




行政院環境保護署

109 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

整合活性生物炭與電容去離子裝置 於地下水砷污染控制之程序開發 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 教授
專 案 執 行 期 間：109 年 1 月 30 日起至
109 年 12 月 4 日止

中 華 民 國 109 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 type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <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		教授	
協同主持人		劉雅瑄		職等 / 職稱		教授	
專案名稱	中文	整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序開發					
	英文	Integrated Active-biochar and Capacitive Deionization Process for Remediation of Arsenic Contamination in Groundwater					
	關鍵字	活性生物炭、二氧化錳、三價砷氧化、電容去離子技術、砷污染控制					
執行期程		自民國 109 年 1 月 30 日起 至民國 109 年 12 月 4 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：吳柏璋 Email: d07541008@ntu.edu.tw				專線：02-3366-4406 手機：0975-001-022	
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)		專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明	
		1.	人事費用	455,000		(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費	49,175		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用	530,370		(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	20,000		(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費	105,455		(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：1,160,000	
計畫總金額(1~7 項)				總金額：1,160,000			

專案主持人(簽名及蓋章):

侯嘉洪

日期：109.12.28





研究成果中文摘要

砷於地下水環境中多以亞砷酸鹽(arsenite, As(III))存在，其毒性、可溶性、與移動性等特性，皆高於砷酸鹽(arsenate, As(V))物種，故其整治具有相當難度。過去本團隊執行之 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」、107 年度「電催化/電吸附同步去除砷之技術開發」及 108 年度「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」等研究計畫，已成功證實電容去離子(capacitive deionization, CDI)技術與二氧化錳(MnO_2)/稻殼生物炭(biochar)複合材料組成之活性生物炭(active-biochar)單元於控制地下水砷污染之潛力。因此，今年度研究計畫將結合先前的研究成果，進行實驗室模組試驗，透過整合活性生物炭單元與電容去離子裝置，設計具備 As(III)氧化/吸附之活性生物炭填充管柱，針對 As(III)進行有效的轉換與吸附，後續配合電容去離子技術進行地下水砷污染之控制。其技術核心在於活性生物炭中的 MnO_2 可促進 As(III)的氧化反應、提升總砷的吸附效能。接著，活性生物炭管柱的出流水可進一步進入電容去離子裝置，利用活性碳電極材料的高孔隙與高比表面積特性，在外加電場條件下，以電吸附方式分離水中剩餘的污染離子(如 As(V)、 Mn^{2+} 、 Na^+ 及 Cl^- 等)，精準調控出流水之品質。

本研究已掌握活性生物炭及活性碳電極二者材料的製備技術，並進一步完成材料的物化特性分析與電化學特性分析。活性生物炭的孔洞特性有助於在材料的表面或界面提供大量的反應或交互作用的點位。而其表面的羧基($-\text{COOH}$)與羥基($-\text{OH}$)二者官能基、與經 MnO_2 披覆後形成之 $\text{Mn}-\text{OH}$ 鍵結，可促進複合式材料對 As(III)的轉換效能，進而提升總砷的吸附性能。另一方面，活性碳電極具有良好的微孔/中孔分布，有助於離子的傳輸與擴散。同時，在電化學特性方面也展現優異的離子儲存能力、離子傳輸能力、可逆性及穩定性。由批次式的氧化/吸附試驗成果顯示，活性生物炭表面披覆的 MnO_2 奈米顆粒，在增進 As(III)轉換為 As(V)的同時，又因比表面積、中孔洞比例、吸附親和力增高，進而提升總砷的吸附效能。活性生物炭對砷的吸附容量可達 1.36 mg/g，高於生物炭(0.18 mg/g)的 7 倍以上。

在進一步的驗證工作，本研究利用活性生物炭管柱試驗以連續流的方式評估活性生物炭對砷的氧化/吸附效能，再由試驗所得之貫穿曲線以掌握除砷的動力學參數、控制出流水品質。研究成果顯示，活性生物炭管柱的最大砷吸附容量 Q_0 為 2.88 mg/g，是生物炭(0.04 mg/g)的 72 倍。活性生物炭管柱的貫穿點為 27 小時，反之生物炭管柱僅於半小時後貫穿。成功驗證活性生物炭管柱對砷的吸附與去除成效優異。再者，達吸附飽和後， MnO_2 對 As(III)強氧化特性，仍可持續使 As(III)發生氧化反應，促使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)。另一方面，由電



容去離子裝置之電吸附氧化試驗成果顯示，隨著操作電壓的提升，砷的電吸附容量亦隨之提升，充電階段的出流水品質已符合砷污染管制標準之飲用水水質標準。本研究進一步探討整合試驗之砷氧化/吸附的機制，驗證 MnO_2 與 As(III) 發生的氧化還原反應，而轉化後的 As(V) 可通過與還原的 Mn(II) 發生沉澱作用去除。再者，由 MnO_2 表面上具有 Mn-OH 反應活性的羥基，進而以錯合機制將 As(V) 吸附。本研究最終整合活性生物炭管柱與電容去離子裝置，進行實驗室規模的地下水水樣之驗證工作，成功證實對實場地下水砷污染控制之潛力，可有效的對 As(III) 進行轉換及增進 As(III) , V) 的吸附效容量，亦可有效的處理砷以外的溶解性離子，使出流水水質符合灌溉用水水質標準與飲用水水源水質標準，以及可以更精準控制出流水品質到飲用水水質標準。本研究開發的新穎活性生物炭材料，可優化地下水砷污染控制處理技術發展與應用，同時符合南進地下水砷處理之技術需求。

關鍵字：活性生物炭、二氧化錳、三價砷氧化、電容去離子技術、砷污染控制



研究成果英文摘要

As(III) species, accounting for a predominant proportion in groundwater, is more toxic, and difficult in adsorption than As(V) species. To facilitate the control of arsenic contamination, an integrated system of active-biochar column and capacitive deionization device was proposed. Herein, manganese dioxide-rice husk biochar composite (active-biochar) with mesoporous structure prepared by in situ chemical precipitation method is to oxidize As(III) to As(V) to enhance the adsorption of arsenic. A hybrid system of active-biochar fixed-bed filtration combined with capacitive deionization (CDI) was designed for removing arsenic, especially As(III) from wastewater. The fixed-bed filtration can be used to partially remove arsenic and other pollutants from groundwater, while CDI can be used to thoroughly remove the remaining contaminants. The integrated system was proposed with the aim of mechanism investigation and parameter verification, and further facilitation of arsenic contamination control in groundwater. Operational parameters of the fixed-bed filtration (i.e., flow rate and initial arsenic concentration) and CDI (i.e., voltage) is optimized. As a result, active-biochar obtained fast removal rate of 0.75 and 0.63 g/mg/h and high maximum removal capacity of 40.76 and 48.15 mg/g for As(III) and As(V), which was significantly greater than pristine biochar (BC), respectively. In addition, the arsenic removal performance in the filtration of active-biochar was 2.88 mg/g, it was much higher than that of BC of 72 times. The archived results were due to the redox transformation of As(III) to As(V). In the active-biochar filtration, the arsenic capture performance increased with the increase in the initial arsenic concentration and the decrease in flow rate. Especially, the oxidation of As(III) still remained a good performance after 60 h. Moreover, the electrosorption performance of arsenic can be controlled by the applied voltage in CDI. The electrosorption capacity of arsenic increased with increasing the applied voltage. Notably, a practical experiment for the remediation of real arsenic-contaminated groundwater was carried out with the integrated system. The integration of the active filtration and 3 pairs-assembled CDI can remediate not only arsenic, but also others (e.g., electrical conductivity, Mn, Mg, Na, Cl^- , and NO_2^-), which was achieved the WHO guidelines for drinking-water quality.

Keyword: Active-biochar, Manganese dioxide, As(III) oxidation, Capacitive deionization, Arsenic-contaminated groundwater





目錄

一、前言	1
二、研究目的	1
三、文獻探討	2
3.1. 砷的型態與其物化特性	2
3.2. 全球與臺灣的地下水砷污染問題	4
3.3. 砷的移除策略	6
3.3.1. 活性生物炭	7
3.3.2. 電容去離子技術	8
3.3.3. 整合活性生物炭與電容去離子裝置	10
四、研究方法與過程	11
4.1. 研究規劃	11
4.2. 研究方法	12
4.2.1. 砷污染地下水之配製與採集	12
4.2.2. 活性生物炭之合成	14
4.2.3. 活性碳電極之製備	15
4.2.4. 活性生物炭及活性碳電極之評估	16
4.2.5. 活性生物炭之砷氧化/吸附試驗	18
4.2.6. 活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合試驗	21
4.2.7. 砷氧化/吸附行為及去除效率分析	22
4.3. 研究設備與貴重儀器	23
4.4. 工作進度甘特圖	24
五、結果與討論	25
5.1. 砷污染地下水之成分分析	25
5.2. 活性生物炭之特性分析	26
5.2.1. 比表面積與孔徑分布	26



5.2.2. 材料組成分析	28
5.2.3. 表面型態及元素分析	29
5.2.4. 表面官能基分析	30
5.2.5. 化學鍵結型態分析	31
5.3. 活性碳電極之特性分析	34
5.3.1. 比表面積與孔徑分布	34
5.3.2. 表面型態及元素分析	35
5.3.3. 電化學特性分析	36
5.4. 活性生物炭之批次試驗	38
5.5. 活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合試驗	46
5.3.1. 活性生物炭管柱之貫穿試驗	46
5.3.2. 貫穿試驗後之砷氧化/吸附機制探討	50
5.3.3. 電容去離子裝置之電吸附試驗	52
5.3.4. 整合試驗之砷轉換與移除機制探討	54
5.6. 整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制	56
5.7. 成本效益之初步分析	59
六、結論	60
七、參考文獻	61



圖目錄

圖 3.1 砷的 Eh-pH 關係圖	3
圖 3.2 全球砷污染潛勢	4
圖 3.3 臺灣地下水砷濃度潛勢範圍	5
圖 3.4 活性生物炭單元示意圖	9
圖 3.5 電容去離子裝置示意圖	9
圖 3.6 生物活性炭與電容去離子技術整合系統示意圖	10
圖 4.1 研究流程架構圖	11
圖 4.2 實場地下水水樣採集位置圖	12
圖 4.3 MnO ₂ /BC 複合材料之製備流程	14
圖 4.4 活性碳電極的製備流程	15
圖 4.5 以 MnO ₂ /BC 複合材料於地下水砷污染整治之示意圖	18
圖 4.6 設計活性生物炭填充管柱與電容去離子裝置之整合系統示意圖	21
圖 5.1 生物炭及活性生物炭之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖(a)及孔徑分布曲線圖(b)	27
圖 5.2 生物炭(a)及活性生物炭(b)之熱重分析及微分熱重曲線	28
圖 5.3 生物炭(a)及活性生物炭(b)之表面型態及元素分析	29
圖 5.4 生物炭(a)及活性生物炭(b)之 FTIR 圖譜	30
圖 5.5 生物炭(a)及活性生物炭(b)之 XPS 全譜圖掃描	32
圖 5.6 生物炭及活性生物炭之 C 1s、O 1s 及 Mn 2p 元素細掃的高解析圖譜	33
圖 5.7 活性碳電極之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖(a)及孔徑分布曲線圖(b)	34
圖 5.8 活性碳電極於各倍率條件之表面型態及元素分析	35
圖 5.9 活性碳電極於 1 M 的氯化鈉溶液之電化學特性分析	37
圖 5.10 生物炭及活性生物炭對 As(III) (a)與 As(V) (b)之吸附動力學	40
圖 5.11 生物炭及活性生物炭對 As(III) (a)與 As(V) (b)之 Weber-Morris 擴散模式	42
圖 5.12 生物炭及活性生物炭對 As(III) (a)與 As(V) (b)之等溫吸附模式	44
圖 5.13 生物炭及活性生物炭管柱之於貫穿試驗中之貫穿曲線(a)與活性生物炭管柱	



於不同的砷進流濃度(b)及速率(c)之貫穿曲線.....	48
圖 5.14 活性生物炭管柱於不同的砷進流濃度及速率之貫穿試驗中 Thomas 模式的 擬合參數.....	48
圖 5.15 生物炭及活性生物炭於貫穿試驗後之表面型態及元素分析.....	51
圖 5.16 電容去離子裝置於不同操作電壓下砷濃度及導電度隨時間之變化圖.....	53
圖 5.17 活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合試驗中砷氧化/吸附之機制示意圖	55
圖 5.18 以活性生物炭單元與電容去離子裝置處理含砷地下水之示意圖.....	55
圖 5.19 活性生物炭管柱處理實場地下水之貫穿曲線.....	57
圖 5.20 電容去離子裝置於不同的電極堆疊對數下處理實場地下水之砷濃度及導電 度隨時間之變化圖.....	57



表目錄

表 1.1 臺灣各類水質的砷污染管制標準值	1
表 3.1 砷的酸解離常數及標準還原電位	3
表 4.1 地下水水質分析項目與檢測方法	13
表 5.1 含砷地下水水質分析結果	25
表 5.2 生物炭及活性生物炭之孔洞特性	27
表 5.3 活性碳電極之孔洞特性	34
表 5.4 生物炭及活性生物炭對砷之吸附動力學參數	41
表 5.5 生物炭及活性生物炭對砷之 Weber-Morris 擴散模式參數	43
表 5.6 生物炭及活性生物炭對砷之等溫吸附模式參數	45
表 5.7 生物炭及活性生物炭管柱之貫穿試驗中 Thomas 模式的擬合參數	49
表 5.8 活性生物炭之砷氧化/吸附試驗之 Thomas 模式參數	49
表 5.9 活性生物炭管柱與電容去離子裝置於實場地下水中進出流水之水質分析 ..	58





一、前言

潔淨水資源的短缺與飲用水的安全向為備受關注的議題，依聯合國(United Nations, UN)報告顯示，目前有數十億人口的生活環境缺乏安全供水系統。為解決此用水需求，應開發一高成效、低耗能且環境友善之整合型水處理程序，以應對氣候變遷下益發嚴重之水資源問題。

以國內而言，檢測技術的進步及污染場址的陸續發現，使土壤及地下水污染整治問題益受重視。因此，法規制度的完善(如表 1.1 所示)及整治復育相關政策的推動是其中關鍵。根據環保署 107 年版環境白皮書，開發適合我國之調查與整治技術以符合國內污染場址之特色與整治需求，是我國在土壤及地下水保護策略中重要的一環。近年來，砷污染相關研究持續推動，如富砷地下水之水田土壤影響範圍探討與各控制變因下砷濃度移除效率的研究，具有精進我國整體污染調查與分析能力。

表 1.1 臺灣各類水質的砷污染管制標準值(環保署，2019)

各類水質標準	砷規範濃度(mg/L)
地下水污染監測標準	第一類(飲用水水源) 0.025
	第二類(非飲用水水源) 0.25
地下水污染管制標準	第一類(飲用水水源) 0.05
	第二類(非飲用水水源) 0.50
灌溉用水水質標準	0.05
飲用水水源水質標準	0.05
飲用水水質標準	0.01

二、研究目的

本研究計畫屬於導向型的基礎研究，主要整合過去研究成果，設計活性生物炭填充管柱與電容去離子裝置之整合性試驗，發展地下水砷污染控制系統。技術核心係藉活性生物炭將 As(III) 進行轉換與吸附，再藉由電容去離子裝置調控出流水品質，進而符合飲用水水質標準與農業灌溉用水水質標準。本計畫目標為完成整合型研究之概念驗證，並協助實場地下水砷污染處理之精進，研究計畫成果具備前瞻性、發展性及應用潛力。



三、文獻探討

3.1. 砷的型態與其物化特性

水中的砷(arsenic, As)可分為有機砷與無機砷，有機砷的毒性是無機砷的百分之一(Nagy and Korom, 1983)，且有機砷必須要在適當的環境內，以酵素催化其反應才可以產生，故有機砷通常只在海洋魚類或貝類體中被發現(Goessler et al., 1998; Tamaki et al., 1992)，對人體影響性較低。無機砷則可分為三價砷及五價砷，溶於水時以亞砷酸(arsenite, As(III))及砷酸(arsenate, As(V))的型態存在。根據研究顯示 As(III)的毒性大於 As(V)，兩者在水中的帶電性也有所差異，環境中的氧化還原電位(Eh)和 pH 值是影響物質在水中型態的重要因素，根據圖 3.1 可知 As(V)以砷酸的形式存在於水中，且當 pH 值小於 6.9 以下時，在較高 pH 值下則以 HAsO_4^{2-} 為主要型態，而 H_3AsO_4^0 與 AsO_4^{3-} 僅存在於極端的酸性環境或鹼性環境下。As(III)則多以亞砷酸的形式存在於水中，當在還原條件下，且 pH 值小於 9.2 時，As(III)係以不帶電的 H_3AsO_3^0 型態存在，較高 pH 值時，則是以 $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ 為主要型態。至於砷半反應的還原電位可見表 3.1，表中為不同 pH 值下 As(III)的型態及其氧化為 As(V)所需的電位，其電位介於 0.56 至 0.72 之間。根據研究顯示，即便 As(III)及 As(V)皆具有毒性，然而 As(III)的毒性為 As(V)的 25 至 60 倍。再者，無論是可溶性或移動性，As(III)皆高於 As(V) (Xue et al., 2017)，然而，當以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，如何轉換砷物種往往是提高水環境中砷去除效率的關鍵因素，亦是長期以來在含砷地下水整治方面受密切關注的議題。

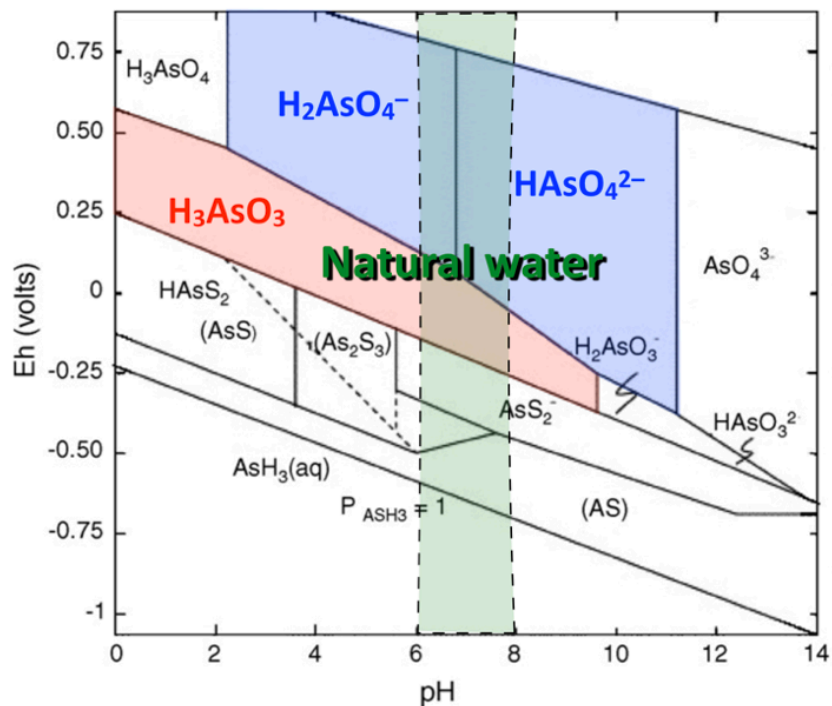


圖 3.1 砷的 Eh-pH 關係圖

表 3.1 砷的酸解離常數及標準還原電位

Acid-Base Equilibrium	K_a
$\text{H}_3\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4 = \text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$10^{-2.2}$
$\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^- = \text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-6.9}$
$\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-} = \text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-} + \text{H}^+$	$10^{-11.5}$
$\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3 = \text{H}_2\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^- + \text{H}^+$	$10^{-9.2}$
$\text{H}_2\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^- = \text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-12.2}$
$\text{HAsO}_3^{2-} = \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+$	$10^{-13.7}$
Half Reaction	E^0 (V)
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.56
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.67
$\text{HAsO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.61
$2\text{AsO}_4^{3-} + 10\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{As}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.72
$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{As}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	0.65
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{As}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{As}(\text{s}) + 4\text{OH}^-$	-0.68



3.2. 全球與臺灣的地下水砷污染問題

自砷為一種天然元素，無味無色，在地殼中平均含量為 2000–5000 mg/L，是地殼中含量排名第 20 豐富的元素，多以礦物的型態分布於自然界當中，對於大多數細胞生物具有相當高的毒性。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，如導致烏腳病及人體循環系統損傷。因此，砷被國際癌症研究組織 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 列為第一級致癌物，意表「確定人體致癌性」，顯示砷的危害顯而易見。根據 2018 年世界衛生組織 (World Health Organization, WHO) 的報告顯示，於阿根廷、孟加拉、智利、中國、印度、墨西哥及美國等諸多國家的地下水含水層中，皆監測到砷物種的存在 (WHO, 2018)。同時，根據 WHO 估計，於全球 50 個國家中至少有 1.4 億的人口暴露於砷濃度超過 WHO 建議的安全限值與美國環保署 (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) 所訂定的最大污染物容許濃度 (maximum contaminant level, MCL) 10 $\mu\text{g/L}$ 以上 (MassDEP, 2019)。高於此濃度標準，砷會對人類造成噁心、嘔吐、腹瀉、皮膚疾病、內分泌失調、紅血球與白血球減少、多種類型的癌症、心血管疾病或神經系統失調等嚴重的健康問題 (Murphy et al., 1981; FDA, 2001; MassDEP, 2019)。圖 3.2 揭露全球的砷污染問題，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，相關數據可參考表 1.1 所示。

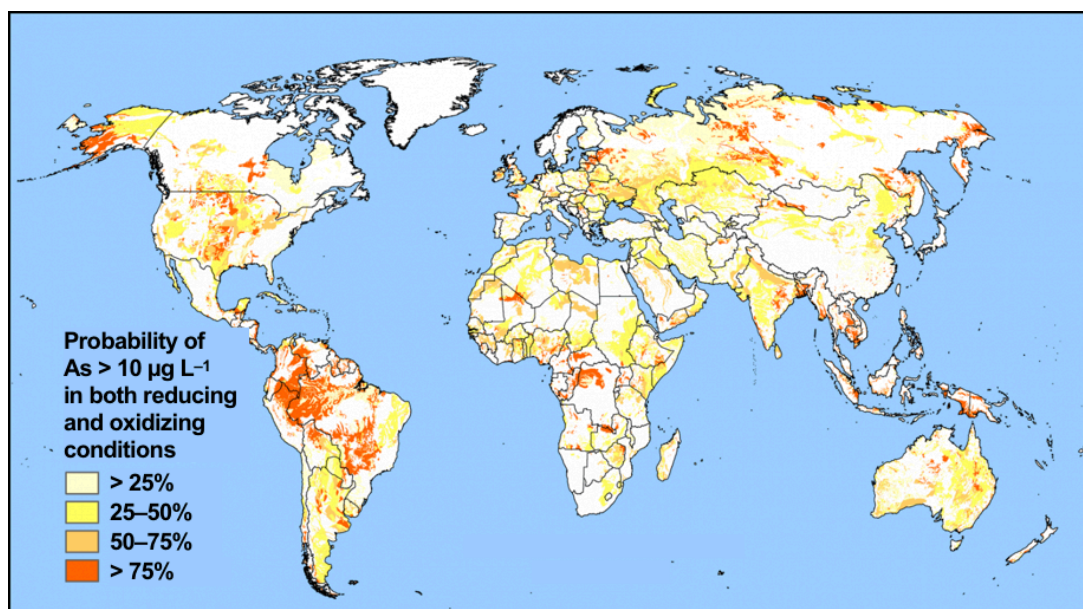


圖 3.2 全球的砷污染潛勢 (Amini et al., Environ. Sci. Technol., 2008)



臺灣地下水中砷的含量主要源於天然岩層中含砷的礦物，自民國 60 年代開始，由於烏腳病的案例四起，使得許多學者開始對臺灣地區地下水中砷的含量與分布進行調查。臺灣地下水砷濃度潛勢範圍包括濁水溪沖積扇、嘉南平原、屏東平原、蘭陽平原等四區。如圖 3.3 顯示，紅色區塊為地下水砷濃度超過第一類地下水污染監測標準(0.025 mg/L)的機率大於 75% (環保署，2019)。臺灣政府亦提供各個地下水井的水質監測數據，以便掌握地下水中砷的含量與流況。由環保署歷年計畫的調查結果顯示，臺灣地下水中砷濃度較高的區域集中在臺灣西南部沿海的嘉南平原與東北部蘭陽平原兩處，部分監測井的砷含量約高於標準值的 3 至 10 倍。臺灣地區含高濃度砷之地下水中，除砷之外尚包含鐵、錳、氯鹽、鈉鹽、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氟鹽、磷酸鹽、鉀、鈣、鎂等背景基質，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鐵、錳離子；鹽類與鹼(土)金屬離子與重金屬共三大類。

