ₂ 對三價砷進行的氧化反應，以及 MnO ₂ /BC 複合式材料對總砷的移除效率與反應機理的釐清。 | |
| 本案可否發展為成熟的地下水污染處理技術，請再分析處理成本。 | | 謝謝委員意見。本計畫目標為完成研究概念驗證，未來應可具實場應用的潛力。本研究選用的稻殼為循環材料，二氧化錳的資源豐富、價格便宜，後續會依據委員意見在期末報告中報告處理成本。 | |
| 委員二 | | | |
| 目前已完成二氧化錳/生物炭複合材料之製作。 | | 謝謝委員的肯定。 | |
| 後續建議探討二氧化錳的最佳含量操作條件。 | | 後續會依據委員意見，透過砷氧化/吸附試驗，從而決定二氧化錳的最佳含量。 | |
| 建議期末納入成本效益分析。 | | 遵循委員意見，在期末報告中納入成本效益的分析。 | |



| 委員三 | |
|--|--|
| 本案擬以利用化學沉積法合成生物炭與 MnO_2 的複合物以進行含砷地下水污染的處理。 | 本研究成功利用化學沉積法合成出 MnO_2/BC 複合式材料，未來將進行砷氧化/吸附的試驗，驗證其對於含砷地下水污染的處理效果。 |
| 5.1.1 節結果顯示，隨著 MnO_2 含量的增加，比表面積有增加的趨勢。看起來 MnO_2 是在 BC 的外面。請補充改質前後 MnO_2/BC 內部結構的 SEM 照片。 | 研究結果顯示，隨著二氧化錳含量的增加，比表面積確實有增加的趨勢。依據實驗的分析量測，純二氧化錳顆粒的比表面積約為 $260.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而純生物炭的比表面積約為 $37.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ，說明材料的比表面積主要由二氧化錳貢獻。因為 MnO_2/BC 複合式材料內部結構較難以 SEM 照片觀察出，後續可於砷氧化/吸附試驗前後得知複合式材料的表面型態。 |
| P. 40，BC 中的 MnO_2 的含量似乎不隨著合成時的 MnO_2 濃度有比例關係，並非所有的 Mn 都被改質到 BC 表面。 | 在化學沉積法的合成過程，由於稻殼生物炭具有巨孔洞與階層結構，二氧化錳除沉積到生物炭表面，同時也有可能會在稻殼生物炭內部沉積。另外，生物炭中的二氧化錳的含量可由合成時的二氧化錳濃度與反應時間來決定。 |
| MnO_2 含量的計算是以 MnO_2/BC 的殘留量減去 BC 的殘留量，請說明其合理性。不同 MnO_2/BC 中的 BC 殘留量，可能與純 BC 的殘留量不同。 | 二氧化錳含量的計算是以 MnO_2/BC 複合式材料的殘留量減去生物炭的殘留量。由於生物炭的組成是以二氧化矽為主，而複合式材料則主要是錳及二氧化矽。根據熱重曲線圖顯示，升溫至 900°C 後材料組成份無進一步變動，且生物炭的殘留量不因二氧化錳的沉積而有所不同。因此，本研究成果以此基準點計算二氧化錳含量。 |
| 建議補充說明 MnO_2/BC 中 MnO_2 的附著強度。 | 根據二氧化錳與砷物種間的反應機制，二氧化錳可能部分還原成錳離子釋出。 MnO_2/BC 複合式材料中二氧化錳的附著強度應能以 SEM 觀察砷氧化/吸附試驗前後的狀態，應可於後續報告書中補充說明。 |
| 本案之效果取決於二氧化錳於生物炭的含量，建議探討二氧化錳的最佳含量。 | 在期末報告階段，依據砷氧化/吸附試驗結果，以決定 MnO_2/BC 複合式材料的最佳操作條件與二氧化錳的最佳含量。 |



