




行政院環境保護署

110 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染 地下水

期末報告(定 稿)

主 辦 單 位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立暨南國際大學／土木工程學系
專案主持人： 陳谷汎 特聘教授
專案執行期間： 110 年 03 月 19 日起至
111 年 02 月 28 日止

中 華 民 國 111 年 3 月 印製



專案基本資料表

專案性質		<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		國立暨南國際大學土木工程學系					
機構地址		54561 南投縣埔里鎮大學路1號					
專案主持人		陳 谷 汎		職等/職稱		特 聘 教 授	
協同主持人		蔡 勇 斌		職等/職稱		特 聘 教 授	
專案 名稱	中文	以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水					
	英文	Treatment of arsenic - contaminated groundwater using novel recyclable adsorbents					
	關鍵字	砷、地下水、整合型碳材、化學吸附					
執行期程		自 民 國 1 1 0 年 3 月 1 9 日 起 至 民 國 1 1 1 年 2 月 2 8 日 止					
專案主持人		姓名：陳谷汎		Email：kfchen@ncnu.edu.tw		專線：049-2910960#4983 手機：0931984275	
專兼任人員		姓名：張育禎		Email：yuchen73108@gmail.com		專線：049-2910960#4215 手機：0911679362	
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	286,000		(1-5項相加之50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	622,737		(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	9,445		(1-6項相加之5%為限)		
	6.	行政管理費	91,818		(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)		1,010,000		總金額：1,010,000		
	計畫總金額(1-7項)		1,010,000		總金額：1,010,000		

專案主持人(簽名及蓋章)：

日期：

2021/1/13



行政院環境保護署
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：陳谷汎	
計畫名稱	以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 本計畫使用特定廠商大巨興業公司之產品，應釐清為廠商測試或改良產品，抑或是研究之分野。		感謝委員寶貴意見，本團隊選用螯合型吸附材，合作廠商產品已實際應用於銅、鎳、氮、磷之吸附處理及再生循環與再利用研究，證實此吸附劑對帶負電硝酸鹽與磷酸鹽有去除能力，因此本計畫選擇此吸附材，擬評估其對含砷酸鹽污染地下水之整治成效。依過去實驗室試驗與實場應用成果顯示，DAJU 螯合碳材對磷酸鹽與硝酸鹽處理有效，預期本計畫使用的 DAJU 螯合碳材可應用於砷酸鹽污染地下水整治。本產品對砷酸鹽之去除成效、機制與可行性，將於本計畫中進行詳細評估，由廠商提供材料，實驗室進一步釐清此材料之特性，達成產學互惠合作之目標。	
委員二 可應用性待檢核。		本團隊將以批次試驗，找出最佳吸附實驗因子後，再以管柱試驗，評估吸附效率及所需的吸附停留時間，並桶槽試驗模擬實場應用操作因子，進行砷酸鹽污染去除成效評估。本團隊亦將使用現地受砷污染之地下水進行評估，預計獲致之成果將可應用於未來實場含砷酸鹽污染地下水整治。感謝委員寶貴意見。	



委員三

一、主持人與計畫執行團隊

1. 主持人(協同主持人)與執行團隊的研究及技術研究發展績效良好。

2. 主持人與執行團隊的研究能力及技術發展能力佳，足以勝任本計畫。(本計畫應屬於延續性)

二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義

1. 本專案計畫對國內地下水污染整治工作的發展具有貢獻。

2. 本計畫書撰寫具體(延續性)，對研究方法的說明完整，研究方法與試驗流程具可行性。

3. 本計畫成果的實場應用性與操作方式應說明。(例如: P&T...等等)

4. 主持人與執行團隊曾執行過土污基金會的模場(或研究)研究計畫，之前的專案執行績效佳。但實務應用仍不明確。

1. 感謝委員肯定。

2. 感謝委員肯定。

1. 感謝委員肯定。

2. 感謝委員肯定。

3. 感謝委員寶貴意見。本計畫是 P&T 處理受砷污染地下水整治技術。本團隊將以實驗設計批次試驗，找出最佳吸附實驗因子後，再以管柱試驗，評估吸附效率及所需的吸附停留時間。並以桶槽試驗，模擬實場應用操作因子，進行砷酸鹽污染去除成效評估，預計獲致之成果將可應用於未來實場含砷酸鹽污染地下水與廢水整治。

4. 感謝委員肯定，本計畫團隊將以實驗設計批次試驗，DAJU 螯合型吸附劑再製試驗及應用可行性及經濟效益評估。待相關操作參數評估完畢後，未來將於成果報告中進行相關討論，感謝委員寶貴意見。



<p>5. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境(例如: 濃度, EBCT...等等)與應用的限制條件。(例如: 其他離子的影響...等等)</p> <p>6. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境及該情境下與其他可行整治工法的成本效益比較。</p>	<p>5. 感謝委員寶貴意見, 本團隊將以批次實驗(不同劑量、不同 pH、不同溫度等實驗條件), 探討 DAJU 螯合型吸附劑對砷之吸附能力。本實驗用試驗水將以超純水配製砷酸鹽, 待取得合適操作參數後, 再使用實場含砷酸鹽污染地下水進行評估。因此, 陰離子及其他水質參數影響的部分也將加以考量。</p> <p>6. 遵照辦理。本團隊將依實驗研究成果, 找出最佳操作參數, 未來將於成果報告中進行相關討論, 感謝委員寶貴意見。</p>
<p>委員四 構想書審查意見, 計畫單位回覆還算周全, 並納入計畫書內容及執行考量。</p>	<p>遵照辦理, 感謝委員肯定。</p>
<p>委員五 本計畫研究方法步驟敘述相當詳實, KPI 亦明確可達。</p>	<p>感謝委員肯定。</p>
<p>委員六 希望可以看到不同濃度吸附效率之數據。</p>	<p>遵照辦理, 本團隊目前已知雲林縣兩處農地水井含砷濃度約 600 - 800 ppb, 將此場區砷濃度規劃本試驗設計為 1 ppm 砷濃, 再依實驗環境條件調整試驗參數, 期能達成未來實場應用之最終目標, 感謝委員寶貴建議。</p>