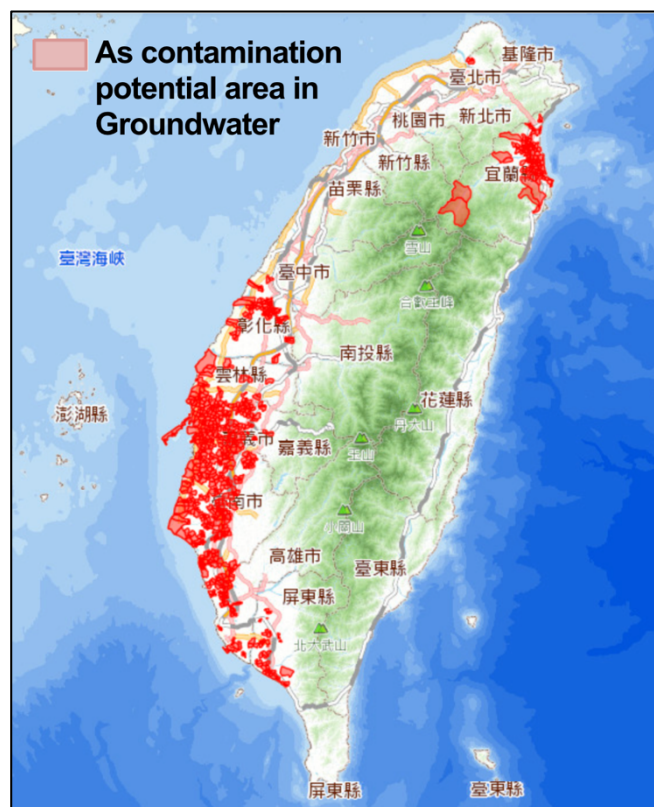


圖 3.3 臺灣地下水砷濃度潛勢範圍



3.3. 砷的移除策略

環境中的砷通常以兩種形式存在，分別為 As(V) 及 As(III)。於中性 pH 及電位條件下，亞砷酸鹽易形成不帶電荷的砷酸($\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$)，以傳統方法而言，其去除難度高；而砷酸鹽在氧化環境中大部分 pH 條件下皆以離子態存在，其主要物種為 $\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$ 和 $\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$ 的含氧陰離子形式，較易以離子交換等方式去除。相較之下，砷酸鹽比亞砷酸鹽容易移除，故於水處理程序中，常藉由添加氯、過氧化氫或臭氧等氧化方式，進行亞砷酸鹽轉化為砷酸鹽之前處理。而後經由數種常見的地下水砷處理技術，如透過介質(如披覆鐵氧化物的特殊介質、活性氧化鋁及離子交換樹脂等)及薄膜(如逆滲透、電透析及薄膜蒸餾技術等)等方式去除。儘管目前存在從地下水中去除砷的處理技術，但大多數技術通常需要使用具反應性的化學物質，以致於低水回收率、高能源消耗及二次污染等問題產生。

吸附法為最常應用的技術之一，具有操作簡易、相對成本較低且無污泥處置需求等優勢(Mohan and Pittman, 2007)。過去數十年中，已開發有各類型的吸附劑，可用於水溶液中砷的去除(Yadanaparthi et al., 2009; Hu et al., 2015)。其中，鐵氫氧化物作為吸附劑被認為是最有效的砷去除方法(Saharan et al., 2014)，然而，鐵氫氧化物顆粒的再生需要進一步透過沈澱或過濾去除，此舉將增加處理成本，並造成相對應的機械損耗維護(Tuna et al., 2013)。另外，活性碳亦為常見之吸附劑，具有高比表面積、高孔隙結構及富含表面官能基等特性，可應用於水中污染物的去除。然而在一般操作條件下，表面電荷多為負電，因電荷相斥因素，水中陰離子污染物的去除受到限制，砷的去除效能亦相當有限(Cooper et al., 2010; Yao et al., 2011)。為結合二者優勢，已發展出鐵氧化物與活性碳結合的複合式吸附材料，藉此複合式吸附材料，可有效地去除水溶液中的砷(Chang et al., 2010; Nieto-Delgado and Rangel-Mendez, 2012)。儘管如此，由於活性碳的製造過程對環境友善性有疑慮，該複合式吸附材料並不具成本效益(Hjaila et al., 2013)。因此，仍需持續研發具替代性及低成本的吸附劑，以去除水溶液中的砷與其它污染物質。



3.3.1. 活性生物炭

根據生物炭(biochar, BC)則為現今具有高度發展價值的一種碳質材料，可透過農業廢棄物或其相關產物經高溫裂解而製成，同時，在國際研究也已有相當規模(Zimmerman et al., 2011; Ahmad et al., 2014)。因原料取得方便，有大量且低成本的穩定料源進行生產，故售價相對便宜，可作為水處理程序中取代傳統吸附劑的高潛力再生材料(Mohan et al., 2014)。然而，現階段的文獻中，少有探討生物炭材料應用於砷的吸附之研究(Zhang and Gao, 2013; Zhang et al., 2013; Mohan et al., 2014)。因此，本團隊近年來針對生物炭獨特的孔隙結構進行研究，並於今(2019)年發表於國際知名期刊，研究成果可延伸應用於生物炭的製備程序控制，藉由調整其中孔及微孔的比例，以達到更高效的重金屬吸附(Cuong et al., 2019)。

依本團隊上一期計畫，於 108 年度所執行環保署土污基管會補助之「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」研究計畫，主要針對生物炭吸附與對應之砷轉換機制進行探討，首先透過化學沉積法將二氧化錳(manganese oxides, MnO_2)披覆於生物炭表面，進而開發全新的活性生物炭(active-biochar)複合式材料，並證實該材料對水中的砷具有極佳去除效能。關鍵因素在於 MnO_2 之優異的氧化還原活性，在環境 pH 條件下可與砷物種進行氧化反應，將 As(III)轉換成 As(V)。 MnO_2 與砷物種之間的反應機制可參見下述反應式。顯示 MnO_2 及其中間產物 MnOOH^* 皆可進一步將 As(III)轉化 As(V)，降低其移動性與生物毒性。



在此計畫提案中，本團隊將活性生物炭填充至管柱中，其為一構造簡單之反應器，示意圖可參考圖 3.4 所示，可藉由在管柱中裝載或填充固體顆粒之催化劑或吸附劑，如沸石或活性碳等，進行污染物之固定化。此法不僅具有易操作與易放大規模等優勢(de Gama et al., 2017)，且由於轉化效能主要受活性生物炭的反應表面積而非反應器的體積所限制，故單位活性生物炭之轉化效能明顯優於其它催化劑。因此，將活性生物炭填充於管柱中進行地下水處理，可提供一個具成本效益的含砷地下水污染整治技術。



3.3.2. 電容去離子技術

電容去離子技術(capacitive deionization, CDI)，為一具應用潛力之清淨節能水處理技術(Liu et al., 2019)。其原理係利用奈米多孔性活性碳電極的高比表面積，施加外部電壓在二電極間形成電場，經電吸附機制，以庫倫靜電力將水中帶電離子吸附於電極表面上，產生乾淨之出流水。關於本團隊在砷污染控制方面具有之優勢，目前，本團隊所發展的電容去離子裝置之技術成熟度已至 TRL 7「技術已於真實環境試驗成功，取得專利」，為全球十大領先團隊；且過往曾接受環保署土污基管會補助，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」、107 年度「電催化/電吸附同步去除砷之技術開發」等研究計畫，驗證電容去離子技術應用於地下水砷污染的機制，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。計畫之研究成果並已發表至國際知名 SCI 期刊(Fan et al., 2016; Fan et al., 2017)。同時並有國內外許多研究團隊引用本團隊之期刊文章，提升我國於電容去離子去除重金屬砷污染之國際知名度。綜上所述，本研究團隊在電容去離子技術上擁有長期研究之經驗，已掌控含砷地下水污染的關鍵技術，其中，電容去離子裝置中不同砷物種與電極間的法拉第及非法拉第反應機制(Song et al., 2019)，可參考下述反應式：



砷於電容去離子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。然而，在陽極活性碳電極的表面上觀察到有砷的氧化反應發生，部分的 As(III)進而轉化成 As(V)後被電吸附去除(Fan et al., 2016)。因此，本團隊進一步將上述砷的去除機制繪製成示意圖如圖 3.5 所示。再與傳統砷處理技術比較，證實電容去離子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)。

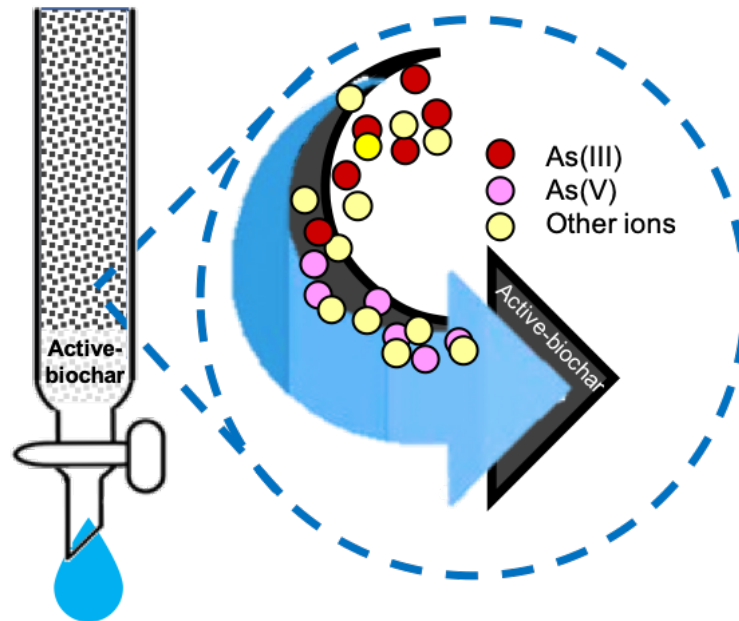


圖 3.4 活性生物炭單元示意圖

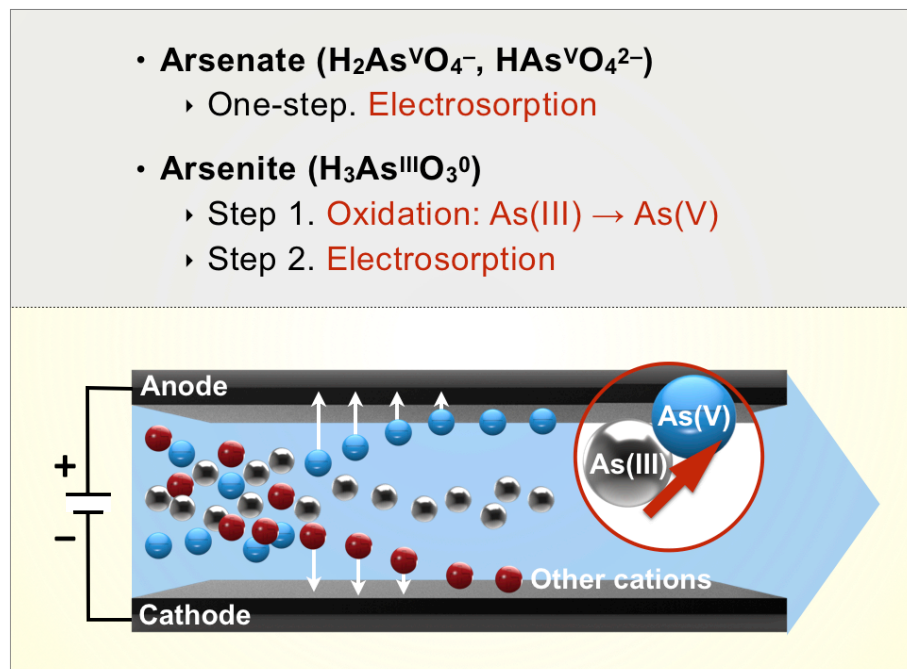


圖 3.5 電容去離子裝置示意圖



3.3.3. 整合活性生物炭與電容去離子裝置

綜上所述，本研究團隊將透過過去在環保署土污基管會執行專案的研究成果，開發地下水砷污染控制之整合程序。第一部分是填充活性生物炭於管柱中，建構一具氧化還原活性的反應器，該反應器可作為地下水砷污染控制的前處理技術，對砷物種具有氧化及吸附的能力。第二部分則是製備奈米多孔性碳質材料應用於電容去離子裝置中，作為高效能的電容電極材料，並藉由施加外部電壓(1.2 V)，有效地分離水中的帶電離子，進而達到控制水質之目標。整體來說，含砷污染的地下水會先流經活性生物炭中，As(III)會與活性生物炭進行氧化還原反應，As(III)進而轉化成As(V)，部分的As(V)可直接被活性生物炭以吸附方式去除。在氧化還原反應期間，活性生物炭表面的 MnO_2 會形成中間產物 MnOOH^* 以及產生些許的 Mn^{2+} 離子，亦會促進As(III)的氧化，轉化成As(V)形式於水體中。其後，經由管柱處理過後的出流水，會再流經電容去離子裝置，進一步以電吸附方式分離水中剩餘的離子(如 Mn(II) 與 As(V))，進而控制出流水品質。本研究計畫擬藉由二階段處理程序之整合及後續試驗之驗證，協助實場地下水砷污染處理之精進。示意圖如圖 3.6 所示。

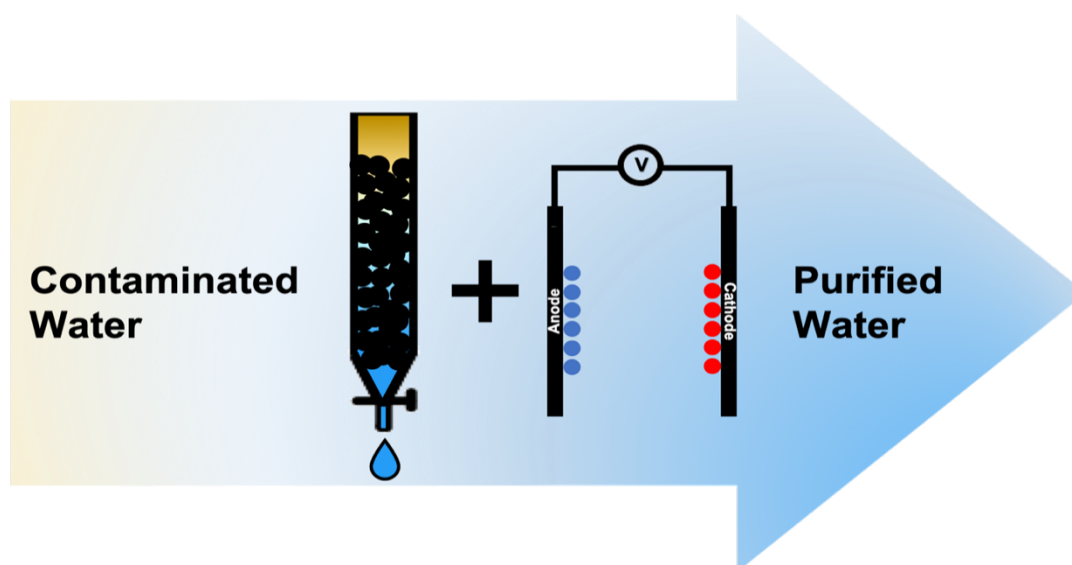


圖 3.6 生物活性炭與電容去離子技術整合系統示意圖



四、研究方法與過程

4.1. 研究規劃

研究架構圖如圖 4.1 所示。本計畫研究以活性生物炭管柱與電容去離子裝置為技術核心，發展地下水砷污染之控制系統。其工作項目首先為活性生物炭與活性碳電極製備，與模擬含砷地下水水樣之配製。再者，進行活性生物炭管柱之單元模組測試，在驗證系統之可行性後，進一步進行活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合性試驗，以評估砷的氧化/吸附效能、去除效率貫穿曲線、等溫吸附及動力行為等。

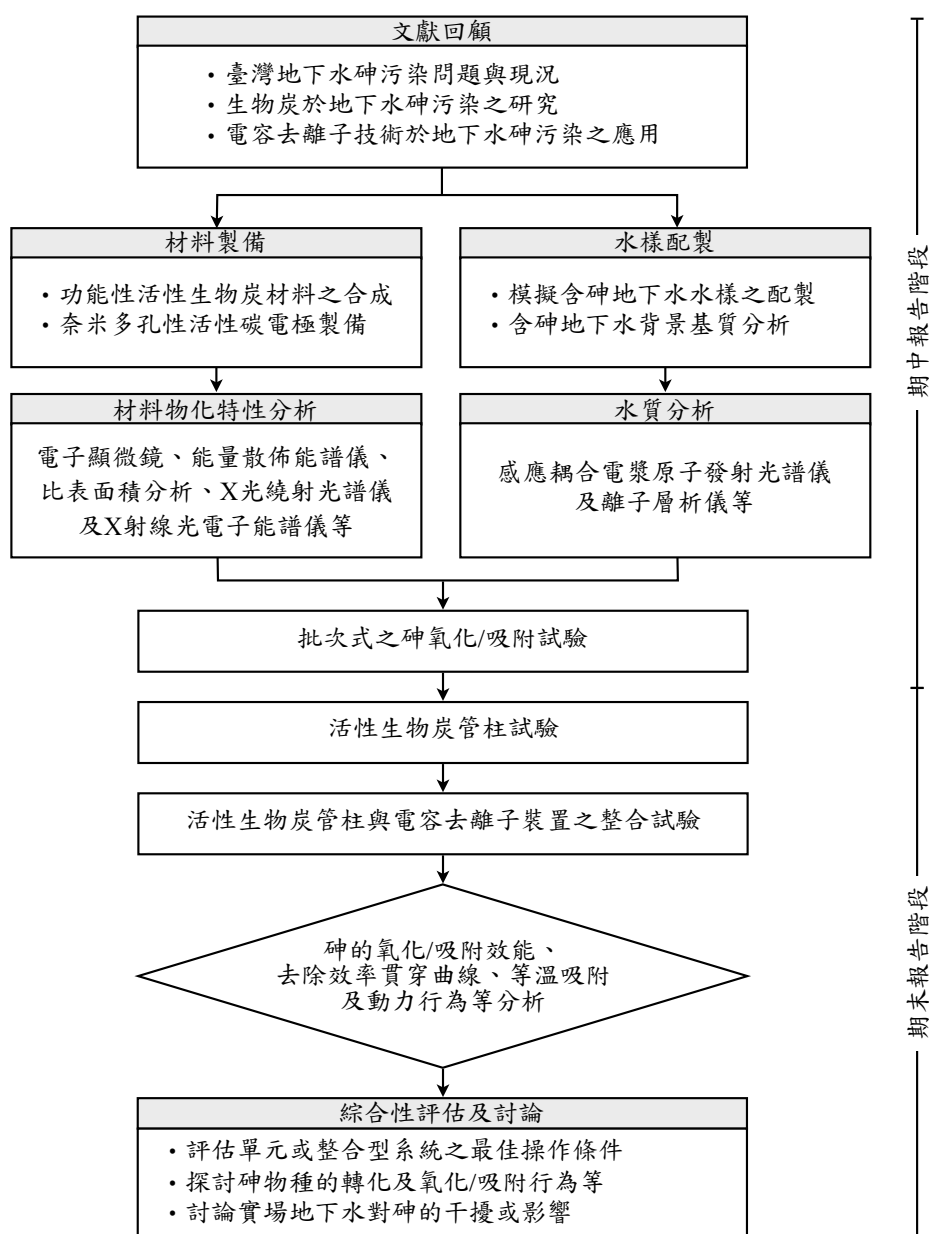


圖 4.1 研究流程架構圖



4.2. 研究方法

4.2.1. 砷污染地下水之配製與採集

研究初期，配製濃度為 1 mg/L 的 As(III) 溶液進行單一物種的砷氧化/吸附試驗，以完成學理的驗證。接著，採集臺灣地下水砷潛勢區範圍之實場水樣，進一步評估干擾物對砷氧化/吸附之影響並進行技術的驗證工作。

本計畫委託業興環境科技股份有限公司進行含砷地下水之採集作業，地下水水樣採集作業於民國 109 年 4 月 21 日進行，係採自雲林縣臺西鄉成功段 1426 地號農地之監測水井，地下水採樣點位置如圖 4.2 所示。該區域現場量測之水質資訊如下：砷的快篩濃度為 0.725 mg/L、導電度為 1209 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、pH 為 7.57、溫度為 25.4°C、氧化還原電位為 -122.3 mV 及溶氧為 1.67 mg/L。採集後之地下水水樣將進行成分與特性分析，分析項目、儀器與檢測方法如表 4.1 所示。包括地下水中陰離子(如氟鹽、氯鹽、正磷酸鹽、硫酸鹽、亞硝酸鹽及硝酸鹽)之檢測、鹼(土)金屬離子(如鈣、鎂、鈉及鉀)與(重)金屬(如砷、鐵、錳、鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛及鋅)等背景基質之含量。

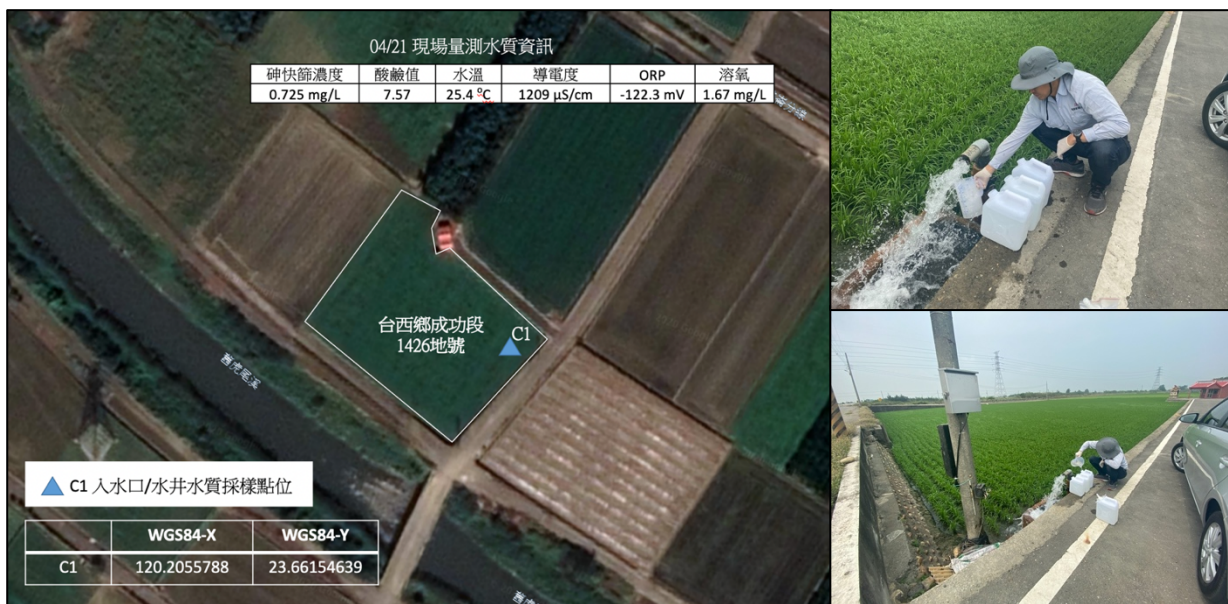


圖 4.2 實場地下水水樣採集位置圖



表 4.1 地下水水質分析項目與檢測方法

分析項目	分析儀器	檢測方法
pH	pH 計	NIEA W424.53A
導電度	導電度計	NIEA W203.51B
水溫	溫度計	—
陰離子 ^a	離子層析儀	NIEA W415.54B
鹼(土)金屬 ^b	感應耦合電漿原子發射光譜儀	NIEA M104.02C
(重)金屬 ^c	感應耦合電漿原子發射光譜儀	NIEA M104.02C

^a 氟鹽(fluoride, F⁻)、氯鹽(chloride, Cl⁻)、正磷酸鹽(orthophosphate, PO₄³⁻)、硫酸鹽(sulfate, SO₄²⁻)、亞硝酸鹽(nitrite, NO₂⁻)、及硝酸鹽(nitrate, NO₃⁻)之檢測

^b 鈣(calcium, Ca)、鎂(magnesium, Mg)、鈉(sodium, Na)及鉀(potassium, K)

^c 砷(arsenic, As)、鐵(iron, Fe)、錳(manganese, Mn)、鎘(cadmium, Cd)、鉻(chromium, Cr)、銅(copper, Cu)、汞(mercury, Hg)、鎳(nickel, Ni)、鉛(lead, Pb)及鋅(zinc, Zn)