| 委員四 | |
|--|---|
| 專案執行符合期程及工作內容。 | 謝謝委員的肯定。 |
| 本技術對 As 是吸附或氧化宜由不同地下水環境情境說明之並評估其效益。 | 本年度計畫屬於導向性基礎研究，現階段為材料的開發，以及砷氧化/吸附的實驗驗證。若能成功達成研究目標，後續階段應可參考委員意見，評估由不同地下水環境情境說明砷之吸附/氧化效益。 |
| MnO ₂ 與生物炭披覆應用於地下水環境之穩定性與週期性應評估之。 | 本研究後續若應用於地下水環境時，會進一步評估二氧化錳與生物炭披覆之穩定性與週期性，因應對策亦會納入考量。 |
| 委員五 | |
| P.21 MnO ₂ 應被「還原」成中間產物 MnOOH*。 | 謝謝委員提醒。已於報告書中完成修正。 |
| 5.1.2 節，請說明： (1)為何添加 MnO ₂ 改變 BC 複合材料的孔隙結構(BC 成分相同)，卻會造成更高的熱重損失。 (2)可否由 TGA 結果定量披覆於 BC 上的 MnO ₂ 量？ | (1)MnO ₂ /BC 複合式材料的初始質量損失較高，可能與初步升溫階段，材料高孔隙結構內的水氣蒸發及揮發性有機組成的重量損失有關。 (2)透過熱重分析儀可測試待測樣品在不同溫度下揮發或斷鏈氣化的質量損失，因此，可由 TGA 結果定量披覆於生物炭上的二氧化錳。 |
| 本次結果僅呈現材料特性分析，實際應用於地下水砷吸附之成果待完成。唯實驗每批次之 MnO ₂ /BC 產量僅 1g，應思考產製實際應用量的可行方法。 | 本研究擬在期末階段完成砷氧化/吸附試驗之驗證。此外，後續若應用於實際地下水污染場址整治時，MnO ₂ /BC 複合式材料的產量，未來應將考量產製實際應用量的可行方法，以因應實際地下水砷之應用。 |
| 委員六 | |
| 本研究於機制及理論上預期可達到水體中砷吸附之效益，惟請加強探討主要影響原因為生物炭本身，或是二氧化錳所造成。 | 主要影響水體中砷吸附效益之原因擬於期末報告書中補充，並且會加強探討學理機制，釐清是生物炭本身，或是二氧化錳所造成。 |
| 請比較本吸附除砷方法與過往研究的吸附除砷法之優勢為何？ | 本研究之核心技術為生物炭與二氧化錳，其中，生物炭為循環材料，具高環境友善性及可作為高效能之吸附劑等優勢；另外，二氧化錳則兼具對砷的氧化能力及高比表面積之特性。因此，相較於傳統的活性碳吸附，MnO ₂ /BC 複合式材料可對含砷地下水污染處理具備較高的應用潛力。 |
| 本技術雖在研究階段，請團隊可預先探討於現地使用時之使用方式、處理量能、砷最終產物結合形式及最終處置方式。 | 謝謝委員的意見，本團隊會於期末報告中，依據本研究計畫的成果，建議未來 MnO ₂ /BC 複合式材料的使用方法、處理量與最終處置的方式。 |
| 專案主持人：_____ (簽名及蓋章) | |



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

| | | | |
|--|--|--|--|
| 計畫年度 | 108 年度 | 計畫類型 | <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 計畫類別 | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它 | 主持人：侯嘉洪 | |
| 計畫名稱 | 開發二氧化錳/生物炭之循環經濟材料於地下水砷吸附之研究 | | |
| 委員審查意見 | | 計畫單位回覆 | |
| 委員一 | | | |
| 請補述相關資料運用，吸附降解地下水 As 之處理流程。 | | 依據今年的計畫研究成果，後續現地的地下水砷污染的處理擬以過濾床方式進行。其中，過濾填充物可應用本研究所開發之二氧化錳(MnO ₂)/生物炭(BC)複合材料。藉由將地下水從管井中泵入過濾裝置內，進行砷氧化/吸附的處理。 | |
| 請補述 MnO ₂ 披覆最佳披覆量？及披覆最佳量與吸附結果其反應機制主要為氧化或吸附？ | | 據本研究成果顯示，砷氧化/吸附之轉化量隨 MnO ₂ 披覆量增加而有所提升；惟考量 MnO ₂ 成本因素，本研究以 100 mM 的四水合乙酸錳製備最適 MnO ₂ /BC 複合材料。MnO ₂ /BC 複合材料對砷的反應機制主要藉由 MnO ₂ 對 As(III)的強氧化活性，有效促進 As(III)轉化成 As(V)；同時透過材料表面的羧基(-COOH)、羥基(-OH)及 Mn-OH 等官能基，促進複合式材料對於部分 As(III)與 As(V)的吸附。 | |
| 建議宜補述吸附後生物炭最終處理方式。 | | 謝謝委員的建議。吸附後之含 As(V)、Mn(II)生物炭，最終可掩埋處理，或者作為生質燃料，燃燒產生熱能、進行發電，達到廢棄物資源化與循環經濟的雙重目標。 | |
| 委員二 | | | |
| 成功合成以 MnO ₂ 改質的生物炭，並可有效吸附水中三價及五價砷，同時釐清砷氧化/吸附的學理機制具研究創新性。 | | 謝謝委員的肯定。 | |
| 再進一步應用前，應先釐清 MnO ₂ 的消耗率、處理容量、適合的應用方式(完全混合或管柱填充)及對應的後續處理方式(材料分離或替換)。 | | 本團隊後續將進一步規劃固定床管柱試驗，並參考委員意見，可探討 MnO ₂ 的消耗率、處理容量及適宜的應用方式。相關因應策略亦將一併納入考量。 | |
| 文意不清待說明處： (1)P.47 說明二氧化矽模板可以瀝取法程序有效去除。 (2)P.40 MnO ₂ /BC 複合材料的初始質量損失較高，可能因 MnO ₂ /BC 複合材料具有比 | | (1)已修正委員指出的論述方式，請參考期末報告定稿本 P.47。 (2)初始質量損失主要歸因於多孔材料結構內的水氣及揮發性有機物逸散時的重量損失。當材料的比表面積愈高，孔隙結構內的含水量愈高，使 | |