4.2.2. 活性生物炭之合成

本研究使用臺南農場之稻殼廢棄物之生物炭，經清洗除去無機雜質後，置於烘箱內以 105°C 經 24 小時乾燥以去除水分，研磨後並利用孔徑大小為 $0.2\text{--}0.5\text{ mm}$ 之篩網過篩，最後將製備完成之生物炭填充於管柱中。另一方面，本團隊並依 108 年度執行環保署土基會計畫之研究專案成果，參考 McKenzie (1980) 所提出之高錳酸鉀 (potassium permanganate, KMnO_4) 沉積法 (見圖 4.3)，透過 KMnO_4 的強氧化特性促使 MnO_2 披覆於 BC 表面，製備活性生物炭材料。合成之方法詳述如下，秤取約 1 g 的 BC，將其加入在 100 mL 的 100 mM 的四水合乙酸錳 (manganese(II) acetate tetrahydrate, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 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 100 mL 的 KMnO_4 ，為了要與 $\text{Mn}(\text{II})$ 達化學平衡。混合溶液進而產生 MnO_2 的深棕色沉澱，即表示成功披覆過度金屬氧化物 MnO_2 於 BC 材料上製備而成之 MnO_2/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 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的過濾膜將材料收集及過濾，期間將過濾後收集的 MnO_2/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 MnO_2 於 BC 材料上，完成活性生物炭的合成。活性生物炭保存於室溫及適當的容器中，且避免陽光直接照射或洩漏。

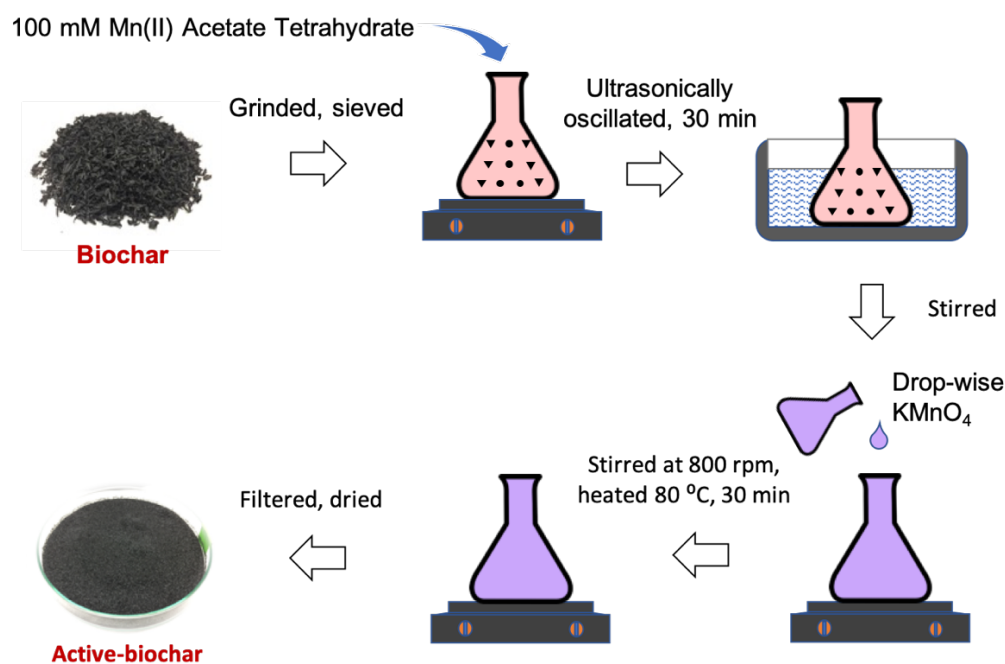


圖 4.3 MnO_2/BC 複合材料之製備流程



4.2.3. 活性碳電極之製備

活性碳電極之製備流程如圖 4.4 所示。本研究團隊具備豐富之電吸附電極製作經驗，對於電極材料、黏著劑之選擇、添加比例之調配與製作方式有深入之研究(Hou and Huang, 2013)。目前已能經濟有效率的產出低成本、高比表面積、良好機械強度的活性碳電極，可應用於 CDI 模組中作為電極使用。本研究使用中國鋼鐵股份有限公司所生產之活性碳原料(ACS20)，根據本團隊先前的研究成果，ACS20 具備優異的電化學特性與脫鹽能力，為極具應用潛力的活性碳材料。具體而言，透過循環伏安法、定電流充放電及電化學阻抗頻譜法進行分析，ACS20 顯示出較高的比電容值、良好的電化學穩定性、較佳的導電性及較小的阻抗值等。因此，選擇 ACS20 作為碳電極材料之製備材料並進行後續相關試驗。首先，將活性碳與聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVdF)以 9:1 的比例混和後，再添加至甲基口比咯碗酮(n-methyl-2-pyrrolidone, NMP)溶液中，經 2 小時均勻攪拌後，將碳漿均勻塗佈於鈦板上，以 120°C 烘乾 2 小時，待前步驟完成後改以 80°C 之真空狀態再烘乾 2 小時，最後裁切成所需大小應用於電容去離子裝置。

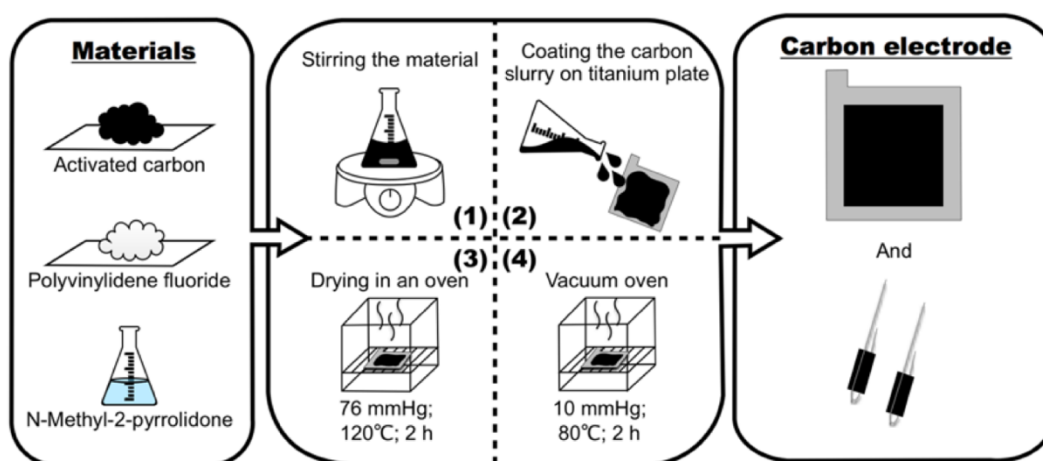


圖 4.4 活性碳電極的製備流程



4.2.4. 活性生物炭及活性碳電極之評估

本研究中將進一步使用儀器分析，以評估材料於試驗前後的物化及電化學特性。

(1) 物化特性分析

以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)觀察材料上的表面結構，比表面積及孔徑測定儀量測材料表面的孔洞特性，熱重分析(thermogravimetric analysis, TGA)瞭解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(x-ray powder diffractometer, XRD)進行複合材料晶型結構分析。以傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)進行材料表面官能基分析；以 X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)進行材料表面化學的鍵結型態等元素組成分析；並以界達電位預測複合材料在水溶液中的分散情況並分析複合材料的等電位點的變化等。

(2) 電化學特性分析

電化學特性分析是利用恆電位儀(CHI-627D, CH Instruments, Inc., USA)進行試驗，並以三極式電化學分析系統進行電容電極的電化學特性評估。其中，三極式系統分別代表工作電極(working electrode)、參考電極(reference electrode)及對向電極(counter electrode)。工作電極為多孔性活性碳(activated carbon, AC)電極、參考電極為銀/氯化銀(Ag/AgCl)電極、對向電極則為鉑金絲電極。電化學特性分析的工作項目包括循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)、定電流充放電(galvanostatic charge/discharge, GC)及電化學阻抗頻譜法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。目的為評估活性碳電極的電化學特性、電容特性或離子傳輸特性。

循環伏安法於試驗中所使用的電解質溶液為 1 M 的氯化鈉溶液、掃描電位範圍介於-0.4 至+0.6 V 之間、掃描速率為 5-100 mV/s。藉由循環伏安法分析可得一電壓與電流之關係圖，進而計算比電容值。若電極材料為理想之電雙層電容材料，循環伏安法之關係圖為一方正矩形，另外，根據比電容值與掃描速率之關係，可得知電極材料對於離子的傳輸速率與孔洞特性。活性碳電極之比電容值可利用下列公式進行計算：

$$C = \frac{\int_{V_a}^{V_c} I dV}{2mv(V_c - V_a)} \quad (\text{式 4-1})$$

其中



C ：比電容值(F/g)

I ：電流值(A)

m ：工作電極之質量(g)

v ：掃描速率(V/s)

V_c 與 V_a ：掃描電位範圍之高電位與低電位

電流充放電可針對電極材料之導電性、可逆性及使用效率進行測試，其原理與循環伏安法相似。本研究中以 0.1 A/g 電流密度電作為試驗參數，並給予一定電壓範圍(-0.4 至+0.6 V)，在 1 M 的氯化鈉溶液中進行定電流充放電實驗，藉由連續充放電方式觀察電極材料複合碳之電極的穩定性。於理想的電雙層電容裝置中，一對電極受到直流電壓差的驅動，即產生電壓變化，同時間電極表面產生極化現象，在溶液電阻等於零的時候，兩電極間之電壓變化平穩，故定電流充放電圖形會呈現對稱三角形。然而，在實際的電雙層電容器中，當電流通過溶液時則會受到顯著的電解質溶液電阻的影響，在充放電初期會產生瞬間的電位降(voltage drop)，即 iR drop，為系統中的整體電阻所造成，該值愈小表示整體模組之電阻抗愈小，導電性較佳。

電化學阻抗頻譜於試驗中以 1 M 的硫酸溶液作為電解質溶液，掃描頻率設定介於 0.001 至 100 kHz 之間，交流電之振幅為 5 mV。藉由電化學阻抗頻譜可得一阻抗頻譜圖(Nyquist plot)，典型的阻抗頻譜圖中的 y 軸為虛部表示電極之電容值，x 軸為實部代表電極的電阻。其中，電化學阻抗頻譜是由三種不同頻率區域的圖形結合而成，一為實部高頻率的半圓形區，與材料本身的內電阻相關，主因為材料本身傳導電子能力較差，導致電極界面的電荷轉移之電阻提高。二為高頻區域的中段部分(接到半圓圖形面)，此區域是由線段作圖，主要是因為離子擴散因素造成。若此線段越長，代表離子在此材料內部的擴散效果不佳；反之若線段越短，則代表離子在此材料內部的擴散效果佳。第三為在虛部低頻率區域的線性部分，這部分是代表材料的電容性質，虛部的值越高代表電極的比電容值會越低，且斜率越陡峭越符合理想電容特性。



4.2.5. 活性生物炭之管柱試驗

依據前期的研究成果，已經初步驗證活性生物炭對於地下水中砷的氧化/吸附效能。在本計畫中，研究團隊進一步將活性生物炭填充至管柱中，進行單元模組之測試，並規劃測試進流溶液的成份與濃度、活性生物炭的填充量、流速及 pH 等操作參數。實驗結果並可進一步以 Langmuir 及 Freundlich 二種等溫吸附模式及擬一階動力學(pseudo-first order kinetics)模式描述活性生物炭與砷的動力行為。另一方面，本研究設置之實驗室管柱試驗，見圖 4.5 所示，以玻璃管柱作為反應容器，內徑為 1.3 cm，全長為 30 cm。於管柱的前後二端填充平均粒徑為 0.5–1.0 mm 的石英砂至約 3 cm 高度。為確保液體流經時可均勻分散，並須將生物炭浸濕後再行填充。接著，利用去離子水沖洗管柱約 2 小時，以確保生物炭顆粒緊密排列、減少空隙。再者，利用蠕動泵作為進出流的動力來源，以控制溶液在管柱的流速。藉由在不同時間點採集管柱之出流水，進行水質分析，得以瞭解水中離子濃度之變化。

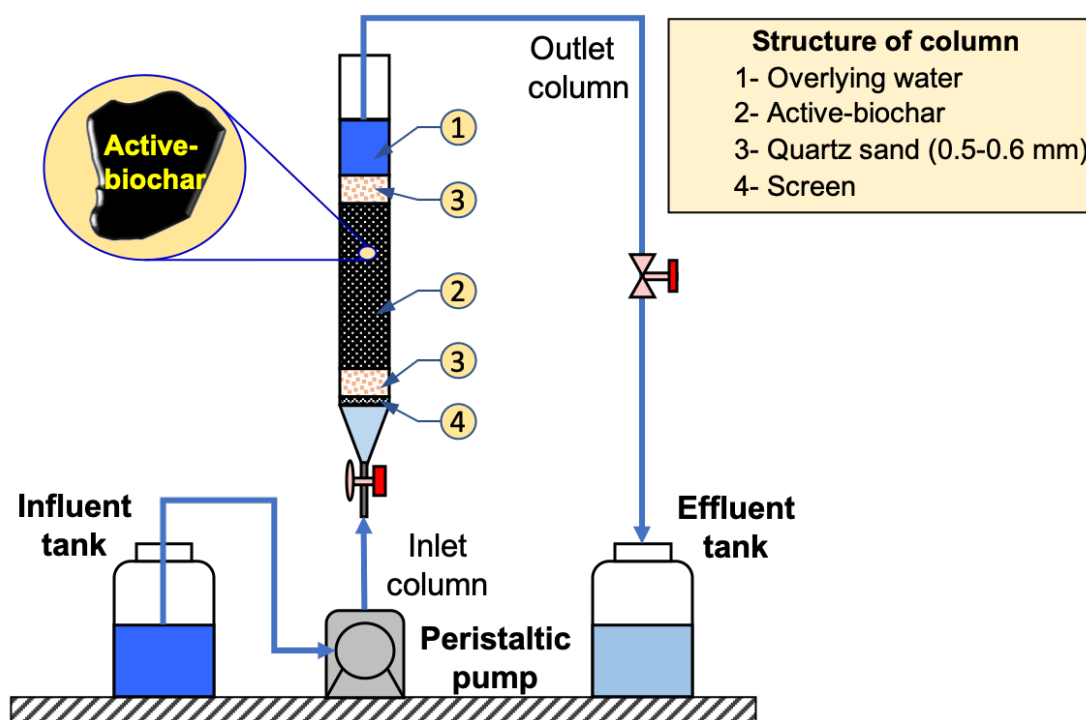


圖 4.5 以 MnO_2/BC 複合材料於地下水砷污染整治之示意圖



等溫吸附模式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。

其中，Langmuir 等溫吸附模式依據單層吸附理論，呈現飽和吸附量之直觀概念，因此應用廣泛，常用以描述吸附質均勻吸附於吸附劑表面的現象。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與脫附；(4)最大吸附容量是指單分子層之吸附。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{式 4-2})$$

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

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

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{式 4-3})$$

式中

q_e ：吸附劑達平衡濃度時的吸附容量(mg/g)

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； $n = 1$ 為線性吸附； $n < 1$ 時為不利性吸附



擬一階動力學(pseudo-first order kinetic)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，此過程為外部質量傳送；再由吸附劑表面擴散至吸附劑內表面，為內部質量傳送。藉此擴散機制之描述，可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：

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{式 4-4})$$

式中

q_t ：單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg/g)

q_e ：固相吸附之平衡濃度(mg/g)

k_1 ：擬一階吸附速率常數(1/min)

擬二階動力學(pseudo-second order kinetic)模式可進一步量化吸附速率及吸附劑吸附之平衡終點。且考量到生物炭及活性生物炭吸附砷的速率決定步驟可能與化學作用有關，故在吸附速率相當快的條件下，可採以擬二階動力學模式進行試驗數據的擬合。擬二階吸附動力方程式如下：

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{式 4-4})$$

式中

q_t ：單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg/g)

q_e ：固相吸附之平衡濃度(mg/g)

k_2 ：擬二階吸附速率常數(g/mg/min)



4.2.6. 活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合試驗

本階段為活性生物炭管柱與電容去離子技術整合裝置之建立，見圖 4.6 所示。活性生物炭管柱試驗之設置可參考前段章節所述，收集約 1 小時的管柱之出流水累積於瓶中，以作為電容去離子裝置之進流水，並由蠕動泵控制流量。而電容去離子裝置為一個對稱的二極式電化學反應槽，由一對多孔性活性碳電極所組成，而電極的有效面積約為 $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ ，且可於裝置中進一步堆疊電極，以增加電極對數。再者，分別藉裝置內二電流收集板施加與移除外部固定電壓源，以控制充電(1.2 V)與放電(0.0 V)程序。電容去離子裝置之出流水將連續監測導電度、pH 值及電流值之變化，且定時定量採樣進行水質分析，如以感應耦合電漿原子發射光譜儀定量總砷濃度及陽離子濃度(Fe 、 Mn 、 Ca 及 Mg 等)，以離子層析儀定量陰離子濃度(Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 等)，預期可有效提升含砷水溶液之移除總量。

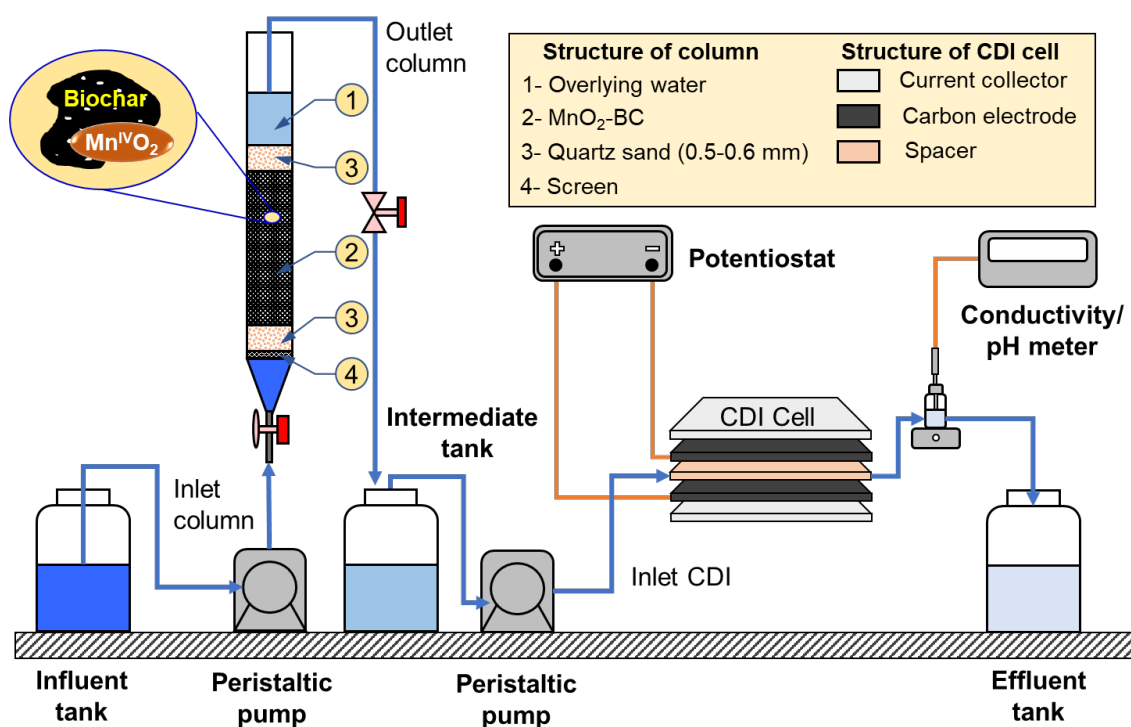


圖 4.6 設計活性生物炭填充管柱與電容去離子裝置之整合系統示意圖



4.2.7. 砷氧化/吸附行為及去除效率分析

本研究推測 As(III) 的去除機制可能為 As(III) 的氧化反應，因此，As(III) 的氧化效率(oxidation efficiency)可作為氧化/吸附試驗中的評估指標。As(III) 物種轉化成 As(V) 物種的氧化效率可以經下式進行計算：

$$E_{\text{oxi}} = \frac{C_0^{\text{As(III)}} - C_t^{\text{As(III)}}}{C_0^{\text{As(III)}}} \times 100\% \quad (\text{式 4-5})$$

式中

E_{oxi} ：三價砷轉化為五價砷的氧化效率(%)

$C_0^{\text{As(III)}}$ ：三價砷之初始濃度(mol/L)

$C_t^{\text{As(III)}}$ ：三價砷經反應平衡後之殘留濃度(mol/L)

平均脫鹽吸附容量(mean deionization capacity, MDC)表示電容去離子裝置整體所能吸附帶電離子的總量，一般用以計算電極整體吸附容量。

$$MDC = \frac{M \times \phi \times \int_0^{t_c} (C_0 - C_e) dt}{m} \quad (\text{式 4-6})$$

式中

MDC ：電吸附容量(mg/g)

C_0 ：進流濃度(mg/L)

C_e ：出流濃度(mg/L)

M ：莫爾質量(g/mol)

m ：電極質量(g)

ϕ ：流速(mL/min)



4.3. 研究設備與貴重儀器使用情形

本研究計畫預期會使用之研究設備與貴重儀器如下所示：

- (1) 管柱：於吸附實驗中，填充生物炭材料或活性生物炭，作為與含砷水溶液的反應空間。
- (2) 蠕動泵浦：用於將含砷水溶液泵入管柱及將其出流水泵入電容去離子裝置中。
- (3) 電容去離子裝置：包含層板與塗佈活性碳之電流收集板，藉以進行電吸附實驗。
- (4) 恆電位儀：在二極式條件下供應電容去離子裝置一穩定電壓以進行電吸附實驗，分析電流、電壓變化；亦可用於三極式之電化學分析，如循環伏安法之操作。
- (5) 導電度與酸鹼度分析儀：應用於水樣導電度與酸鹼度之測量及電容去離子裝置出流水之連續監測。
- (6) 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。
- (7) 電子天秤：秤取生物炭、活性生物炭及活性碳材料及配製藥品時之用。
- (8) 超音波震盪器：用於生物炭材料前處理時均勻分散材料。
- (9) 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。
- (10) 比表面積分析儀：進行材料表面積與孔洞特性分析。
- (11) 熱分析儀：進行活性生物炭表面二氧化錳定量分析。
- (12) 電子顯微鏡：進行材料表面特性分析，並以能量色散 X 光譜法進行特定元素定量。
- (13) 光繞射儀：利用繞射峰位、繞射峰強度等資訊進行活性生物炭表面晶體結構之特性分析。
- (14) 原子吸收光譜儀：用於量化分析水樣中之砷與金屬離子。
- (15) 離子層析儀：用於量化分析水樣中之陰離子。
- (16) 傅立葉轉換紅外線光譜儀：用以探討生物炭與活性生物炭表面官能基之變化。



4.4. 工作進度甘特圖

工作項目	月份												備註
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
A.文獻資料蒐集													
B. 製備生物炭之循環經濟材料 ※													
B1. 活性生物炭													
B2. 製備奈米多孔性活性碳電極													
B3. 配製與採集含砷地下水													
C. 合成二氧化錳/生物炭之複合材料 ※													
C1. 材料之物化特性分析													
C2. 模擬地下水水樣之成分分析													
D. 批次式之砷氧化/吸附試驗 ※													
D1. 整合型系統之設置與建立													
D2. 砷之氧化/吸附行為													
D3. 反應後材料表面物化分析													
D4. 砷物種轉化分析													
D5. 機制探討與綜合性評估													
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. 製備材料與配製模擬水樣：功能性活性生物炭之合成、奈米多孔性活性碳電極製備及製備實驗室規模的地下水水樣 C. 活性生物炭及電極之物化特性分析及地下水水質分析											
	期末	D. 整合活性生物炭管柱與電容去離子裝置：評估單元或整合型系統之最佳操作條件、模擬地下水對砷去除的干擾或影響及探討砷的氧化/吸附行為等											
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. 砷污染地下水之成分分析

本研究首先針對實場地下水水樣進行水質分析，分析結果如表 5.1 所示。顯示地下水砷濃度為 0.9 mg/L，超出行政院農業委員會公告之灌溉用水水質標準。除砷之外，於該地下水體中尚包含其它溶解性離子，其中，主要的陰離子包括氯鹽與硫酸鹽，而含量最高的陽離子為鈉鹽。本研究後續是以此地下水樣作為處理水樣，進而驗證活性生物炭填充管柱與電容去離子裝置二者處理程序應用之可行性。

表 5.1 含砷地下水水質分析結果

分析項目	分析結果	單位
導電度	1060	μS/cm
pH	7.92	—
水溫	25.4	°C
砷(As)	0.94	mg/L
錳(Mn)	0.05	mg/L
鐵(Fe)	0.01	mg/L
鈉(Na)	116.67	mg/L
鉀(K)	41.30	mg/L
鈣(Ca)	42.67	mg/L
鎂(Mg)	52.99	mg/L
鉻(Cr)	n.a	mg/L
鎘(Cd)	n.a	mg/L
鉛(Pb)	n.a	mg/L
氯鹽(Cl ⁻)	38.27	mg/L
正磷酸鹽(PO ₄ ³⁻)	n.a	mg/L
硫酸鹽(SO ₄ ²⁻)	151.61	mg/L
亞硝酸鹽(NO ₂ ⁻)	2.44	mg/L
硝酸鹽(NO ₃ ⁻)	n.a	mg/L
氟鹽(F ⁻)	n.a	mg/L



5.2. 活性生物炭之特性分析

5.2.1. 比表面積與孔徑分布

圖 5.1 (a) 為生物炭及活性生物炭的氮氣吸附/脫附曲線圖，結果顯示，在相對壓力(P/P_0)為 0.4 至 1.0 之間有明顯的遲滯現象發生，表示中孔結構的存在(Sing et al., 1985)。再根據國際純化學和應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)對等溫吸附/脫附曲線之分類標準，二者材料皆為 Type IV 型，屬於孔徑 2 nm 至 50 nm 之中孔結構材料。圖 5.1 (b) 為生物炭及活性生物炭的孔徑分布曲線圖，結果顯示，生物炭的孔徑分布在 1 至 2 nm 之間，在 IUPAC 的定義上，孔徑小於 2 nm 的範圍屬於微孔洞結構。而活性生物炭的孔徑分布在 2 至 5.59 nm 之間，在定義上屬於孔徑介於 2 至 50 nm 的中孔洞結構。表示經 MnO_2 沉積於生物炭表面後之活性生物炭，其孔隙結構從微孔轉變為中孔為主，是為中孔材料(Li et al., 2016)。

表 5.2 整理出生物炭及活性生物炭之孔洞特性，結果顯示，活性生物炭具有比生物炭更高的比表面積、中孔與總孔洞體積之分布比例($V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$)。具體而言，活性生物炭的比表面積為 $81.73 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而孔體積為 $0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。反之，生物炭的比表面積為 $37.04 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔體積則為 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。除了比表面積的提升外，活性生物炭也有 90% 的比例是以中孔洞為主，因 MnO_2 的批覆進而造成中孔的形成，而其中的 MnO_2 就具有 98% 超高比例的中孔性。根據上述成果，本研究成功合成出高比表面積、高孔隙體積及高中孔洞比例兼具的活性生物炭材料，因此，可能提供大量的反應或交互作用的點位於材料表面或界面，如砷的氧化還原轉化及吸附等作用，這些提升皆有助於後續在氧化/吸附試驗上的應用。

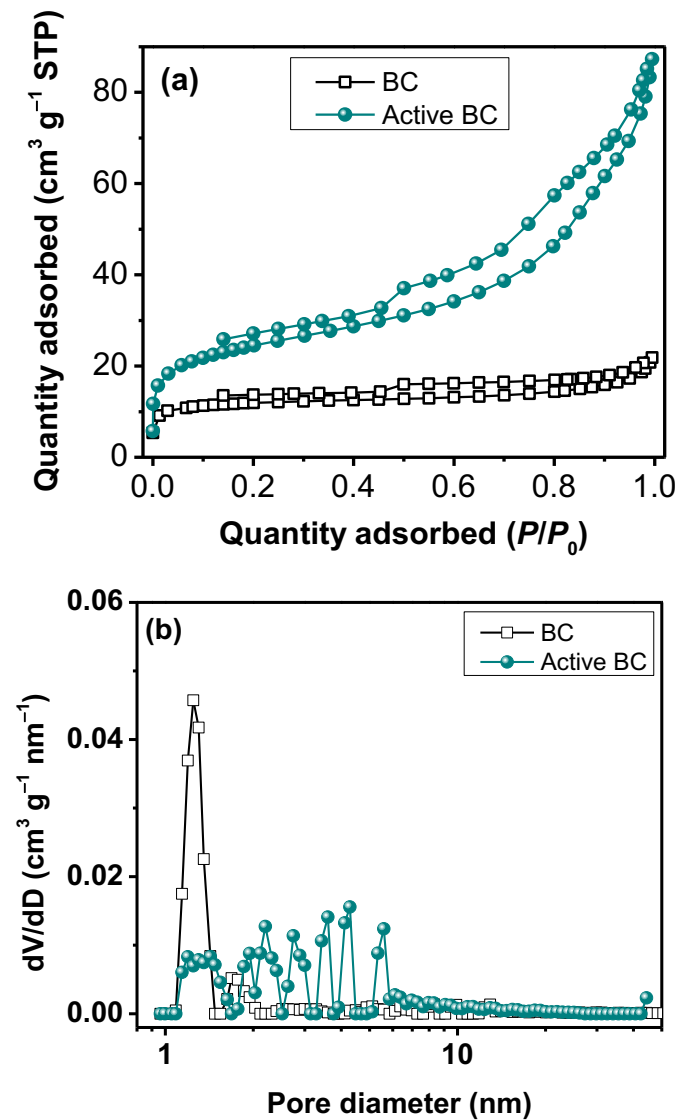


圖 5.1 生物炭及活性生物炭之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖(a)及孔徑分布曲線圖(b)

表 5.2 生物炭及活性生物炭之孔洞特性

Material	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro}^b ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{meso}^c ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{tot}^d ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro}^e ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso}^f ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$
Biochar	37.04	23.32	13.72	0.03	0.02	0.02	0.53
Active-biochar	81.73	24.07	57.66	0.13	0.01	0.12	0.90

^aBET specific surface area. ^bmicroporous surface area. ^cmesoporous surface area. ^dtotal volume of pores. ^evolume of micropores. ^fvolume of mesopores.



5.2.2. 材料組成分析

圖 5.2 為生物炭及活性生物炭之熱重分析圖比較，並利用微分熱重法(derivative thermogravimetric, DTG)分析數據，可更精確地呈現材料的質量隨溫度從 50°C 加熱至 900°C 期間階段性的變化。具體而言，DTG 曲線上的每一個點皆代表質量隨溫度上升的變化率。結果顯示，生物炭在升溫期間發生二個階段的質量損失。第一個階段是溫度從 50°C 上升至 900°C 期間，生物炭的質量損失約為 2.65%，其可歸因於水分及揮發性有機組分於孔洞結構中的損失。第二個階段是溫度從 400°C 上升至 700°C 期間，生物炭的質量損失約為 64.83%，主因為含碳基質的氣化分解。再者，生物炭剩餘 32.52% 的質量即為稻殼組成成分中的二氧化矽化合物，由於該化合物的耐受溫度高，故需升溫超過 2000°C 時，二氧化矽與氧之間的氧化反應才會發生。另一方面，活性生物炭於第一個階段的質量損失約為 6.74%，較高於生物炭的質量損失(2.65%)，這可能是因為二者孔洞結構特性的差異所致。根據氮氣吸附/脫附分析的結果，活性生物炭屬於多孔結構的材料，具備高比表面積、高孔隙體積及高中孔洞比例等特性。此外，活性生物炭最終剩餘 52.88% 的質量，除了稻殼本身二氧化矽的質量(32.52%)外，可進一步計算出 20.36% 的質量為錳所貢獻。因此，說明本研究成功將 MnO_2 沉積於生物炭表面以製備出活性生物炭複合式材料。

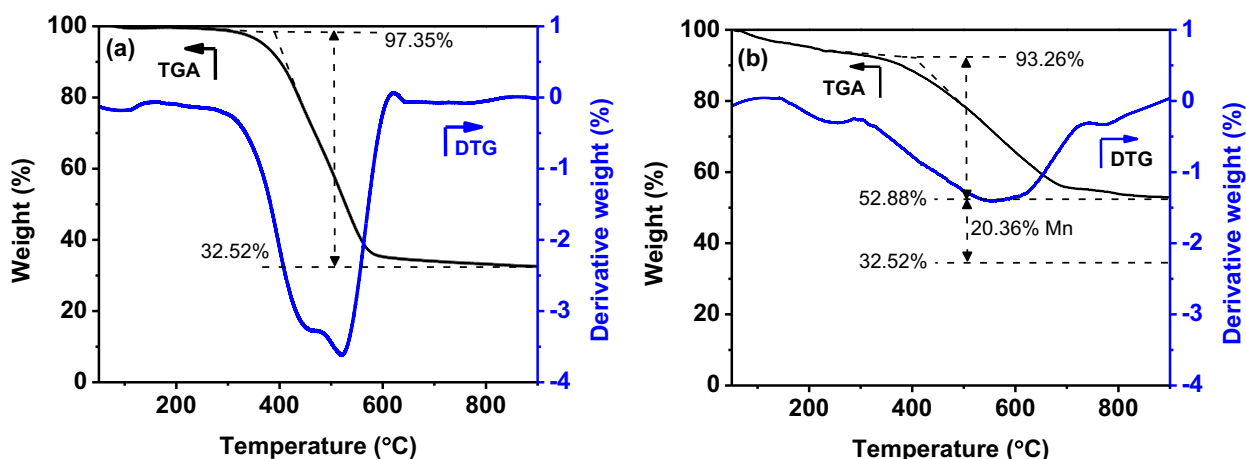


圖 5.2 生物炭(a)及活性生物炭(b)之熱重分析及微分熱重曲線



5.2.3. 表面型態及元素分布

圖 5.3 為生物炭及活性生物炭之表面型態及元素分析，通過電子顯微鏡掃描成像後，以觀察二者材料的表徵形態。結果顯示，生物炭材料可明顯觀察到表面結構一致，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，這可能是由於在碳化過程而導致材料的塌陷，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。另一方面，觀察經化學沉積法製備而成的活性生物炭材料，可清楚地看出基材表面具有顆粒的團聚，並以不規則的方式沿著基材表面沉積或堆疊，表觀具粗糙貌。再者，透過能量散佈能譜儀進行半定量分析，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。結果證實生物炭材料表面散布的細小顆粒為錳，且佔比為 19.2%。因此，電極表面型態及元素分析提供強而有力的證據，說明透過本研究的化學沉積法可成功將 MnO_2 披覆於生物炭基材表面上。其結果有助於後續砷氧化/吸附試驗之研究。

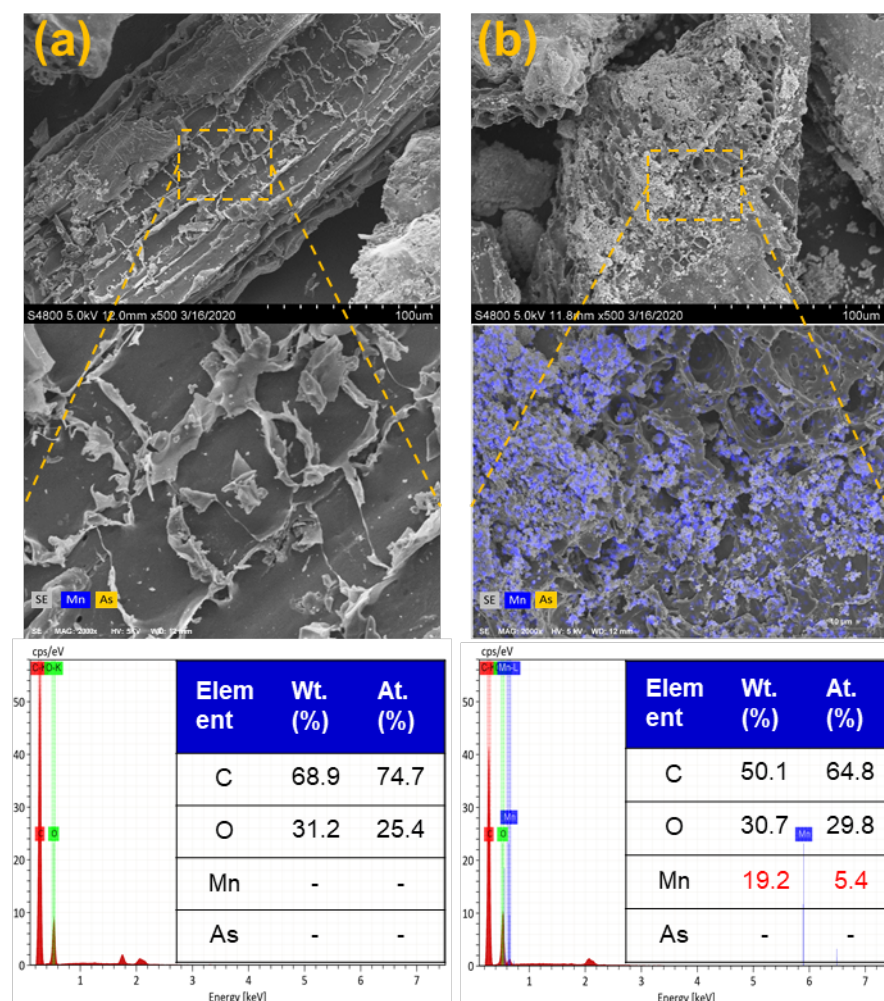


圖 5.3 生物炭(a)及活性生物炭(b)之表面型態及元素分析



5.2.4. 表面官能基分析

圖 5.4 為顯示生物炭及活性生物炭的 FTIR 光譜圖，結果顯示，在全波段的光譜中，於 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 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活性生物炭的 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 被成功地修飾於在生物炭表面上。

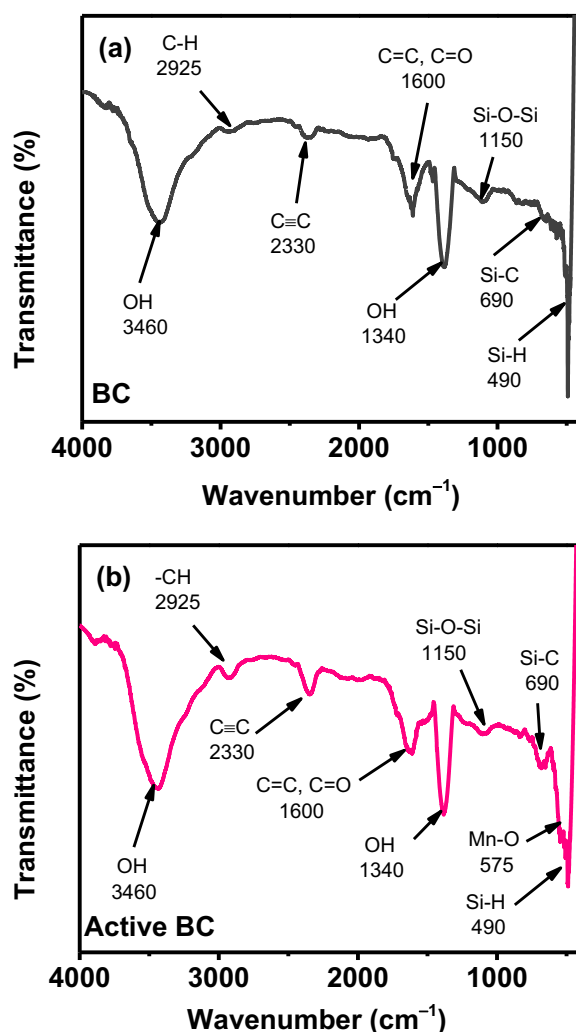


圖 5.4 生物炭(a)及活性生物炭(b)之 FTIR 圖譜



5.2.5. 化學鍵結型態分析

圖 5.5 為生物炭及活性生物炭的 XPS 全區段的圖譜掃描，結果顯示，二者材料的 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。此外，只有在活性生物炭的 XPS 光譜中存在 640 和 650 eV 的峰，其分別對應於 Mn 2p_{3/2} 及 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。再者，對應於各個元素的高解析 XPS 光譜圖於圖 5.6 中顯示，從圖 5.6 中觀察到二者材料的 C 1s 之訊號峰位置差異不大，是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、286.6 eV 處的 C-O-C 鍵結及 288.6 eV 的 O-C=O 鍵結。接著，從圖 5.6 可看到 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，而活性生物炭之 O 1s 訊號峰相異於 BC，原因在於 MnO₂ 的披覆使得 O 1s 之鍵能改變。可觀察到活性生物炭有四種官能基，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 H₂O。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 5.6 中 Mn 2p 之訊號峰，在 641.9 eV 所出現之訊號峰是由 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 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 MnO₂ 存在具有水合態的 MnOOH 氧化錳複合體，但比例上還是以 MnO₂ 為最多(Hu and Wang, 2003)。

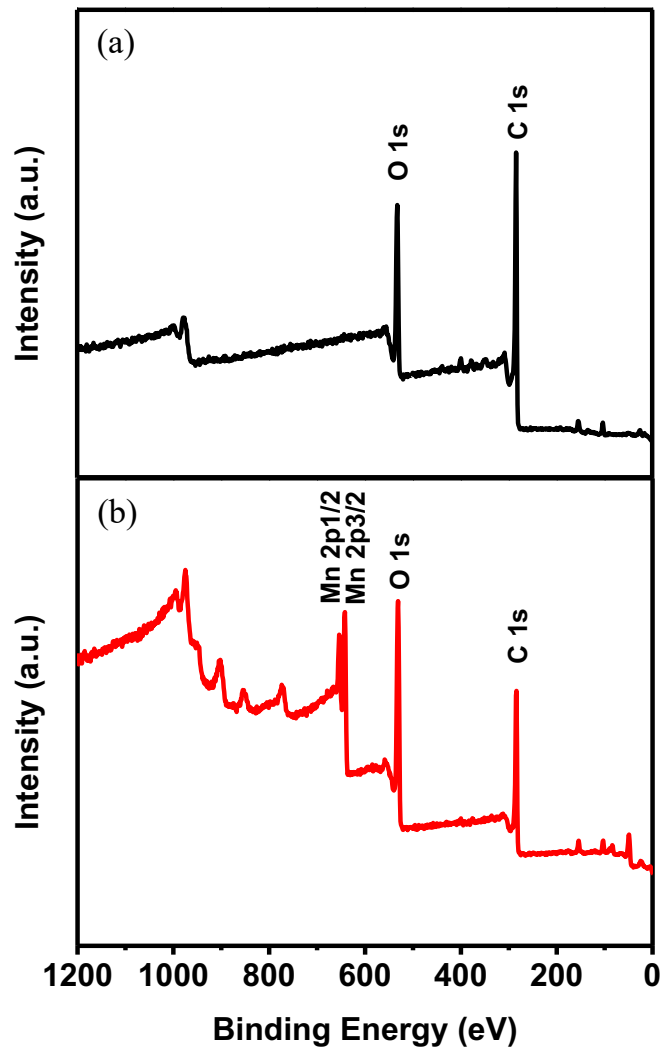


圖 5.5 生物炭及活性生物炭之 XPS 全譜圖掃描

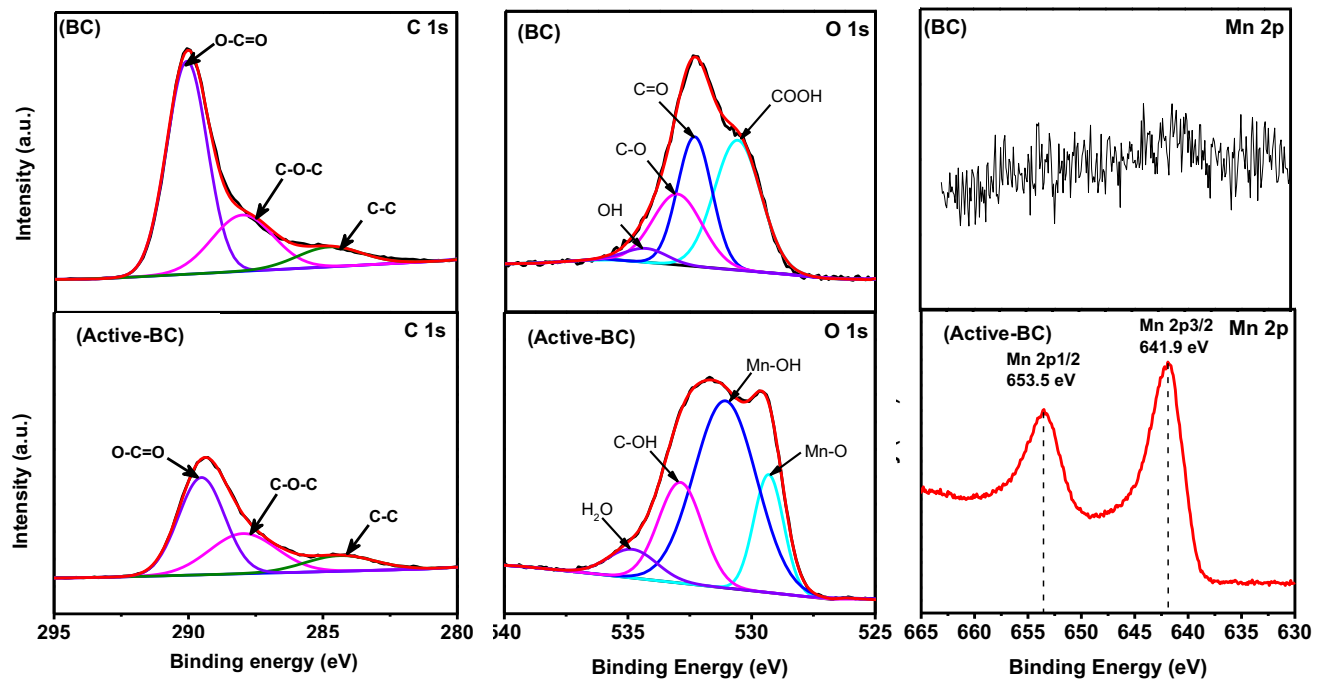


圖 5.6 生物炭及活性生物炭之 C 1s、O 1s 及 Mn 2p 元素細掃的高解析圖譜



5.3. 活性碳電極之特性分析

5.3.1. 比表面積與孔徑分布

圖 5.7 為製成電容去離子裝置用之活性碳電極進行氮氣吸附/脫附分析，結果顯示，根據 IUPAC 等溫吸附/脫附曲線之分類標準，活性碳電極為 Type IV 型，屬於孔徑介於 2 至 50 nm 之中孔洞結構材料。再者，在 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型孔洞造成，測得孔洞特性詳述於表 5.3 中。

由表 5.3 可知，活性碳電極材料的總比表面積為 $1732 \text{ m}^2/\text{g}$ ；微孔洞與中孔洞比表面積分別為 $906 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $826 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中，中孔洞占總比表面積 47%，微孔洞體積為 $0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 佔總體積 53%。數據表明活性碳屬於高比表面積的電極材料，且微孔與中孔的分布比例相似。減少電雙層重疊現象的發生，有利於離子的傳輸與擴散，比表面積利用率較高。因此，活性碳電極有足夠的比表面積，並有部分的中孔洞存在，有助於在電容去離子技術上的應用。

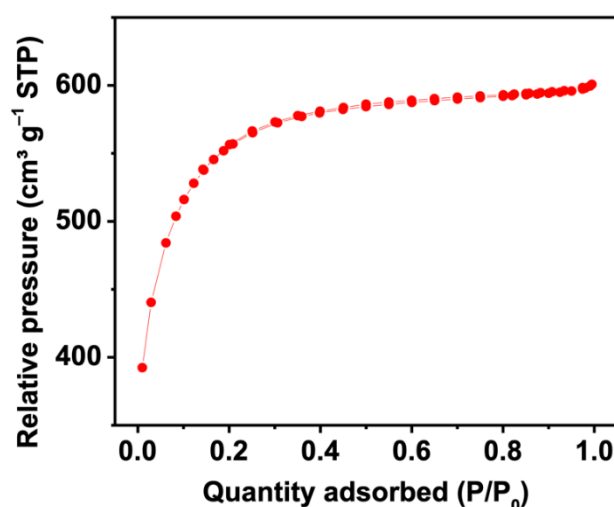


圖 5.7 活性碳電極之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖

表 5.3 電容去離子裝置之活性碳電極之孔洞特性

Material	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{micro}^b (m^2/g)	S_{meso}^c (m^2/g)	V_{tot}^d (cm^3/g)	V_{micro}^e (cm^3/g)	V_{meso}^f (cm^3/g)	$V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}$
AC	1732	906	826	0.93	0.50	0.43	0.47

^aBET specific surface area. ^bmicroporous surface area. ^cmesoporous surface area. ^dtotal volume of pores. ^evolume of micropores. ^fvolume of mesopores.