| | |
|---|---|
| BC 材料較高的孔隙影響。 | 得初始的質量損失愈高。 |
| (3)P.65 圖 5.23(b)As ³⁺ 氧化過程中，Mn ²⁺ 釋出濃度先增後減(非持續增加)的原因為何？ | (3)由於釋出的 Mn ²⁺ 會再度被吸附至 MnO ₂ /BC 複合材料的孔隙結構中，故可觀察到在 As(III)的氧化程序中，釋出的 Mn ²⁺ 濃度變化先增後減。 |
| 委員三 | |
| 實際進度達到預期目標。 | 謝謝委員的肯定。 |
| MnO ₂ /BC 複合材料約有 96%是總砷從溶液中移除，唯後續能有長時間的測驗，以了解耐久性質及穩定性。 | 本計畫已成功驗證 MnO ₂ /BC 複合材料應用於處理模擬地下水砷污染之可行性。後續研究可參考委員意見，進行複合式材料的穩定性評估。 |
| 建議將本吸附除砷方法與其它除砷方法，列表比較優勢。 | 本計畫主要著重於開發 MnO ₂ /BC 複合材料，進行氧化/吸附去除砷的理論驗證。後續可進一步與其它除砷技術列表比較優勢，作為未來實場應用的參考。 |
| 在現地使用之限制因素，建議能有探討說明，另最終處理的方式，宜有說明。 | 謝謝委員的建議。於現地使用的情況下，主要限制因素為溶解性物質的競爭性吸附。而關於最終處理部分，本團隊後續將依今年度計畫成果，產製 MnO ₂ /BC 複合材料並填充於固定床柱中，以過濾法進行地下水砷污染控制試驗。而試驗後之生物炭最終可作為生質能源燃燒處置，實現農業廢棄物的資源再利用。 |
| 委員四 | |
| 本案使用稻殼製備生物炭(biochar, BC)，建議未來可以考慮其他材質的生物炭，探討對砷污染物的吸附行為。 | 謝謝委員的建議。未來可進一步針對台灣不同種類生物炭，諸如菱角殼、玉米穗軸、蔗渣或椰殼等，探究其對砷的氧化/吸附行為並進行評估。 |
| 二氧化錳(manganese oxides, MnO ₂)可把毒性高且移動性高的 As(III)轉化成毒性低且移動性低的 As(V)。 | 謝謝委員的肯定。MnO ₂ 可促進砷物種的氧化反應，進一步將 As(III)轉換成毒性低且移動性低的 As(V)，同時具有部分吸附性能，說明 MnO ₂ 對砷污染之處理極具應用潛力。 |
| XPS 實驗證實，製備出 MnO ₂ /BC 複合材料可以地下水砷污染之處理。建議說明 As(III)轉化成 As(V)之比例與 MnO ₂ 含量的影響。 | 本研究以 XPS 及高效能液相層析儀結合感應耦合電漿質譜儀(HPLC-ICP/MS)等設備進行 As(III)氧化成 As(V)之比例分析，證實 MnO ₂ /BC 複合材料對 As(III)的轉化率可達 87.0–90.1%。 |
| 本計畫證實 MnO ₂ /BC 複合材料表面所披覆之 MnO ₂ ，相比於 BC 材料的吸附容量，MnO ₂ /BC 複合材料對三價砷的吸附容量提高約 10 倍；對五價砷的吸附容量則提高約 5.1 倍，成果顯著。 | 謝謝委員對本研究計畫成果的肯定。 |
| 建議補充說明殘留 MnO ₂ 可能對環境之影響。 | 根據本研究成果顯示，經 120 分鐘的砷氧化/吸附試驗後，溶液中殘留的錳濃度為 0.017 mg/L，低於 0.05 mg/L 之飲用水水質標準與 0.2 mg/L 農業灌溉用水水質標準。 |

**委員五**

本研究 MnO_2/BC 可成功氧化 As，然對 As 的氧化還原特性圖，應予增減，俾了解 As(V) 是否會再因其他因素還原回 As(III)？

謝謝委員的意見。若系統中存在強氧化劑，將可能促使 As(V) 還原回 As(III)，然而目前試驗結果並未明顯觀察到 As(V) 的還原反應。後續可進一步探討砷物種於實際水體中的還原機制。

請補充 $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ 與 $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$ 的氧化還原反應式及其他資料，Fe(III) 或其他地下水常見物質是否也有效果？如何評斷及考量？

謝謝委員寶貴的意見。關於 MnO_2 與砷物種之間的反應機制，請參考本計畫期末報告定稿本 P.22 中式 3-3 至式 3-5，顯示 Mn(IV) 與 As(III) 間所進行的氧化還原反應。而關於 Fe(III) 或其它地下水常見物質是否亦有此機制，本團隊在後續小型模場競爭試驗時，將一併進行探討與分析。

專案主持人： 侯嘉浩 (簽名及蓋章)