5.3.2. 表面型態及元素分布

圖 5.8 為本研究製備而成的活性碳電極之表面型態及元素分析，首先，藉由能量散佈能譜儀量測電極材料表面的元素組成，結果顯示，碳元素的重量百分比為 84.7%、氧元素的重量百分比為 15.2%。更者，由電子顯微鏡掃描成像後，可觀察到活性碳電極具有完整的塊狀結構，但結構分布相當凌亂，且因活性碳顆粒的堆疊，進而架構出類似孔洞之特性。另一方面，本研究之電吸附電極是由活性碳粉末與聚偏氟乙烯混合而成，其中，聚偏氟乙烯作為黏著劑。再者，將倍率放大至 5 及 10 K 之高倍率，結果顯示，活性碳的顆粒具有相當光滑的表面，且多為不規則的活性碳顆粒聚集而成。而活性碳顆粒的表面受到聚偏氟乙烯覆蓋而形成顯著之膠狀物質，此物質使得顆粒間得以連結，形成能夠作為電極之片狀結構。此外，聚偏氟乙烯因具有良好之化學與熱穩定性，電極不易受到酸、鹼或者是溫度的影響而崩解脫落(Choi, 2010)。此經本研究室先前的研究成果發現，適量的聚偏氟乙烯添加量所製成之活性碳電極可兼具足夠之機械強度、高比電容值與低阻抗特性(Hou et al., 2012)，有利於電容去離子技術上之應用。

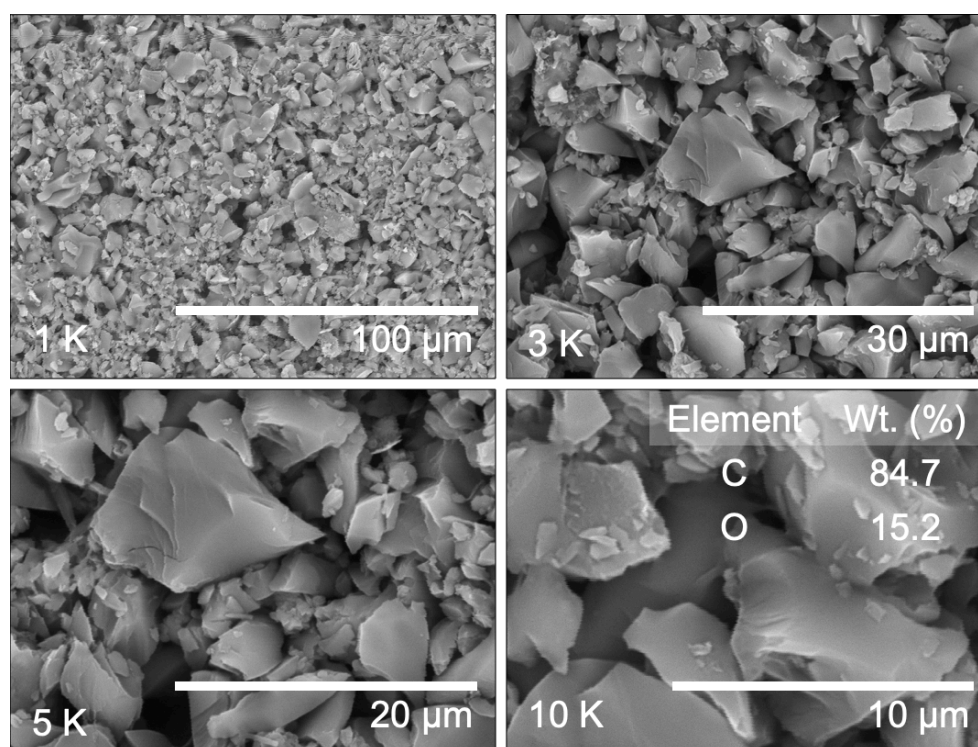


圖 5.8 活性碳電極於各倍率條件之表面型態及元素分析



5.3.3. 電化學特性分析

圖 5.9 為活性碳電極的電化學特性分析結果，是藉由循環伏安法、定電流充放電及電化學阻抗頻譜進行活性碳電極之電容特性、比電容值、阻抗及穩定性等電化學特性分析。圖 5.9 (a) 為循環伏安法試驗之結果，使用 1 M 的氯化鈉溶液作為電解質溶液，在電位窗為 -0.4 至 $+0.6$ V 之範圍間，以 5、10、20、50 及 100 mV/s 的掃描速率進行活性碳電極之電容特性分析。結果顯示，在 5 mV/s 的掃描速率下，循環伏安曲線圖接近對稱且矩形，且於設定的電位窗範圍內無觀察到顯著的氧化還原峰，表示該電極為理想的電雙層電容材料。再者，循環伏安曲線所涵蓋的面積經由式 4-1 計算後，可進一步將比電容值量化，其表示電極材料的電吸附容量。更者，繪製出圖 5.9 (b) 為活性碳電極在不同掃描速率下之比電容值比較，活性碳電極在 5 mV/s 的掃描速率下的比電容為 67.57 F/g，由圖可知電極材料的比電容值隨掃描速率增加而減少。其中，在高掃描速率時，離子沒有足夠的時間擴散至孔洞中形成電雙層，使電極材料的表面積無法被有效利用，造成其電容值較低。在低掃描速率時，離子有較充足的時間進入孔洞中，且因電雙層重疊使離子排斥作用(ion-exclusion effect)隨電位增加而減少，進而反映出較好之電容特性(Hou et al., 2015)。

圖 5.9 (c) 顯示以 0.1 A/g 的電流密度、1 M 的氯化鈉溶液中進行定電流充放電試驗的結果，試驗期間，電壓由 -0.4 V 逐漸增加至 $+0.6$ V，進行連續充電/放電循環。結果顯示，定電流充放電的圖形相當接近等腰三角形，顯示離子於電極孔隙中的傳輸性良好，且經過多次循環後仍維持相同的特性，表示活性碳電極具有良好可逆性及穩定性(Dutta et al., 2016)。

圖 5.9 (d) 為以 1 M 的氯化鈉溶液、0.001 Hz 至 100 kHz 的頻率範圍進行電化學阻抗頻譜分析。結果顯示，活性碳電極的溶液電阻(R_s)為 1.73Ω ，電荷轉移電阻(R_{ct})為 37.73Ω ，結果表明活性碳電極具有良好的電化學性能。綜合上述，循環伏安法、定電流充放電及電化學阻抗頻譜的結果可知，本研究使用的活性碳電極具有良好的離子儲存能力、離子傳輸能力、可逆性與穩定性，相當適合作為電容去離子技術之電極。

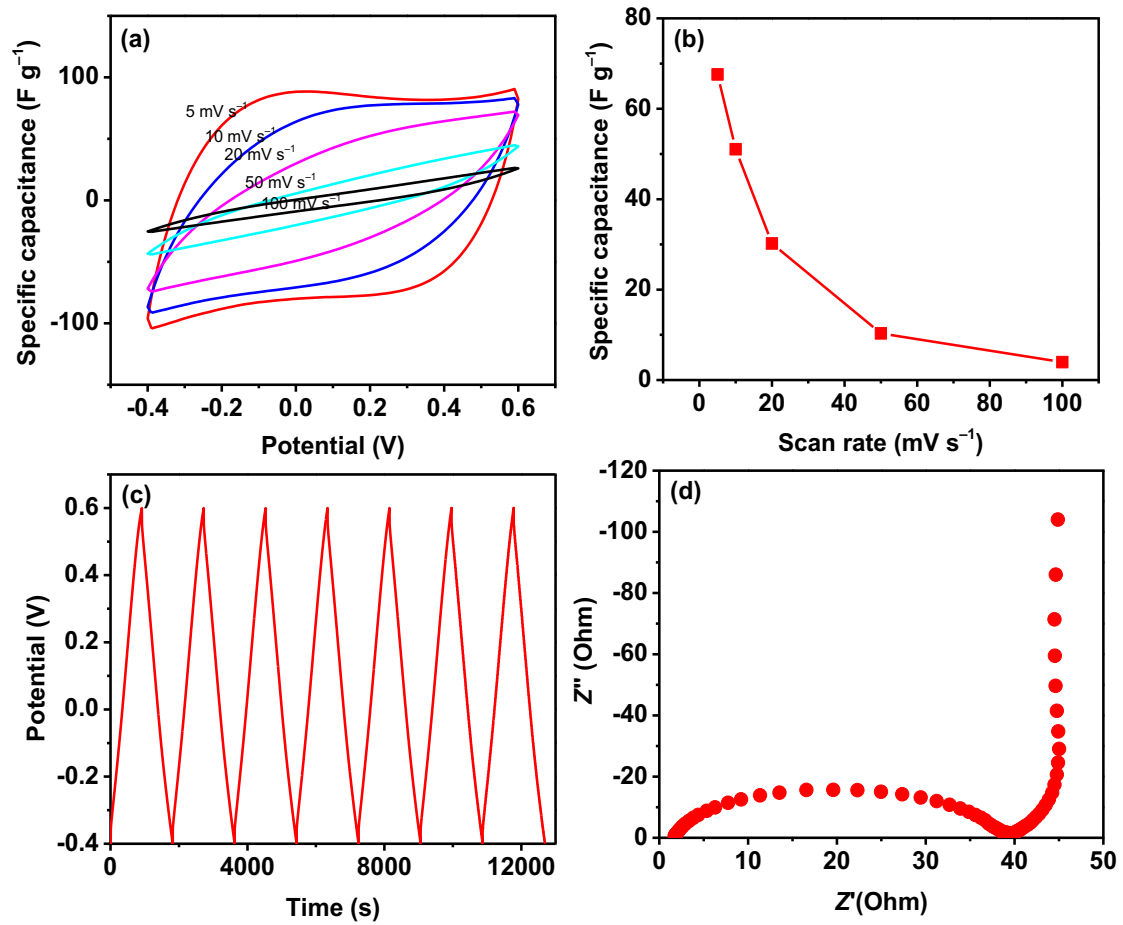


圖 5.9 活性碳電極於 1 M 的氯化鈉溶液之電化學特性分析

[掃描速率為 5–100 mV/s 間之循環伏安圖(a)及與比電容之關係圖(b)；電流密度為 0.1 A/g 之定電流充放電圖(c)；掃描頻率為 10^{-3} – 10^5 Hz 間之電化學阻抗頻譜圖(d)]



5.4. 活性生物炭之批次試驗

圖 5.10 為生物炭及活性生物炭對砷之吸附動力學的擬合曲線結果，本研究首先以批次式吸附試驗驗證活性生物炭對於 As(III)及 As(V)之吸附性能，同時，生物炭對於 As(III)及 As(V)之吸附性能亦會一同進行比較。本研究首先利用擬一階與擬二階動力學模式，評估二者材料對砷的吸附速率(Simonin, 2016)。結果顯示，相對於生物炭而言，活性生物炭具有更高的砷吸附容量及更快的砷吸附速率。具體而言，活性生物炭對 As(III)的吸附容量為 1.36 mg/g，對 As(V)的吸附容量為 2.12 mg/g，且對 As(III)及 As(V)的吸附平衡時間僅約 60 分鐘。反之，生物炭對 As(III)的吸附容量為 0.18 mg/g，對 As(V)的吸附容量為 0.44 mg/g，而對 As(III)及 As(V)的吸附平衡時間是活性生物炭的兩倍(約 120 分鐘)。相較之下，活性生物炭因表面披覆 MnO₂ 之奈米顆粒，進而改善生物炭的孔洞結構及吸附親和力。

在二者動力學模式的擬合結果，顯示吸附過程遵循擬二階動力學模式，表示其更適合描述試驗數據結果，可進一步參考圖 5.10 (a)及(b)中之動力學擬合曲線。具體而言，表 5.4 顯示生物炭及活性生物炭去除砷之吸附動力學參數，擬二階動力學模式擬合試驗數據的相關係數約大於 99.2%，相較於擬一階動力學模式的 80.0%，說明擬二階動力學模式確實可更好的擬合實驗數據。由試驗成果可進一步驗證，生物炭及活性生物炭吸附砷的機制，主要是由化學作用所控制。

圖 5.11 為生物炭及活性生物炭對砷之 Weber-Morris 內顆粒擴散模式，本研究採用 Weber 及 Morris (Weber and Morris, 1963)於 1963 年所提出的內顆粒質量傳輸擴散模式，方程式表示如下，藉以深入探討二者材料在吸附過程的機制及速率決定步驟。

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + c_i \quad (\text{式 5-1})$$

式中

q_t ：單位時間 t 時，固相吸附濃度(mg/g)

k_i ：內顆粒擴散速率常數(mg/g/min^{0.5})

c_i ：常數項(mg/g)

t ：反應時間(min)



由圖 5.10 (a)及(b)顯示整體吸附過程期間可由斜率區分成兩個階段，第一階段的線性部分具有高斜率，表示此時的吸附速率相當快速，主要描述 As(III)及 As(V)從溶液中吸附至生物炭及活性生物炭表面之外部擴散(Dou et al., 2013)。再者，圖中的第二階段的線性部分具有低斜率，表示速率限制步驟為內顆粒擴散的阻力所致，具體而言，該階段主要是砷從中孔擴散至微孔中(Cheung et al., 2007)。表 5.5 為生物炭及活性生物炭去除砷之 Weber-Morris 擴散模式參數，可以看出二階段的吸附速率，即 $k_{i,1}$ 及 $k_{i,2}$ ，活性生物炭無論在 As(III)或 As(V)的吸附速率上均顯著高於生物炭。原因可能是 MnO_2 對砷的親和力較高，進而改善生物炭表面的擴散速率。另一方面，活性生物炭的高中孔比例之孔洞結構，可促進離子有效的傳輸於中孔及微孔洞中。

此外，本研究進一步將試驗數據以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模式進行擬合，利用該非線性方程式可更容易描述砷於生物炭及活性生物炭的吸附動力學。圖 5.12 為生物炭及活性生物炭對砷之等溫吸附模式擬合的結果，結果顯示，本研究之吸附試驗皆遵循 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附模式，二者模式擬合下之相關係數皆大於 90%以上。其中，由 Langmuir 的相關係數大於 98%以上，說明砷於活性生物炭表面可能發生單層吸附現象。表 5.6 為等溫吸附模式擬合試驗數據之參數，顯示活性生物炭對 As(III)的吸附容量為 40.8 mg/g，其對 As(V)的吸附容量為 48.2 mg/g。其中，活性生物炭對不同砷物種(即 As(III)與 As(V))的吸附容量皆遠高於生物炭材料。綜合以上可知，活性生物炭具備較高的比表面積、較大的孔洞體積及提升的中孔結構，進而提高生物炭對砷的儲存能力，以致於較高的吸附容量。此外，活性生物炭的吸附容量亦會隨著砷的初始濃度增加而提升。

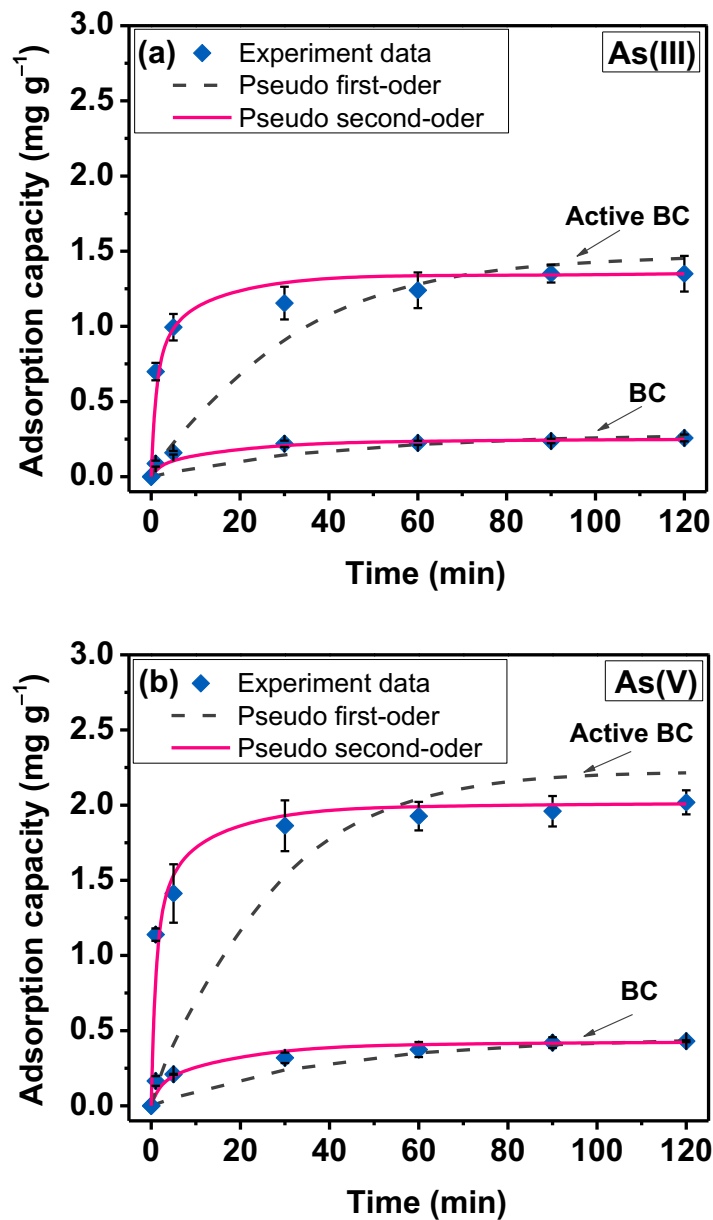


圖 5.10 生物炭及活性生物炭對 As(III) (a)與 As(V) (b)之吸附動力學分析
 [砷的初始濃度 = 10 mg/L；吸附劑量 = 2 g/L；振盪時間 = 2–120 分鐘；振盪速度 = 150 rpm；pH = 7.0 ± 0.1；溫度 = 25 ± 1 °C]



表 5.4 生物炭及活性生物炭對砷之吸附動力學參數

Material	Species	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order		
		$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R ²	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	k_2 (g/mg/h)	R ²
Biochar	As(III)	0.28	0.18	0.02	0.907	0.25	0.41	0.995
	As(V)	0.46	0.32	0.02	0.961	0.44	0.59	0.992
Active-biochar	As(III)	1.47	0.75	0.04	0.863	1.36	0.75	0.998
	As(V)	2.12	0.95	0.06	0.798	2.02	0.63	0.999

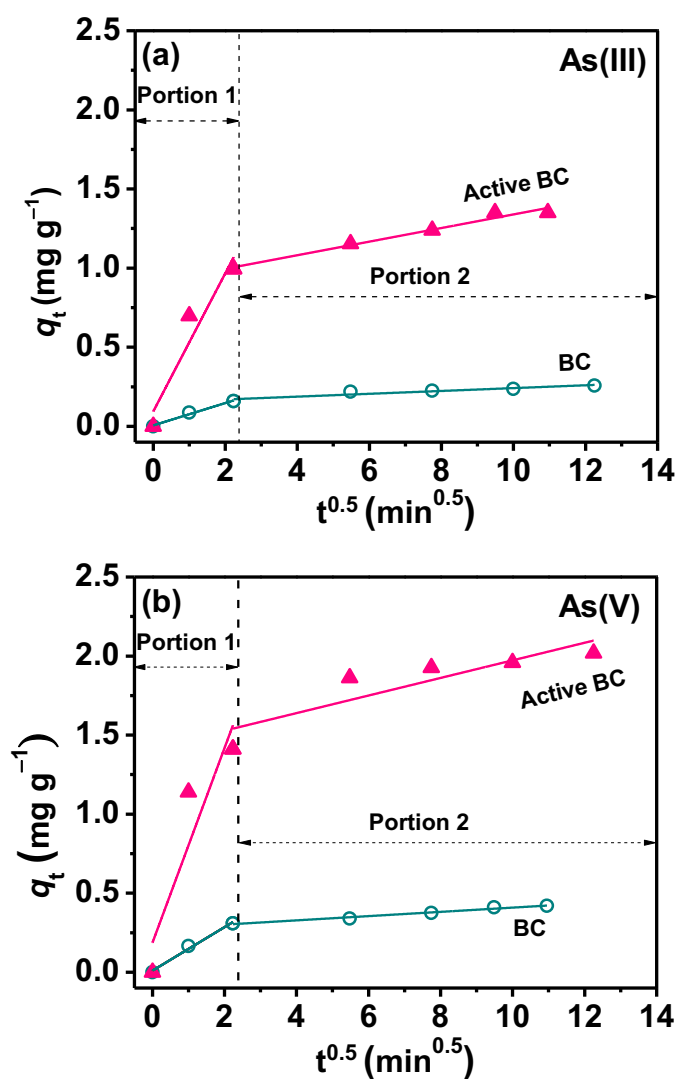


圖 5.11 生物炭及活性生物炭對 As(III) (a)與 As(V) (b)之 Weber-Morris 擴散模式
 [砷的初始濃度 = 10 mg/L；吸附劑量 = 2 g/L；振盪時間 = 2–120 分鐘；振盪速度 = 150 rpm；pH = 7.0 ± 0.1；溫度 = 25 ± 1 °C]



表 5.5 生物炭及活性生物炭對砷之 Weber-Morris 擴散模式參數

Sample	Species	$k_{i,1}$	R^2	$k_{i,2}$	R^2
Biochar	As(III)	0.07	0.99	0.01	0.92
	As(V)	0.14	0.99	0.01	0.98
Active-biochar	As(III)	0.44	0.92	0.04	0.97
	As(V)	0.62	0.94	0.07	0.94

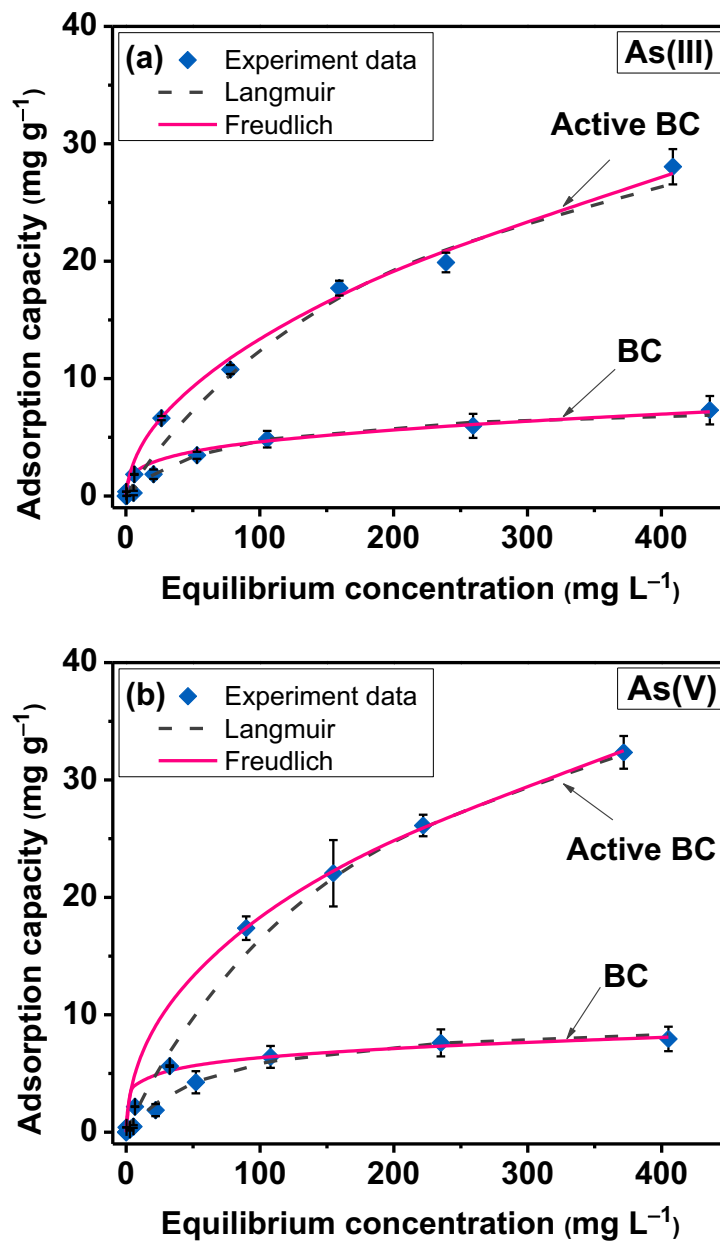


圖 5.12 生物炭及活性生物炭對 As(III) (a)與 As(V) (b)之等溫吸附模式

[砷的初始濃度 = 1–400 mg/L ；吸附劑量 = 2 g/L ；振盪時間 = 2–120 分鐘；振盪速度 = 180 rpm；pH = 5.0 ± 0.1 ；溫度 = $25 \pm 1^\circ\text{C}$]



表 5.6 生物炭及活性生物炭對砷之等溫吸附模式參數

Samples	Species	Langmuir			Freundlich		
		Q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (mg/g)	n (L/g)	R^2
Biochar	As(III)	13.37	6.28	0.984	1.56	3.07	0.915
	As(V)	16.03	5.31	0.995	2.71	3.79	0.955
Active-biochar	As(III)	40.76	5.33	0.998	1.40	2.02	0.982
	As(V)	48.15	3.82	0.981	2.64	2.36	0.977



5.5. 活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合試驗

5.5.1. 活性生物炭管柱之貫穿試驗

圖 5.13 為生物炭及活性生物炭管柱於貫穿試驗中對不同控制變因之貫穿曲線，以連續流方式評估生物炭及活性生物炭對砷去除之效能，目的為驗證管柱單元在不同操作條件對砷的吸附與去除成效。本研究的操作變因包括砷的初始進流濃度(1、2 及 5mg/L)及進流速度(5、10 及 15mL/min)，以確定各操作變因對活性生物炭氧化/吸附 As(III)性能的影響。此外，本研究進一步將試驗數據以 Thomas 模式擬合，進而量化活性生物炭對 As(III)氧化/吸附之性能，並由表 5.7 及表 5.8 整理吸附速率常數(K_{Th})及最大砷吸附容量(Q_0)，其中， Q_0 表示每克的活性生物炭平衡時最大的砷吸附容量。結果顯示，Thomas 模式的擬合曲線有相當良好的相關係數， R^2 皆大於 90% 以上，說明 Thomas 模式可進一步描述試驗結果。

本研究首先比較生物炭與活性生物炭管柱於貫穿試驗中之貫穿曲線，如圖 5.13 (a)所示，生物炭管柱於 0.5 小時後，即累積進流量為 150 mL 時達貫穿點， Q_0 為 0.04 mg/g。反觀活性生物炭管柱於 27 小時後才達貫穿點，可處理累積 810 mL 之進流量， Q_0 可達 2.88 mg/g。顯示相較於生物炭管柱，活性生物炭表面所披覆之 MnO_2 提供大量的中孔結構及更多的活性點位，因此，活性生物炭管柱表現出相當優異的砷吸附效能，此結果與 5.4 節活性生物炭之批次試驗相符，成功驗證管柱單元對砷的吸附與去除成效良好。再者，圖 5.13 (b)顯示不同砷的初始進流濃度之貫穿試驗，配製初始進流濃度分別為 1、2 及 5 mg/L 的 As(III)溶液，流速為 5 mL/min，管柱填充活性生物炭材料的高度為 10 cm。而由表 5.8 之量化數據顯示，砷的初始進流濃度與貫穿點呈正相關，具體而言，隨著砷的初始進流濃度增加，活性生物炭管柱的貫穿點縮短，即累積進流量減少。以初始進流濃度為 1 mg/L 的 As(III)溶液為例，在 27 小時後達貫穿點， Q_0 可達 2.88 mg/g， K_{Th} 為 0.003 L/mg/min。初始進流濃度為 2 mg/L 時，在 12 小時可達貫穿點， Q_0 為 3.13 mg/g， K_{Th} 為 0.0025 L/mg/min。而初始進流濃度為 5 mg/L 時，在 4 小時即達貫穿點， Q_0 為 3.49 mg/g， K_{Th} 為 0.0016 L/mg/min。結果顯示，隨著砷的初始進流濃度的提升，活性生物炭管柱的貫穿時間縮短，活性生物炭愈快達到飽和，研究結果之趨勢與 Wang et al. (2015)趨勢相符。該結果可能是由於離子在傳輸過程中濃度梯度的差異較大所致，使活性生物炭表面可分配更多 As(III)離子至吸附點位中。另一方面，本研究進行不同進流速度的貫穿試驗，流速分別調整為 5、10 及 15 mL/min，初始進流濃度為 1 mg/L 的 As(III)溶液，管柱填充活性生物炭材料的高度為 10 cm。由圖 5.13 (c)可以看出，停留時間對砷的吸附效能有重要的影響，具體而言，流速愈快砷的吸附容量降低，同時，吸附速率常數則會愈高，表示貫穿曲線愈快達到貫穿點，進而愈快達到活性生物炭的吸附飽和。以流速為 5 mL/min 為例， Q_0 可達 2.88 mg/g， K_{Th} 為 0.003 L/mg/min。反之，流



速為 15 mL/min 時， Q_0 則為 2.62 mg/g， K_{Th} 為 0.006 L/mg/min。此外，隨著流速從 5 mL/min 增加到 10 及 15 mL/min，貫穿點從 27 小時降低至 6 小時，對應至處理的累積進流水量從 1.08 L 減少 0.53 L，顯示活性生物炭與 As(III)之間的接觸時間不足所致。因此，考慮到良好的砷的吸附容量、吸附速率常數及較長的接觸時間，本研究選擇流速為 5 mL/min 及初始進流濃度為 1 mg/L 的 As(III)溶液作為最適條件，以進行後續與 CDI 整合研究之探討。

本研究進一步探討活性生物炭管柱對砷氧化/吸附的效能，以流速為 5 mL/min 及初始進流濃度為 1 mg/L 的 As(III)溶液進行貫穿實驗，結果可由圖 5.14 所示，分別顯示在連續流 60 小時的過濾期間，砷物種(即 As(III)、As(V)及被吸附的砷)及錳隨時間之濃度變化。於初始的 10 小時間可顯著地在出流水中測得 Mn(II)的含量約為 2699 $\mu\text{g/L}$ ，顯示 MnO_2 確實有與 As(III)發生氧化還原反應，可參考式 3-1 至式 3-3 所示， MnO_2 及其中間產物 MnOOH 皆可進一步將 As(III)轉化成 As(V)，而 MnO_2 最終會以 Mn(II)離子的形式釋出至水溶液中。另外，在連續流 10 小時後，可觀察到 Mn(II)的濃度降低，較有可能的原因有二，一為吸附在活性生物炭材料表面上，二為與 As(V)形成錯合物沉澱(Cuong et al., 2021)。另一方面，在連續流 0 至 27 小時的過濾期間，活性生物炭管柱之出流水皆未明顯測得 As(III)及 As(V)的濃度。然而，在連續流 27 小時之後，砷的吸附量會隨處理累積進流水量的增加而降低，並在連續流 60 小時之後達平衡。此外，出流水 As(V)的濃度在 27 小時之後開始被測得，且濃度穩定增加至 60 小時。反之出流水 As(III)的濃度則皆不顯著，在連續流 60 小時之後僅為總砷濃度的 1%。該結果表明即使活性生物炭的吸附達飽和， MnO_2 對 As(III)強氧化特性，仍可持續使 As(III)發生氧化反應，促使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)。

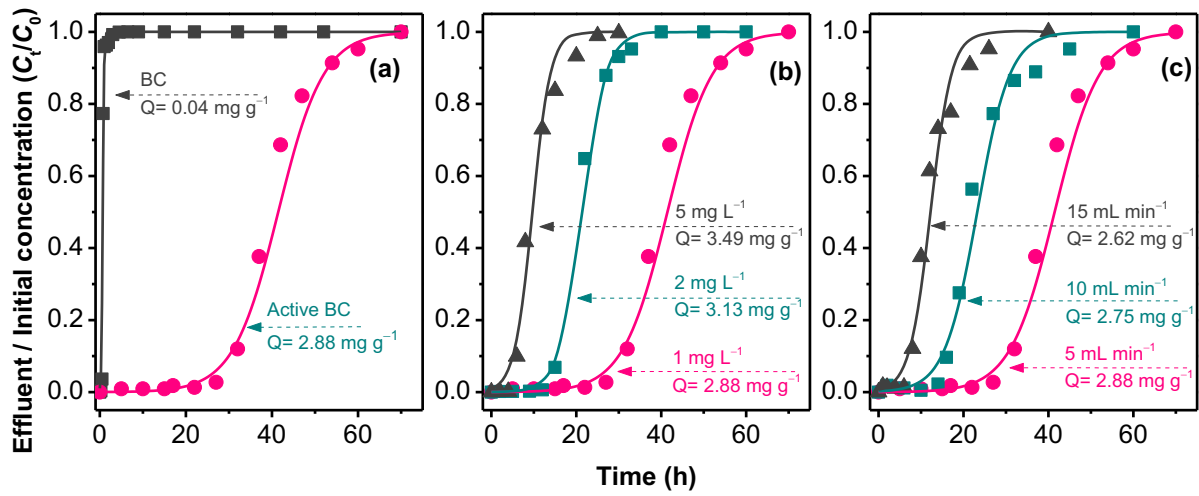


圖 5.13 生物炭及活性生物炭管柱之於貫穿試驗中之貫穿曲線(a)與活性生物炭管柱於不同的砷進流濃度(b)及速率(c)之貫穿曲線

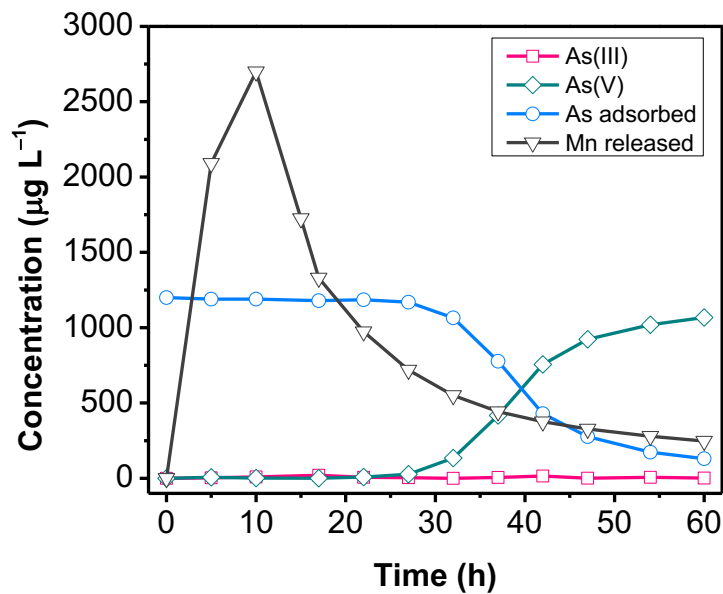


圖 5.14 活性生物炭管柱之貫穿試驗中砷物種及錳隨時間之濃度變化圖



表 5.7 生物炭及活性生物炭管柱之貫穿試驗中 Thomas 模式的擬合參數

Parameter	BC	Active-biochar
K_{Th} (L/mg/min)	0.1132	0.0025
Q_0 (mg/g)	0.04	2.88
Breakthrough point (h)	0.5	27
R^2	0.974	0.938

表 5.8 活性生物炭管柱於不同的砷進流濃度及速率之貫穿試驗中 Thomas 模式的擬合參數

Parameter	Concentration (mg/L)			Flow rate (mL/min)		
	1	2	5	5	10	15
K_{Th} (L/mg/min)	0.0030	0.0025	0.0016	0.0030	0.0044	0.0057
Q_0 (mg/g)	2.88	3.13	3.49	2.88	2.75	2.62
Breakthrough point (h)	27	12	4	27	16	6
R^2	0.938	0.932	0.943	0.938	0.966	0.900



5.5.2. 貫穿試驗後之砷氧化/吸附機制探討

於本章節，本研究為深入探討砷氧化/吸附行為之機制，活性生物炭管柱於貫穿試驗後，分別將活性生物炭以 FE-SEM&EDS 進行表面結構分析及元素分布掃描、以 XPS 進行材料表面化學的鍵結型態分析。圖 5.15 (a)顯示活性生物炭的二維成份影像(elemental mapping)分析結果，活性生物炭表面除了原先披覆的錳之外，也可明顯的觀察到砷均勻的分布於材料表面。再者，圖 5.15 (b)進一步藉由 EDS 能量散射光譜的半定量化學組份分析結果顯示，分別測得碳、氧、錳及砷的重量比例，其中碳元素佔 51.6%、氧元素佔 34.0%、錳元素佔 13.3、砷元素佔 1.2%。相比於貫穿試驗前的活性生物炭，如圖 5.3 所示，碳元素佔 50.1%、氧元素佔 30.7%、錳元素佔 19.2、砷元素則未測得。於貫穿試驗後，錳元素佔比下降，說明 MnO_2 與 As(III) 發生氧化還原反應， MnO_2 最終會被還原成 Mn(II) 離子釋出至水體中，而 As(III) 則會被氧化成 As(V) 進而吸附於活性生物炭表面。因此，錳元素分布的佔比降低，砷元素分布的佔比提升。

另一方面，圖 5.15 (c)及圖 5.15 (d)顯示活性生物炭於貫穿試驗前後之 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 及 $\text{As } 3d$ 元素之高解析 XPS 光譜圖。由 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 的光電子能譜圖分峰結果顯示四個錳氧化物的波峰，分別對應在不同的結合能處，即 638.5 eV 對應為 Mn(II) 、639.7 eV 對應為 Mn(III) 、640.8 eV 對應為 Mn(IV) 及 643.5 eV 對應為錳的衛星峰(satellite)。於貫穿實驗後， Mn(IV) 的面積百分比從 39.17 降低至 28.51%，而 Mn(III) 的面積百分比從 39.86 增加到 52.74%。該結果進一步驗證式 3-1 至式 3-3 的氧化還原反應，即 $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ 還原為 Mn(III) ，可能是由於與 As(III) 參與的氧化還原反應所致，進而 Mn(IV) 的量減少。再者，由 $\text{As } 3d$ 的光電子能譜圖分峰結果顯示，於貫穿實驗前，並未觀察到在砷的結合能波段範圍內有波峰。反之，於貫穿實驗後，再次驗證砷吸附在活性生物炭表面，且對應於 43.1 eV 處之波峰為 As(III) ，而對應於 43.8 eV 處之波峰為 As(V) 。相較於 As(III) 的波峰面積(22.47%)， As(V) 的波峰面積(77.53%)更大，說明 As(III) 轉化為 As(V) 後進而被吸附在活性生物炭表面上。綜上所述， As(III) 的轉化成 As(V) 之氧化反應是通過與 MnO_2 發生的氧化還原反應，而 As(V) 的吸附是通過與還原的 Mn(II) 發生沉澱作用所致，另一方面， As(III) 及 As(V) 二者的移除則可能是通過與活性生物炭表面發生的錯合反應，以控制活性生物炭管柱的出流水品質(Cuong et al., 2021; Manning et al., 2002; Tournassat et al., 2002)。

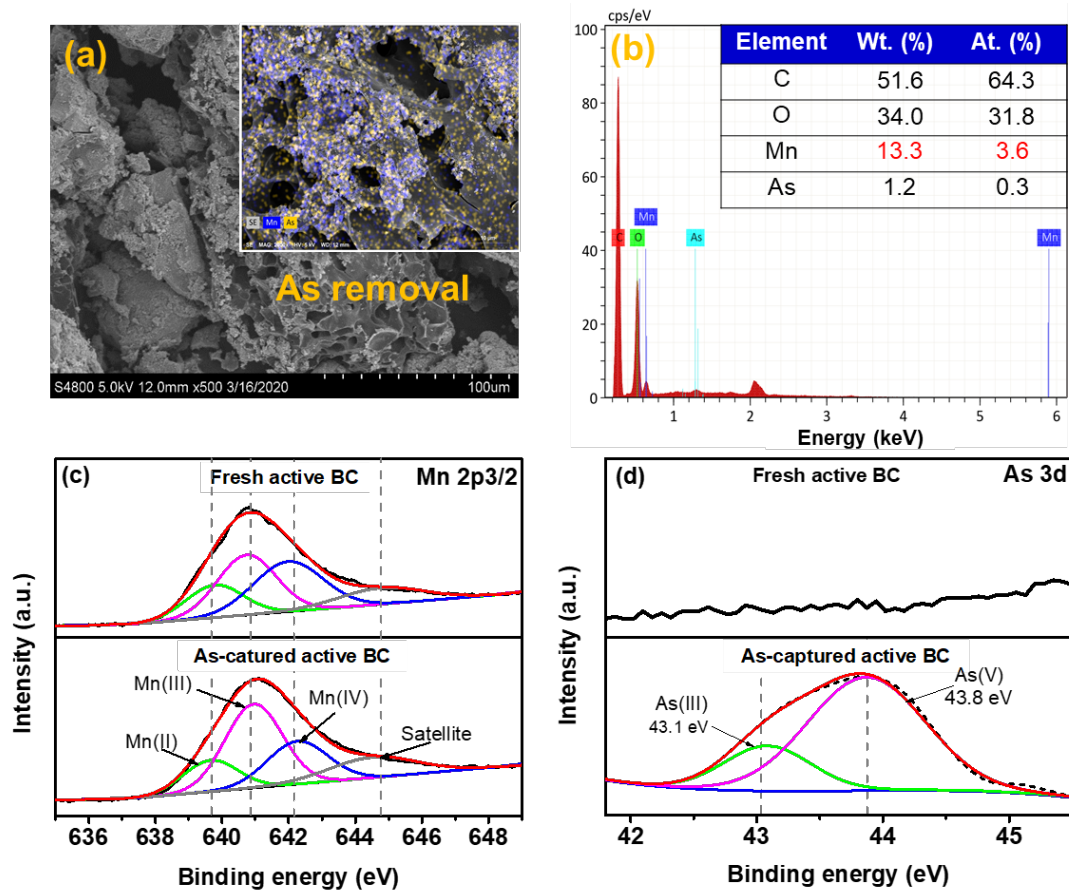


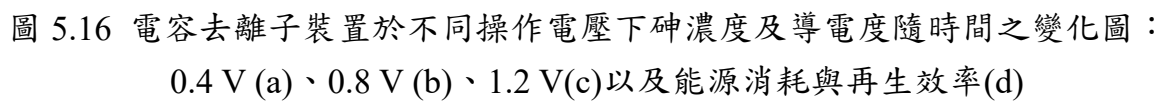
圖 5.15 生物炭及活性生物炭於貫穿試驗後之表面型態及元素分析



5.5.3. 電容去離子裝置之電吸附試驗

圖 5.16 為本研究進一步收集自活性生物炭管柱之貫穿試驗後之放流水，初始的砷進流濃度為 0.12 mg/L，利用電容去離子技術進行連續式的電吸附試驗，主要為移除水體中經活性生物炭氧化的 As(V)。其中，貫穿試驗後的放流水是以 As(V) 為主要物種，可參考圖 5.14 及圖 5.15 (d) 的結果所示，而 As(V) 於水體中主要以帶有負電荷之 H_2AsO_4^- 及 HAsO_4^{2-} 為主，因此，可預期帶有電性的 As(V) 與電極間具有較強的電吸附效能，有益於電容去離子裝置之電吸附氧化試驗的進行。另外，電容去離子作為活性生物炭管柱的後處理裝置，本研究嘗試在電吸附過程中調整操作電壓(0.4、0.8 及 1.2 V)，以控制出流水品質低於 0.05 mg/L 的灌溉用水水質標準及飲用水水源水質標準，可參考表 1.1 所示臺灣各類水質的砷污染管制標準值。

結果顯示隨著操作電壓的提升，砷的電吸附容量亦隨之提升，而導電度的變化亦隨著電壓的提升而增大。由圖 5.16 (a) 所示，在電容去離子的充電(0.4 V)階段，導電度可從 118.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降至最低值為 40.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，總砷濃度在約 30 分鐘後從 0.12 mg/L 降至 0.05 mg/L，出流水品質已達灌溉用水水質標準及飲用水水源水質標準。而圖 5.16 (b) 結果顯示，將操作電壓提升至 0.8 V 進行電容去離子裝置之電吸附試驗，在充電階段導電度可最低降至 12.24 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，而總砷濃度在約 10 分鐘後降至 0.05 mg/L，在約 70 分鐘後更降低至 0.01 mg/L，最低的出流水品質已符合砷污染管制標準之飲用水水質標準。若持續提升操作電壓至 1.2 V，如圖 5.16 (c) 所示，導電度最低可降至 6.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，總砷濃度低於 0.01 mg/L 之飲用水水質標準僅需充電約 30 分鐘。由結果顯示，較高的外部電壓條件(如 1.2 V)可改善活性碳電極的電雙層電容，進而提升總砷去除之效能(Huang et al., 2014)。此外，再由圖 5.16 (d) 顯示能源消耗及電極再生率的結果，可觀察到因操作電壓增加，表示利用更多的能量去處理每噸水，能源消耗介於 0.0037 至 0.0066 kWh/m³ 之間。而電容去離子裝置於放電(0 V)再生階段，活性炭電極的再生效率皆大於 60%。綜上所述，當操作電壓為 1.2 V 時，表現出較為優異的總砷電吸附容量，因此，在後續的實場地下水砷污染試驗中，則選以 1.2 V 作為最適的操作電壓。





5.5.4. 整合試驗之砷轉換與移除機制探討

綜合前述章節，本節將探討砷在活性生物炭管柱與電容去離子裝置中的移除機制，如圖 5.17 所示，當含砷水體進流至活性生物炭管柱後，一部分的 As(III) 會在過濾的過程中被活性生物炭迅速的氧化為 As(V)，另一部份的 As(III) 及被氧化的 As(V) 則會進一步吸附在活性生物炭的表面。

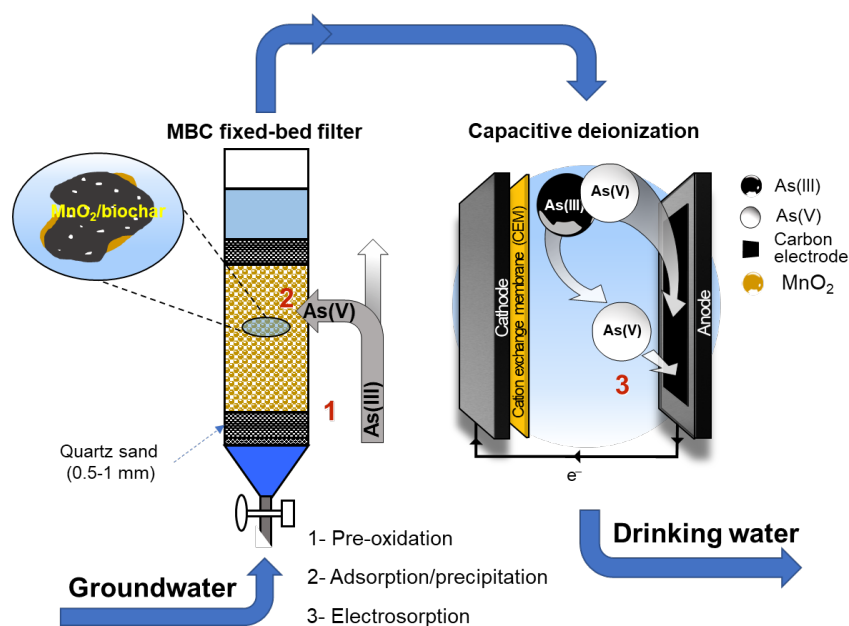
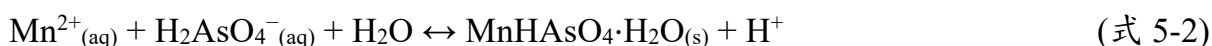
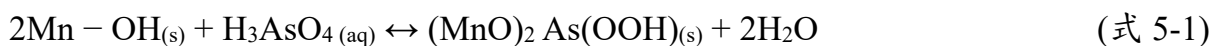
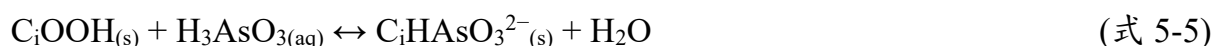
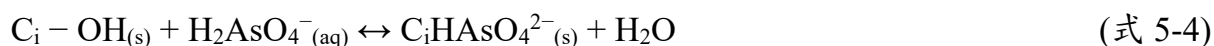


圖 5.17 活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合試驗中砷氧化/吸附之機制示意圖

本研究驗證 MnO_2 與 As(III) 的氧化還原反應的發生，轉化後的 As(V) 及部分的 As(III) 被材料吸附。證實 As(III, V) 的吸附機制可能與活性生物炭表面的錳-羥基(Mn-OH)鍵結之錯合反應有關，正如 Manning (2002) 等人所提到的，根據下方反應式 5-1，As(V) 可藉由 MnO_2 表面上具有 Mn-OH 反應活性的羥基，進而通過錯合機制將 As(V) 吸附(Manning et al., 2002)。再者，As(V) 的去除可能與 Mn(II) 的沉澱反應有關，反應式可參考式 5-2 (Tournassat et al., 2002)：



此外，亦驗證生物炭表面存在羥基($-\text{OH}$)及羧基($-\text{COOH}$)等官能基團可進一步與 As(III) 及 As(V) 發生錯合反應(Vithanage et al., 2017)，進而去除水溶液中的砷物種，反應式如下列式 5-3 至式 5-6：



綜上所述， MnO_2 及其中間產物 MnOOH^* 皆可促進 As(III) 的氧化反應，可將 As(III) 轉化成 As(V) ，再透過複合材料表面上官能基(即 Mn-OH)之反應活性所發生的錯合反應。而 BC 具備豐富的官能基(即 $-\text{OH}$ 及 $-\text{COOH}$ 等)、高的孔隙結構及比表面積，增進對 As(III) 及 As(V) 的吸附作用，有效增加總砷的去除效能。

而當活性生物炭管柱之出流水進流至電容去離子裝置後，可進一步分離溶液中殘餘的 As(III) 及 As(V) 。在砷的移除機制上，可通過在活性碳電極表面施加外部電壓，水中的帶電離子會以靜電吸引方式吸附至電極材料的孔隙結構中，進而儲存在電極表面的電雙層中。其中， As(V) 以 H_2AsO_4^- 及 HAsO_4^{2-} 等帶負電物質為主要型態，因此較易被去除。而 As(III) 的去除可通過陽極的氧化反應，將 As(III) 轉換為 As(V) ， As(V) 再以電吸附機制去除(Fan et al., 2016)。於地下水整治方法中，本研究發展之整合技術可作為地面處理設備，並採抽取式處理法(pump and treat, P&T)進行現地整治，如圖 5.18 所示。含砷地下水體經抽取井設備抽出後，可通過活性生物炭單元將大部分的 As(III) 氧化為 As(V) 後吸附，進而使出流水水質的砷含量低於臺灣規範之灌溉用水水質標準(0.05 mg/L)及飲用水水源水質標準(0.05 mg/L)。再者，電容去離子裝置可移除水體中其餘的離子，出流水水質甚至可達到飲用水水質標準(0.01 mg/L)。

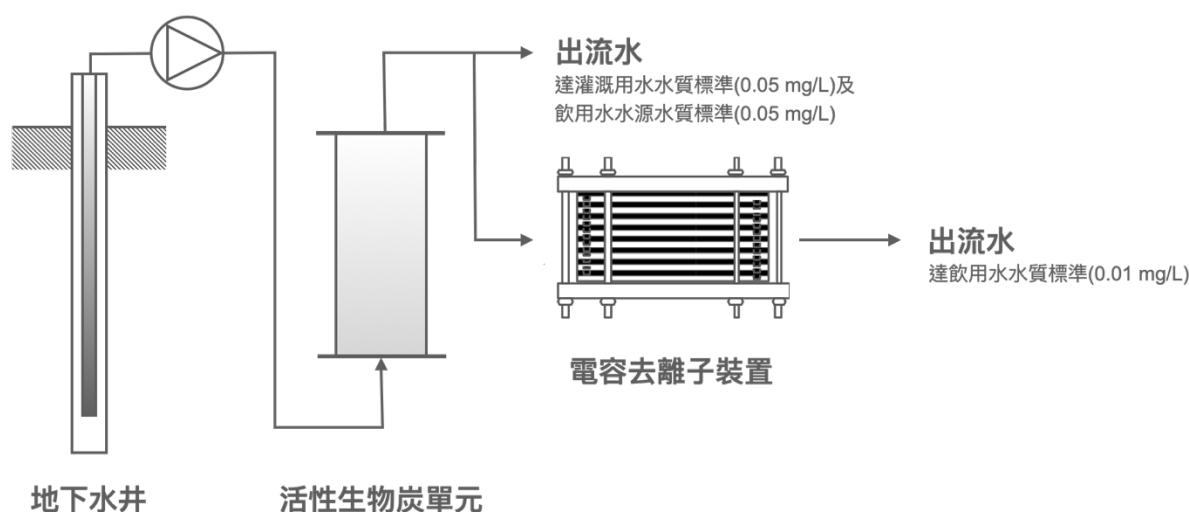


圖 5.18 以活性生物炭單元與電容去離子裝置處理含砷地下水之示意圖



5.6. 整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制

本研究最終為驗證整合系統處理實場地下水砷污染之效能，故採集臺灣地下水砷潛勢區範圍之實場水樣，地下水之水質分析結果可參考表 5.9 所示，其中，地下水總砷濃度為 0.94 mg/L，包含 66.3% 的 As(III) 及 33.7% 的 As(V)。總砷的濃度已超出灌溉用水水質標準(0.05 mg/L)及飲用水水源水質標準(0.05 mg/L)，對人類飲用水安全及環境存在風險。但值得一提的是，本研究所發展的活性生物炭管柱及電容去離子裝置之整合系統，已成功驗證砷氧化/吸附的處理效能，可有效的對 As(III) 進行轉換及增進 As(III, V) 的吸附效容量。

圖 5.18 為活性生物炭管柱處理實場地下水砷進行的貫穿試驗，結果顯示經過活性生物炭管柱處理後，由 Thomas 模式擬合的地下水砷最大吸附量 Q_0 可達 0.96 mg/g，吸附速率常數 K_{Th} 為 0.007 L/mg/min。活性生物炭管柱的出流水砷濃度控制在 0.12 mg/L，除砷之外，該地下水仍包含眾多的陰/陽離子，陽離子包括 Na、Mg、K、Ca 及 Fe，其中，Na 的含量最高(117.4 mg/L)。而陰離子包括及 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及 NO_2^- ，其中， SO_4^{2-} 的含量最高(150.9 mg/L)。接續，則以此地下水水樣進行後端電容去離子裝置的驗證試驗，評估電容去離子裝置自實場地下水中移除砷之效能。圖 5.19 為電容去離子裝置處理管柱出流水之砷濃度及導電度隨時間之變化圖。本研究通過連續式電容去離子裝置，以不同對數(1、2 及 3 對)的電極進行實場地下水砷污染控制，並且施以 1.2 V 於充電階段進行電吸附程序，施以 0 V 於放電階段進行再生程序。結果顯示，於充電階段觀察到總砷濃度顯著的降低，若電極堆疊對數增加，總砷濃度降低的幅度更大。特別是由 3 對電極堆疊而成的電容去離子裝置，在充電 1 小時後，出流水的總砷平均濃度約為 0.008 mg/L，符合臺灣飲用水水質標準的準則(0.01 mg/L)。另一方面，在充電及放電階段監測到的水質參數變化(即導電度、pH、溶氧、氧化還原電位及各離子濃度)，可參考表 5.9 所示。具體而言，在充電程序後，1 對的電容去離子裝置之出流水的導電度值為 535 $\mu S/cm$ ，2 對的電容去離子裝置為 396 $\mu S/cm$ ，3 對的電容去離子裝置為 156 $\mu S/cm$ 。值得一提的是，儘管活性生物炭管柱的出流水錳濃度(1.21 mg/L)相較於原始地下水錳濃度(0.08 mg/L)有所增加，但以 3 對電極堆疊而成的電容去離子裝置進行充電程序後，錳的濃度可降至 0.047 mg/L，可低於農業灌溉用水水質標準 0.2 mg/L 及飲用水水質標準 0.05 mg/L。再者，Mg 的濃度從 48.62 mg/L 降至 2.2 mg/L，Ca 的濃度從 31.9 mg/L 降至 2.5 mg/L，說明電容去離子可顯著降低地下水中硬度。而其它如 SO_4^{2-} 及 NO_2^- 等陰離子的濃度， SO_4^{2-} 的濃度從 144.3 mg/L 降至 17.1 mg/L， NO_2^- 的濃度則從 18.25 mg/L 降至低於偵測極限，故表示未檢出。綜上所述，本研究整合之活性生物炭管柱與電容去離子裝置，成功證實對實場地下水砷污染控制之潛力。可使出流水水質符合灌溉用水水質標準及飲用水水源水質標準，亦可同時處理砷之外的溶解性離子，能夠精準控制到符合飲用水水質標準，提升出流水品質。

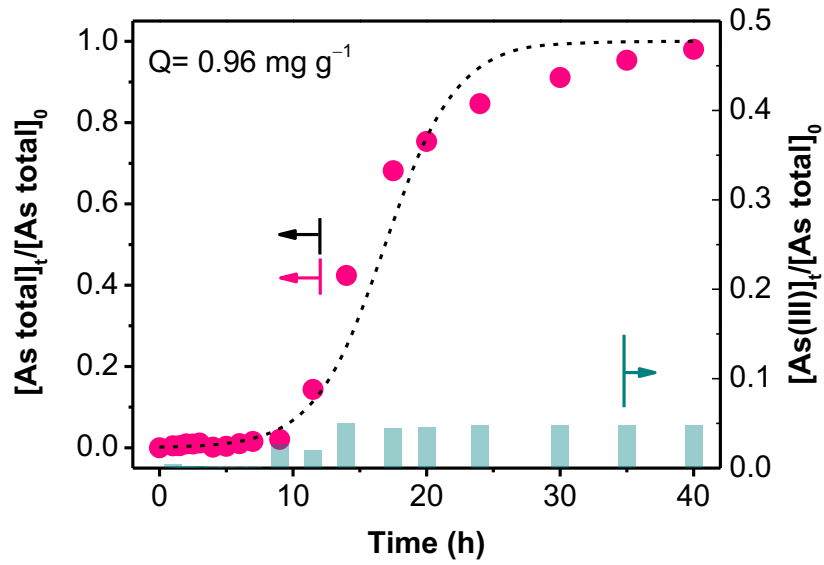


圖 5.19 活性生物炭管柱處理實場地下水之貫穿曲線

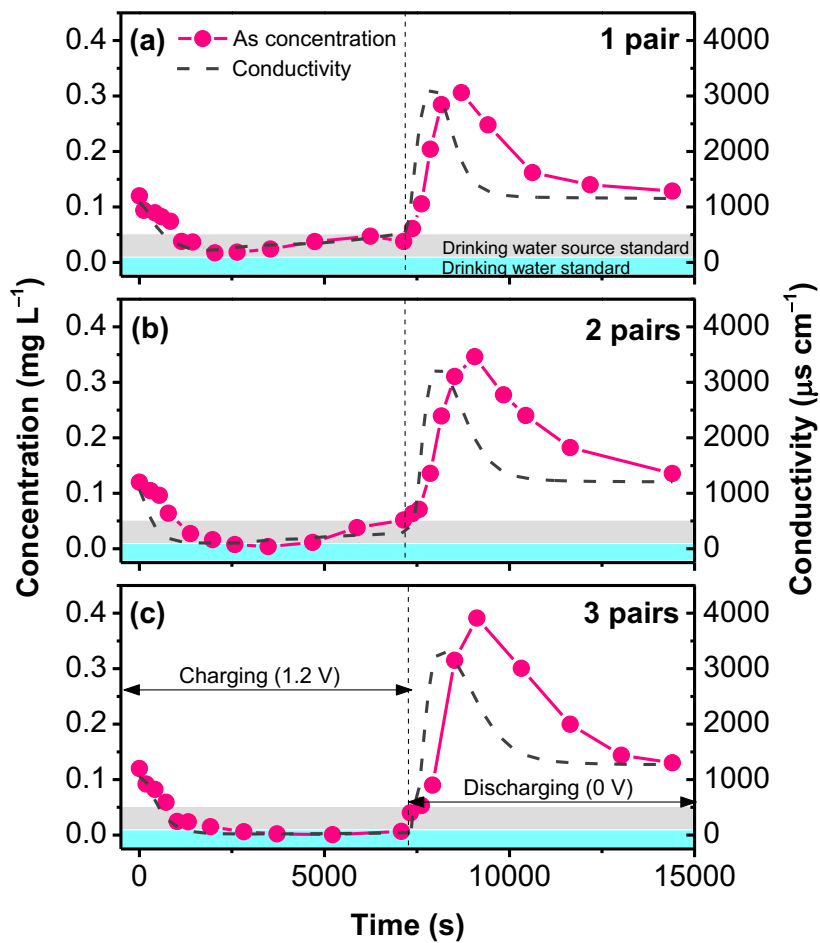


圖 5.20 電容去離子裝置於不同的電極堆疊對數下處理實場地下水之砷濃度及導電度隨時間之變化圖

表 5.9 活性生物炭管柱與電容去離子裝置於處理實場地下水中進出流水之水質分析

Item	Units	Feed groundwater	After the active-biochar filtration	1 pair		2 pairs		3 pairs	
				Charging	Discharging	Charging	Discharging	Charging	Discharging
EC	μS/cm	1134	1095	535	1524	396	1590	156	1628
pH	-	8.96	8.29	7.23	7.42	6.68	6.99	6.32	6.52
DO	mg/L	0.50	-	1.70	1.29	2.44	0.66	6.14	0.23
ORP	mV	-212	-203	-197	-187	-178	-170	-154	-146
As*	mg/L	0.94	0.12	0.038	0.18	0.023	0.20	0.008	0.22
Mn	mg/L	0.08	1.21	0.27	1.12	0.10	0.85	0.047	0.74
Na	mg/L	129.56	117.35	54.16	191.36	49.36	236.95	35.79	328.18
K	mg/L	38.81	38.94	15.69	64.07	9.67	66.44	2.16	66.92
Ca	mg/L	44.42	31.94	8.98	31.19	3.93	26.21	2.45	22.08
Mg	mg/L	54.79	48.62	18.06	69.26	4.04	68.72	2.19	45.14
Fe	mg/L	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01
Cr	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F ⁻	mg/L	0.50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl ⁻	mg/L	38.76	40.24	12.01	67.85	6.68	57.97	5.87	60.98
NO ₂ ⁻	mg/L	18.25	5.92	2.20	9.63	n.d.	7.38	n.d.	5.29
SO ₄ ²⁻	mg/L	144.28	150.90	54.12	245.34	29.12	220.11	17.05	224.85
PO ₄ ³⁻	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NO ₃ ⁻	mg/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.



5.7. 成本效益之初步分析

本章節進一步說明研究中使用活性生物碳之初步成本效益分析。本計畫所開發之活性生物炭是由 MnO_2/BC 複合材料組成，其中，活性生物炭的原料採用為稻殼，屬於農業廢棄物資源化的循環經濟材料，可假設取得成本可忽略。另外，錳的資源豐富，具價格便宜之優勢。本研究開發的新穎活性生物炭(MnO_2/BC)的製備方法是以高錳酸鉀沉積法將 MnO_2 披覆於生物炭材料上，而化學沉積法所需的化學品使用包括高錳酸鉀及醋酸錳，二者的藥劑費用皆約為各 57 元/1 kg。而製備每公克的活性生物炭分別需要 1 g 的生物炭、1.05 g 的高錳酸鉀及 2.45 g 的醋酸錳，可產製出約 1.5 g 的活性生物炭複合材料，經換算後代表需花費 0.06 元的高錳酸鉀加上 0.14 元的醋酸錳。因此，若製備每公斤的活性生物炭，其化學品使用成本共計約為 133 元/1 kg。

以實場地下水砷污染的處理為例，即處理砷濃度為 0.94 mg/L 的地下水水樣。根據本研究成果，依據等溫吸附實驗，每克的活性生物炭最大的砷的吸附容量約為 43.02 mg/g。因此，經換算可得出處理每克的砷需要使用約 0.023 kg 的活性生物炭，化學品使用的成本共計約為 3.49 元。另一方面，若以處理水量作為成本之考量，處理每噸含砷地下水體至符合農業灌溉水源標準或飲用水水源標準，其所需約 0.023 kg 的活性生物炭，因此，處理每噸水所需成本可概估為 2.75 元。



六、結論

研究團隊整合過去研究成果，設計活性生物炭填充管柱與電容去離子裝置之整合性試驗，發展地下水砷污染控制系統。技術核心為活性生物炭將 As(III) 進行轉換與吸附，再藉由電容去離子裝置調控出流水品質，進而符合農業灌溉用水水質標準及飲用水水源水質標準。今年度計畫目標為完成整合型研究之概念驗證，並協助實場地下水砷污染處理之精進，研究計畫成果具備前瞻性、發展性及應用潛力。

- (一) 活性生物炭為高比表面積、高孔洞體積及高中孔洞比例兼具的複合式材料，有助於在材料的表面或界面提供大量的反應或交互作用的點位，特別是 As(III) 的氧化/吸附作用。活性生物炭表面的 -COOH 與 -OH 二者官能基，以及經 MnO_2 披覆後形成之 Mn-OH 鍵結，可促進複合式材料對 As(III) 的轉換效能，進而提升總砷的吸附性能。活性碳電極具備高比表面積、良好的微/中孔分布比例，有助於離子的傳輸與擴散。具體而言，電極材料的比表面積利用率較高，且電雙層重疊現象的影響較小，有益於電容去離子技術上的應用。
- (二) 由貫穿試驗成果顯示，活性生物炭管柱於 27 小時後達貫穿點，生物炭管柱僅於半小時後貫穿。活性生物炭的最大砷吸附量 (2.88 mg/g) 是生物炭 (0.04 mg/g) 的 72 倍，成功驗證活性生物炭管柱對砷的吸附與去除成效優異。再者，達吸附飽和後， MnO_2 對 As(III) 強氧化特性，仍可持續使 As(III) 發生氧化反應，促使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)。
- (三) 由電容去離子裝置之電吸附氧化試驗成果顯示，隨著操作電壓的提升，砷的電吸附容量亦隨之提升，充電階段的出流水品質已符合砷污染管制標準之飲用水水質標準。
- (四) 整合試驗之砷轉換與移除機制成果驗證 MnO_2 與 As(III) 的氧化還原反應，而轉化後的 As(V) 可通過與還原的 Mn(II) 發生沉澱作用去除。再者，由 MnO_2 表面上具有 Mn-OH 反應活性的羥基，進而以錯合機制將 As(V) 吸附。
- (五) 最終整合活性生物炭管柱與電容去離子裝置，成功證實對實場地下水砷污染控制之潛力，可有效的對 As(III) 進行轉換及增進 As(III, V) 的吸附效容量，亦可有效的處理砷以外的溶解性離子，使出流水水質符合灌溉用水水質標準及飲用水水源水質標準，提升出流水品質。本研究成果可促進地下水砷污染控制處理技術之精進。



七、文獻探討

- 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.
- Amini, M., Abbaspour, K.C., Berg, M., Winkel, L., Hug, S.J., Hoehn, E., Yang, H., and Johnson, C.A. (2008). Statistical modeling of global geogenic arsenic contamination in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 42(10), 3669–3675.
- 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.
- Chang, Q., Lin, W., and Ying, W.C. (2010). Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 515–522.
- Cheung, W., Szeto, Y., and McKay, G. (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 98(15), 2897–2904.
- Choi, J.H. (2010). Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process. *Separation and Purification Technology*, 70(3), 362–366.
- Cooper, A.M., Hristovski, K.D., Möller, T., Westerhoff, P., and Sylvester, P. (2010). The effect of carbon type on arsenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr) oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 381–388.
- Cuong, D.V., Liu, N.L., Nguyen, V.A., and Hou, C.H. (2019). Meso/micropore-controlled hierarchical porous carbon derived from activated biochar as a high-performance adsorbent for copper removal. *Science of The Total Environment*, 692, 844–853.
- de Gama, M., Luna, F.M.T., Albarelli, J.Q., Beppu, M.M., and Vieira, R.S. (2017). Adsorption of copper on glass beads coated with chitosan: Stirred batch and fixed bed analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95, 1164–1170.
- Dou, X., Mohan, D., and Pittman, C.U. (2013). Arsenate adsorption on three types of granular schwertmannite. *Water Research*, 47(9), 2938–2948.
- Dutta, S., Huang, S.Y., Chen, C., and Chen, J.E., Alothman, Z.A., Yamauchi, Y., Hou, C.H., and Wu, K.C.W. (2016). Cellulose framework directed construction of hierarchically



- porous carbons offering high-performance capacitive deionization of brackish water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), 1885–1893.
- Fan, C.S., Liou, S.Y.H., and Hou, 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.
- Food and Drug Administration. (2001). Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. *Federal Register*, 66(123), 33829–30.
- Goessler, W., Rudorfer, A., Mackey, E.A., Becker, P.R., and Irgolic, K.J. (1998). Determination of arsenic compounds in marine mammals with high-performance liquid chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element-specific detector. *Applied Organometallic Chemistry*, 12(7), 491–501.
- Hjaila, K., Baccar, R., Sarrà, M., Gasol, C.M., and Blánquez, P. (2013). Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. *Journal of Environmental Management*, 130, 242–247.
- Hou, C.H., and Huang, C.Y. (2013). A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Desalination*, 314, 124–129.
- Hou, C.H., Huang, J.F., Lin, H.R., and Wang, B.Y. (2012). Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(3), 473–479.
- Hou, C.H., Liu, N.L., and Hsi, H.C. (2015). Highly porous activated carbons from resource-recovered *Leucaena leucocephala* wood as capacitive deionization electrodes. *Chemosphere*, 141, 71–79.
- 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.
- Hu, X., Ding, Z., Zimmerman, A.R., Wang, S., and Gao, B. (2015). Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water Research*, 68, 206–216.
- Huang, S.Y., Fan, C.S., and Hou, C.H. (2014). Electro-enhanced removal of copper ions



- from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 8–15.
- Liu, N.L., Sun, S.H., and Hou, C.H. (2019). Studying the electrosorption performance of activated carbon electrodes in batch-mode and single-pass capacitive deionization. *Separation and Purification Technology*, 215, 403–409.
- 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(5), 976–981.
- Massachusetts Department of Environmental Protection (MassDEP) (2019). Arsenic in Private Well Water FAQs. retrieved from <https://www.mass.gov/service-details/arsenic-in-private-well-water-faqs>
- McKenzie, R.M. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Soil Research*, 18(1), 61–73.
- Mohan, D., and Pittman Jr, C.U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53.
- 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.
- Murphy, M.J., Lyon, L.W., and Taylor, J.W. (1981). Subacute arsenic neuropathy: clinical and electrophysiological observations. *Journal of Neurology, Neurosurgery and Psychiatry*, 44, 896–900.
- Nagy, G., and Korom, I. (1983). Late skin symptoms of arsenic poisoning in the arsenic endemy in Bugac-Alsomonostor. *Zeitschrift fur Hautkrankheiten*, 58(13), 961–964.
- Nieto-Delgado, C., and Rangel-Mendez, J.R. (2012). Anchorage of iron hydro (oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water research*, 46, 2973–2982.
- Saharan, P., Chaudhary, G.R., Mehta, S.K., and Umar, A. (2014). Removal of water contaminants by iron oxide nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 627–643.
- Sing, K.S.W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619.



- Song, Z., Garg, S., Ma, J., and Waite, T.D. (2019). Modified Double Potential Step Chronoamperometry (DPSC) Method for As (III) Electro-oxidation and Concomitant As (V) Adsorption from Groundwaters. *Environmental Science & Technology*, 53, 9715–9724.
- 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.
- Tamaki, S., and Frankenberger, W.T. (1992). Environmental biochemistry of arsenic. In *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pp. 79–110). Springer, New York, NY.
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D. and Manceau, A. (2002). Arsenic (III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese (II) arsenate. *Environmental Science & Technology*, 36(3), 493–500.
- Tuna, A.Ö.A., Özdemir, E., Şimşek, E.B., and Beker, U. (2013). Removal of As (V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions. *Chemical Engineering Journal*, 223, 116–128.
- 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.
- Weber, W.J., and Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.
- World Health Organization (15 February 2018). Arsenic. retrieved from <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Xue, Y., Zheng, S., Zhang, Y., and Jin, W. (2017). Reinforced As(III) oxidation by the in-situ electro-generated hydrogen peroxide on MoS₂ ultrathin nanosheets modified carbon felt in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 252, 245–253.
- Yadanaparthi, S.K.R., Graybill, D., and von Wandruszka, R. (2009). Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1–15.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A.R., Cao, X., Pullammanappallil, P., and Yang, L. (2011). Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 501–



507.

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.

Zhang, M., and Gao, B. (2013). Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/ AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, 286–292.

Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., and Inyang, M. (2013). Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology*, 130, 457–462.

Zimmerman, A.R., Gao, B., and Ahn, M.Y. (2011). Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1169–1179.

行政院環境保護署（環保署）（2019）。主管法規查詢系統。
<https://oaout.epa.gov.tw/law/index.aspx>

行政院環境保護署（環保署）（2019）。地下水砷濃度潛勢範圍查詢平台。
<https://sgw.epa.gov.tw/AsQryMap/AsQueryMap.aspx>



**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**

109 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：109 年 12 月 1 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 type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <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	整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序開發		
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	0	1	100%	中華民國環境工程學會第三十二屆(2020)年會暨各專門學術研討會：土壤與地下水研討會(國立中央大學，中華民國 109 年 11 月 27 及 28 日)，並榮獲「環境工程實務技術研討會暨論文競賽」傑出論文獎。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	研究的主要成果將於計畫結束半年內，投稿於國際頂尖期刊如 Chemical Engineering Journal。
		(2)研討會論文					
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(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	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	1	100%	
		(2)博士	2	2	2	100%	



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
才 培 育	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1	1	1	100%	國立臺灣大學地質學系
		(2)跨機構團隊	0	0	1	100%	以研究成果與越南國家土木大學(National Univerisuty of Civil Engineering)進行國際跨校合作
		(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）

本計畫的執行研究成果，在學術成就方面，對於地下水砷的污染控制技術可有學理上的突破，同時可發表學術論文至國際知名期刊，增進我國於地下水中砷處理工程領域之國際影響力，並培養環境污染整治研究人才。於技術創新方面，首先提出活性生物炭管柱與電容去離子裝置之整合性系統，此創新技術應可具有技術移轉與模場試驗的可行性。在經濟效益部分，本計畫將以殼廢棄物來製備活性生物炭複合材料，作為管柱之填充材料，符合農業資源廢棄物之應用符合循環經濟宗旨。另外，在社會影響方面，可提供國內的產學研創新能量，增進創新技術的技術成熟度，同時建立務實可行之地下水砷的污染控制技術發展方向，確保地下水水體的砷濃度符合飲用水水源水質標準與農業灌溉用水水質標準。整體而言，研究成果所開發的新穎活性生物炭材料，可促進台灣地下水砷污染控制處理技術的發展，同時符合南進地下水砷處理之技術需求。



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	109 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 NO：A8	
計畫名稱	整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
構想良好，針對之議題也甚為重要。		謝謝委員的肯定。	
過去幾年執行成果優良。		謝謝委員對本研究團隊的肯定。	
地下水中亞鐵含量甚高，是否會干擾三價砷與五價砷之轉換，尤其 Fe 的含量遠遠高於 As。		謝謝委員的意見。地下水中亞鐵的存在，的確對於三價砷氧化效率有影響的可能性。在本年度的計畫中，進行活性生物炭的管柱實驗時，會將此因素納入考量與評估，同時釐清相關反應機制。	
委員二			
本研究案為 1 年期研究型專案，由於計畫書第 1 頁空白，無法得知未來是否會申請模場型。(預計 2 年後申請)。		謝謝委員的意見。本研究團隊將依據今年度計畫執行成果評估土水污染的實場應用性與未來申請模場型計畫的可行性。對於砷污染的地下水，本團隊提出以下處理策略：設計活性生物炭單元與電容去離子裝置之整合系統，進行地下水砷污染控制。在驗證基礎原理與系統可行性後，本團隊擬接續進行概念解析及並逐步向小型模場試驗邁進。	
108 年有接受補助作先期研究，初步獲得成果，109 年擬整合活性碳與 CDI 裝置，進行地下水砷污染控制之程序開發，有其創新性，值得鼓勵。		謝謝委員的肯定。	
報告內容詳實完整，惟未來宜注意其經濟效益評估是否可行。		本計畫目標為完成整合型研究之概念驗證，包括活性生物炭管柱實驗與電容去離子裝置。就現有資訊而言，本研究所使用之活性生物炭中稻殼係為廢棄物資源化的循環經濟材料；二氧化錳則具成本較低的優勢。關於電容去離子系統部分，其操作僅需低電壓(0.8-1.2 V)條件，並具有良好的系統可逆性，且無二次污染的問題。二項技術在實務應用上皆具操作簡易及成本低等優勢，值得加以研究、進行開發。未來會遵循委員的意見，在報告中進行相關的效益評估。	
委員三			
延續性計畫，研究構想的基礎元件完備。		謝謝委員的肯定。	



期末報告應附完整成本分析。	依循委員的建議，報告內容將對於相關的成本進行分析與評估。
委員四	
本計畫藉由前期已獲致之研發成果 二氧化錳披覆生物炭，吸附/氧化 As(III) 為 As(V)。	謝謝委員的肯定。本團隊於上一期計畫中已針對生物炭吸附與砷轉換機制進行探討，並透過化學沉澱法將二氧化錳披覆於生物炭表面，進而開發全新的活性生物炭(active-biochar)複合式材料，證實該材料對水中的砷具有極佳氧化/吸附效能。
電容去離子技術(CDI)去除水中砷，二者之整合為地下水砷控制程序。本研究具高度可行性與應用性。	謝謝委員的肯定。本團隊將運用過去專案執行成果與經驗，整合活性生物炭與電容去離子技術，設計活性生物炭填充管柱與電容去離子裝置之整合系統，進行整合性地下水砷污染控制。本研究畫於學術發展及實場應用皆具高潛力。
委員五	
本計畫屬於研究型，國內已有相關研究(計畫主持人)，但本計畫屬於整合型。	本研究計畫屬於導向型的基礎研究，整合活性生物炭與電容去離子程序，建構出整合性的地下水的砷污染控制技術。
本計畫屬於對現行國內土水污染技術有突破。	謝謝委員的肯定。
本計畫是否有專利之價值目前不易評估，待有具體的研究成果後，再加以完整的說明。	謝謝委員的建議。本團隊將依後續研究成果，評估研究成果的專利申請之可行性。
本計畫的研究成果具有技術轉移的可能性，但如何應用尚待說明。	謝謝委員的建議。本計畫的執行成果應具有相當的可行性與應用性，後續將可延續至小型模場試驗，在真實的環境下進行驗證，同時評估技術移轉的可行性。在將來的應用面，可透過活性生物炭固定床單元與電容去離子技術的配合，有效地去除與控制地下水中的砷污染，尤其是轉化毒性較高的 As(III)成毒性較低的 As(V)，改善臺灣含砷地下水污染的現況與問題。
本計畫書中對研究工作的構想與規劃的說明完整。	謝謝委員的肯定。
本計畫對研究方法的說明具體，研究工作與執行流程具可執行性。	謝謝委員的肯定。
委員六	
核心技術掌握明確，學理基礎說明。	謝謝委員的肯定。
影響參數提列，未具體說明。	謝謝委員的建議。本研究將於後續報告書中補充說明影響參數，並進行活性生物炭管柱與電容去離子之單元與整合性試驗，獲得關鍵的操作參數。依據本計畫的實驗規劃，在活性生物炭填充



的管柱實驗中，操作參數包含進流溶液的成分與濃度、活性生物炭的填充量、流速及 pH 等。而於電容去離子裝置中，則以進流濃度、流速、施予電壓等作為影操作參數。



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	109 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 NO：R-MP-1
計畫名稱	整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序開發			
委員審查意見			計畫單位回覆	
委員一				
主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。			謝謝委員的肯定。	
本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。			謝謝委員的認同。	
由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。			謝謝委員的建議。本計畫後續將詳細說明研究成果。	
本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(應用的方式建議說明，是 P&T？模組化的可能？)(二次污染防治？)。			針對委員的建議，本團隊待今年度計畫之研究成果完成後，依據研究成果，可再進一步考量實場之應用性，同時提出具體的實施建議，包括生物炭過濾單元，以及與電容去離子技術之系統模組化設計。	
本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。			謝謝委員的肯定。	
本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。			謝謝委員的肯定。	
本專案計畫的經費編列合理。			謝謝委員的認同。	
本專案計畫非屬延續性計畫。			本專案計畫屬於延續性研究。 今年度研究計畫整合先前計畫成果，設計活性生物炭填充管柱與電容去離子裝置，進行實驗室模組之試驗，完成整合型研究之概念驗證。	
委員二				
本計畫書內容已詳列研究方法、設計與執行			謝謝委員的肯定。	



方式，並提出合理之研究團隊人員與軟硬體資源規劃，應可依預定期程執行規劃之研究項目，獲得預期之成果。	
前期審查意見已獲計畫主持人適度回應，並於本計畫書中予以補充相關資料，使計畫書更加完善。	謝謝委員的肯定與建議。
本研究成果預期將有助於提升地下水砷污染控制技術，符合環保署技術專案補助目標。	謝謝委員的肯定。
委員三	
配製/模擬地下水質參數、配製步驟未具體說明(變數/干擾物多)。	針對地下水水質參數，初期將配製濃度介於 0.1 至 1 mg/L 間的 As(III)或 As(V)之溶液進行試驗。後續擬再以實場含砷地下水水樣，進一步評估干擾物對砷處理成效之影響。
活性碳製備程序說明具體。	謝謝委員的肯定。
吸附試驗/進流控制參數範圍、參數重要/優先性，未具體說明。	在本計畫試驗中，進流濃度與流速為評估砷氧化/吸附效能的重要的操作參數。 進流濃度參考臺灣地下水水質調查結果，擬配製濃度介於 0.1 至 1 mg/L 間的含砷溶液。 進流速度則依管柱體積，擬設定流速範圍介於 2 至 8 mL/min 間。
主持人、協同主持人及研究生之分工不明確。	已修正主要研究人力之分工方式，請參考申請計畫書(修正稿)內文第 24 頁。
委員四	
計畫書編寫完整，施行方法及架構合理可行。	謝謝委員的肯定。
技術方法應朝實場應用方向邁進。	謝謝委員的建議。待今年度研究計畫完成，擬依成果評估技術方法應用於實場的可行性，未來盼可逐步朝小型模場試驗之方向邁進。
經費編列合理。	謝謝委員的認同。
委員五	
已就本人初審意見詳實回答，無進一步意見。	謝謝委員的肯定。
委員六	
計畫書請補編頁碼。	已補編頁碼，詳見申請計畫書(修正稿)內文。
人事費請以 11 個月編列。	人事費的編列方式已調整，詳見內文。
(一)人事費「工作月數與月支酬金」欄位填寫相反，請修正。	已修正，請詳見計畫書內文。
(五)雜項費用-報告書印刷建議編列以 12,000 元為限。	本團隊經評估後調整報告書印刷之編列費用。
(六)行政管理費用總價欄位未填寫。	已補充於欄位，請詳見內文。



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

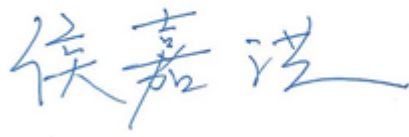
審查意見回覆對照表

計畫年度	109 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 NO：R-MP-1	
計畫名稱	整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
建議以表格方式比較今年及前兩年除砷模場試驗計畫成果之個別優勢，並列舉後續可再精進及技術可再突破之處。		<p>謝謝委員的建議。後續將依據委員建議，分別將本團隊過去執行的計畫成果製表，並詳細說明於期末報告中。</p> <p>本團隊先前的研究成果已成功證實電容去離子技術與二氧化錳(MnO₂)/稻殼生物炭(biochar, BC)複合式材料，應用於控制地下水砷污染之潛力。今年度計畫突破之處在於結合先前研究成果，完成整合型研究之概念驗證，亦促進地下水砷污染控制處理技術之精進。</p>	
本次試驗為結合前兩年技術，惟 2 次試驗分別有其可應用之處(CDI，成本較高，可適用於較為科技產業水處理；生物炭，成本需求低，可適用於現地、大範圍水處理)，結合之後有無建議適用對象？		<p>本計畫結合活性生物炭管柱單元與電容去離子裝置，設計對 As(III)具備氧化/吸附功能之活性生物炭管柱，針對 As(III)可進行有效的轉換與吸附。後續配合的電容去離子技術，針對剩餘的污染離子(如 As(V)、Mn²⁺、Na⁺及 Cl⁻等)可進行水質調控。除可應用於含砷地下水污染之處理，亦可以精準控制水體中的含砷濃度，應用於飲用水淨化與廢(汙)水處理等。本團隊會於期末報告中，根據本計畫的研究成果，建議未來潛在的適用對象。</p>	
活性生物炭裝置與電容去離子裝置安裝順序對調是否會影響除砷效能		<p>謝謝委員的建議，若安裝順序對調可能會影響除砷效能。如先安裝電容去離子裝置安裝，可對於 As(III)的氧化反應有所侷限。本計畫對砷的移除策略，主要先以活性生物炭管柱作為低成本的前處理技術，透過 MnO₂ 優異的氧化還原活性將 As(III)轉換成 As(V)。再者，電容去離子裝置則作為後端出流水品質之控制技術，藉以符合農業灌溉用水水質標準。</p>	
委員二			
期中報告對計畫執行現況、研究流程及方法已具體說明。		謝謝委員的肯定。	
本計畫的後續執行工作項目及內容已於期中報告 p.49 中說明。		謝謝委員的肯定。	



計畫執行進度與預定進度大致相符。已完成材料置備與特性分析。進度分析圖中已說明。	謝謝委員的肯定。
本報告書中並未說明計畫執行的困難點，本計畫的執行進度並無落後。	謝謝委員的肯定。
期中報告顯示本計畫的研究內容與計畫目標相符。	謝謝委員的肯定。
期中報告中所提出之討論與建議具體，且有明確的尚待執行項目。	謝謝委員的肯定。
因為計畫才剛執行，本期中報告尚未能顯示出整體的研究成果是否符合原預期成果。主要是“實務”應用的部分尚待在期末報告中有具體的說明	本計畫於期中階段的執行成果符合預期之工作進度，後續將依據研究成果，最終將活性生物炭管柱與電容去離子裝置整合，執行實驗室規模的地下水水樣之驗證工作。並依循委員的建議，於期末報告內容中說明工程實務應用上的可行性。
因為計畫才剛執行，本期中報告尚未能顯示具體的學術產出，但已有規劃。	本團隊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。現階段已有規劃將研究成果發表至國際知名期刊(Journal of Hazardous Materials; IF: 9.038)，增加國際學術影響力。而國內研討會則預計投稿至中華民國環境工程學會第三十二屆(2020)年會暨各專門學術研討會進行論文發表。
本計畫有研究生參與，研究生(共三位)參與研發可培育土水污染領域的相關人才。	研究團隊在本計畫的執行過程可培養未來土壤及地下水污染整治的研究人才。同時衍生國際合作，與越南河內國立土木大學發展地下水污染整治的合作工作，擴散專案的研究技術能量。
因為計畫才剛執行，研發的成果是否能獲得專利或是有技術轉移的可能，目前尚無法評估。	今年度計畫旨在結合過去研究成果，完成整合型研究之概念驗證，發展地下水砷污染控制系統，協助實場地下水砷污染處理之精進。待今年度研究計畫完成，擬依成果評估專利申請或技術轉移的可行性與潛力。
本計畫與土水污染領域(砷污染，P&T)的發展有關，當符合政策發展。	謝謝委員的肯定。
期末報告中建議說明：本研究成果的實務應用性與可能操作方式(例如：適用 P&T...等)。	謝謝委員的建議。後續將會依據委員建議，將研究成果的實務應用性與操作方式，納入期末報告中說明。
委員三	
研究程序說明清楚，進度符合期中驗收標準，此計畫有原創性，值得鼓勵。	謝謝委員的肯定。
委員四	



期中報告進度符合預期進度。	謝謝委員的肯定。
完成功能活性生物炭的合成及奈米多孔性碳電極製備。	謝謝委員的肯定。
期末報告時能對吸附率、流速及濃度，尋求最佳操作條件。	本計畫在期中報告階段已經完成最適操作條件的探討，初步的研究成果成功驗證活性生物炭管柱單元對砷的吸附與去除效能良好。後續工作會進行砷的物種分析，進而探討 As(III)轉換成 As(V) 的氧化效率。最終，期末報告階段整合活性生物炭管柱與電容去離子裝置，進行實驗室規模的地下水水樣之驗證工作
期末時建議能對成本效益進行說明，以利後續推廣。	依循委員的建議，報告內容將對於相關的成本效益進行分析與評估。
期中報告未將申請計畫書審查意見回覆對照表納入報告。	謝謝委員的提醒。審查意見回覆對照表會再一併納入期末報告中。
委員五	
進度尚符合期中進度。	謝謝委員的肯定。
本研究採用生物炭，可同時處理廢棄物並再利用，立意良好，然預計效果會比市售活性碳高出多少？	謝謝委員的建議。商用的活性碳較無法有效的處理地下水中砷污染的問題，主因為活性炭本身對砷的去除機制主要為吸附，對於 As(III) 的去除效率不高。本計畫所開發之活性生物炭是由 MnO ₂ /BC 複合材料組成，其中 MnO ₂ 可促進 As(III) 氧化成 As(V) 的反應，再利用複合材料的官能基來有效吸附 As(V)，從而提升對於總砷的去除效能，預期的效果會顯著優於商用的活性碳。
呈上，初步成本效益為何？	謝謝委員寶貴的意見。本計畫所使用之活性生物炭(稻殼)是農業廢棄物資源化的循環經濟材料。鎂的資源豐富，具價格便宜之優勢。後續擬根據研究成果，在期末報告內加強成本效益的分析與概估，探討應用在實場之可能性。
吸附砷之生物炭，後續如何有效處理？	本研究的研究範疇主要為開發整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序，進行實驗的驗證、建立操作參數與探討未來的應用可行性。對於吸附砷之生物炭，建議可作為生質燃料，可減少體積與燃燒產生熱能，再以廢棄物方式處理。
<p style="text-align: center;">  專案主持人：_____ (簽名及蓋章) </p>	



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	109 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 NO：C1	
計畫名稱	整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
<p>本案採用生物炭改質來製備高吸附容量的材質，可同時解決廢棄物和地下水 As 的污染問題，值得肯定，建議可提出其他可能應用處。</p>		<p>謝謝委員的肯定。本計畫研究成果開發的二氧化錳(MnO₂)/稻殼生物炭(biochar, BC)複合材料組成之活性生物炭(active-biochar)單元，與電容去離子技術進行整合。研究成果成功證實可使出流水水質符合灌溉用水水質標準與飲用水水源水質標準(0.05 mg/L)。另一方面，亦可精準的控制出流水品質達到飲用水水質標準(0.01 mg/L)，本研究成果說明可依據出流水水質需求，以控制、優化水中砷污染問題。</p>	
<p>本案結合活性生物炭和 CDI 應用於地下水整治，惟後者設置成本過高，恐不適合實場應用，應有其他程序的組合建議。</p>		<p>本計畫使用活性生物炭進行成本效益之初步分析，並以實場地下水砷污染的整治為例，僅需單獨使用活性生物炭，可處理含砷地下水體至符合農業灌溉水源標準或飲用水水源標準，每噸水的所需處理成本概估為 2.75 元。另一方面，電容去離子技術是以達到飲用水水質標準為目標，具有較高的應用價值(台灣自來水水價約為 10 元)，可利用電吸附方式分離水中的污染離子(如 As(V)、Mn²⁺、Na⁺及 Cl⁻等)，精準調控出流水之品質。本團隊未來可針對委員意見，研析其他適合實場應用的程序組合。</p>	
<p>報告內容完整充實，學術成果符合規畫目標，可惜未見到產業面成果(如產學合作)的規劃。</p>		<p>本計畫目標在於實驗室規模的關鍵功能開發到實驗室小型模場的技術驗證(TRL 3 至 TRL 4)，並將學術成果發至國內研討會論文及國外 SCI 期刊論文，完成今年度計畫成果績效之結案標準。對於產業面成果的規劃，未來可依據今年度研究成果，尋找可以媒合的業界單位，將技術在實際環境下試驗(TRL 5)，進行實場的驗證示範，以提升產業面價值為目標。</p>	
<p>建議補充實務應用的可行性，和可能遭遇的問題及解決方案。</p>		<p>謝謝委員的建議。本年度計畫成功證實活性生物炭管柱單元與電容去離子裝置對實場地下水砷污染控制之潛力，因此，本團隊將以今年</p>	



	度計畫之執行成果，對未來土水污染的實場實務應用性及及建置相關技術的可行性進行評估，並參考委員建議，針對實務應用之情境或可能遭遇的問題進行更進一步的釐清、驗證。
委員二	
依所提送的期末報告初稿所述，本計畫對執行現況、流程及研究方法的說明具體詳盡。	謝謝委員的肯定。
計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 60 中說明。	謝謝委員的肯定。
計畫執行進度與預定進度查核表相符，並無未執行項目。	謝謝委員的肯定。
依 p. 24 所說明，結案標準與原計畫大致符合。	謝謝委員的肯定。
研究成果的說明與原計畫目的相符，整體研究成果符合原計畫的預期。	謝謝委員的肯定。
根據研究內容所提出之討論與建議合理可行。(5.5.4 節的說明極具參考意義)(圖 5.17 的說明是否可能轉化成具實務可行的簡化示意圖?)。	<p>本團隊後續將圖 5.17 的說明進一步繪製成具實務可行的簡化示意圖，並納入在期末報告定稿本內文中。</p>
研究成果與過程理應有相關研究人員參與(助理或研究生)，如此才能說明對土水領域的人才培育情形。	本計畫於執行期間參與研發人員碩士 1 人、博士 2 人、國立臺灣大學地質科學系之跨領域研究團隊 1 個、以及與越南國家土木大學(National University of Civil Engineering)進行國際跨校合作之跨機構團隊 1 個。因此，本計畫在人才培育成果相當豐碩且多元。
成果研發是否獲得專利、技術轉移等仍待更進一步的說明(期末報告中此部分未見具體說明)。	本研究團隊於今年度專案的成果績效已達計畫執行目標，包含國內研討會論文的發表(中華民國環境工程學會第三十二屆(2020)年會暨各專門學術研討會：土壤與地下水研討會)及國外期刊的投稿(Chemical Engineering Journal)，並將於專案結案後半年內遵照計畫相關規定，完成 SCI 期刊投稿。學術產出將佐附質化資料即細項說明等函送環保署備查及上傳至 SRFS 系統。此外，本團隊可於今年度計畫結案後，進一步依據研發成果進行專利申



	請/技術轉移的評估。具體而言，可向專利事務所進行可專利性評估及先前技術檢索等。
本研究領域與國內土水污染技術研發一致，研究成果對土水技術發展有助益。	謝謝委員的肯定。
委員三	
期末報告內容合理完整，無其他意見。	謝謝委員的肯定。
委員四	
計畫執行工作項目及內容說明具體詳細。	謝謝委員的肯定。
計畫進度達成原定目標。	謝謝委員的肯定。
計畫成果已發表於國內外文章。	本團隊已將計畫成果發表至中華民國環境工程學會第三十二屆(2020)年會暨各專門學術研討會：土壤與地下水研討會(國立中央大學，中華民國 109 年 11 月 27 及 28 日)，並榮獲「環境工程實務技術研討會暨論文競賽」傑出論文獎。另一方面，本計畫將遵照計畫結案相關規定，於專案結案後半年內，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。本團隊已規劃將今年度計畫研究成果發表至國際知名期刊 (Chemical Engineering Journal; IF: 10.652)，增加國際學術影響力。
計畫執行成果，後續可以進一步進行模場試驗驗證。	謝謝委員建議。本團隊於今年度已完成 TRL 4 實驗室小型模場試驗，進行技術的驗證。後續可依計畫研究成果進一步往 TRL 5 實際環境試驗，將技術於真實環境下進行模場試驗驗證，以增加技術於現地應用之機會。
委員五	
研究成果完整，符合計畫需求，然後續專利申請與技轉部分可再補強。	本專案執行績效審核已達署內規範的結案標準，即投稿國內研討會論文(中華民國環境工程學會第三十二屆(2020)年會暨各專門學術研討會：土壤與地下水研討會)及投稿國外期刊論文(Chemical Engineering Journal)。本團隊後續將於專案結案後半年內遵照計畫相關規定，完成至少 1 件 SCI 期刊投稿。並將投稿成功訊息或其他相關佐證資料上傳至 SRFS 系統。另一方面，專利申請與技術轉移部分則可進一步依據今年度研究成果進行評估。
實驗數據請補上標準差或 error bar。p.57 本技術已成功研發，請補充與現有技術之比較。另未來如何提升競爭力以利實場使用？	現有的除砷技術(包括化學氧化法、化學沉澱、電混凝、吸附劑吸附與薄膜法等)的處理效能皆有待進一步加強。然而砷於地下水體中大部分以 As(III)為主要物種，且濃度範圍較低



	<p>(ppb 等級)，故本計畫主要著重於開發新穎的活性生物炭複合材料，可將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)，進而提升總砷的吸附效能。另一方面，電容去離子技術對低濃度含砷水體具有良好的去除效能，並可同時處理砷之外的溶解性離子(如 Mn^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^{+}、SO_4^{2-} 及 Cl^{-} 等)，精準的控制出流水品質符合飲用水水質標準。後續可進一步與現有除砷技術比較優勢，作為未來實場應用的參考。</p>
p.59 成本效益分析中，除原料成本，儀器設備與人事費用等請一併考量。	<p>本計畫的成本效益分析中，因開發的活性生物炭管柱單元位於實場驗證/模廠建置之階段，故儀器設備與人事費用等成本較難估算。因此，本計畫先以原料成本作為初步考量，處理每噸含砷地下水體至符合農業灌溉水源標準或飲用水水源標準所需成本僅需 2.75 元，其成本效益具一定優勢。未來若將技術於真實環境下測試，完成實場驗證，可進一步針對委員建議，於成本效益分析中，將原料成本、儀器設備與人事費用等一併納入考量。</p>
活性生物炭使用後預計當生質能燃燒，其內的砷是否會再次污染？是否有可能回收砷並讓活性生物炭可再次使用？	<p>謝謝委員的建議。本計畫的研究範疇主要為開發整合活性生物炭與電容去離子裝置於地下水砷污染控制之程序，進行實驗的驗證、建立操作參數與探討未來的應用可行性。未來可進一步依循委員意見，針對活性生物炭作生質能燃燒後可能的二次污染、及回收再利用等問題進行評估與探討，相關因應策略亦將一併納入考量。</p>