委員七 本專案對未來土壤及地下水污整治工作具貢獻。	感謝委員肯定。
委員八 1. 針對意見提出修正與說明。 2. 未來成果之歸屬待釐清。	1. 遵照辦理，感謝委員寶貴意見。 2. 遵照辦理，感謝委員寶貴意見。
委員九 1. (六)行政管理費編列超過(一)~(五)總和的10%(四捨五入問題，請修正)。 2. 考量預算有限建議p.39(一)人事費用：協同主持人月支酬金統一酌調為10,000元/月。 3. p.45(五)雜項費用：報告書印刷編列上限建議為40本(300元/本)共12,000元、辦公室文具及雜項費用以5,000元為限、碳粉匣以10,000元為上限。	1. 遵照辦理，已將行政管理費用調整為計畫經費編列標準，感謝委員寶貴意見。 2. 遵照辦理，感謝委員寶貴意見。 3. 遵照辦理，感謝委員寶貴意見。



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

110 年度專案成果績效自評表

填表日期：111 年 1 月 13 日

一、專案基本資料

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		
執行機構	國立暨南國際大學土木工程學系	專案主持人	陳谷汎 特聘教授
專案名稱	以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水		
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

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
項目							
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	1	0	0	1	資料彙整撰寫中，預計於結案後半年發表。
		(2)研討會論文	1	0	0	1	資料彙整撰寫中，預計於結案後半年發表。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	1	資料彙整撰寫中，預計於結案後半年發表。
		(2)研討會論文	1	0	0	1	資料彙整撰寫中，預計於結案後半年發表。
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	1	0	1	1	
		(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					



項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
B 人才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	3	3		100%	
		(2)博士	1	1		100%	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
A 智慧 財產權	1.專利 (件數)	已核 准	發明				
			新型/設計				
			合計				
		申 請 中	發明				
			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	6.促成合作 研究	件數					
		金額(仟元)					



目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
項目							
合作	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

目標達成程度			申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
項目		次數					
		收入(仟元)					
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 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

學術面 (如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)
可發表於國內外期刊及研討會(SCI 論文期刊 1 篇、國際研討會論文 1 篇與國內研討會論文 1 篇)，提升臺灣在地下水重金屬污染整治方面之國際能見度。本計畫於執行過程中，共計有 1 位博士、2 位碩士班與 1 位大專生人員共同參與執行。
產業面 (如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)
略
政策面 (如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染址管理等政策及法規研訂之參考)
預期開發之新技術可有效處理地下水及廢水中管制之重金屬項目，解決環境污染衍生之各項社會成本，未來亦預期可有效的回收非管制性金屬，並達到足夠循環經濟的效益。



中文摘要

本研究以氧化鐵/氧化鋁結合於螯合型碳材表面，評估 5 種含鐵/鋁複合材在處理含砷地下水之效能。實驗結果顯示，3 號材料對砷之去除效果最佳，2 號及 5 號材料亦可移除水中之砷，當吸附材料劑量提高時，對三價砷的去除效率也越高。吸附材對砷之去除符合擬二階反應動力學模式，顯示吸附材對砷之去除機制為化學吸附。等溫吸附實驗結果顯示，Langmuir model 對吸附材去除砷具有良好的模擬結果，屬單層吸附作用。各材料在 15-35 °C 溫度範圍內，對砷之去除效率雖有不同，但差異皆於 5-10% 範圍內，顯示本研究所選用之材料適合於一般環境溫度下應用。桶槽實驗結果顯示，3 號及 5 號吸附材料對富砷地下水具有良好之處理效果，最大砷去除率分別為 93 及 99%。本計畫藉由實驗室批次實驗及桶槽實驗證實，所選用之吸附劑對富砷地下水有良好之處理效果，未來可應用於現場富砷地下水之處理。

關鍵字: 砷、地下水、螯合型碳材、化學吸附



Abstract

In this study, arsenic-contaminated groundwater was treated using 5 types of chelated carbon modified by iron and aluminum oxides. The results showed that No. 3 material had the best performance for arsenic removal. No. 2 and No. 5 materials also had the ability to treat arsenic. Arsenic removal increased with increasing dosage of adsorbent. The adsorption kinetics and isotherms revealed the better fits of reactions to Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetic model, indicating the inclination towards monolayer adsorption and chemisorption of arsenic on the adsorbents. Arsenic removal by the adsorbents had a difference ranging from 5 to 10% within 15 to 35°C, which indicates that the selected materials can be applied under ambient temperature. The removal of arsenic by No. 3 and No. 5 materials in the tank test using real groundwater samples reached 93 and 99%, respectively, demonstrating a good performance of the adsorbents for the treatment of arsenic-contaminated groundwater. The adsorbents used in this study can be applied to remediate arsenic-contaminated groundwater in the future.

Keywords: Arsenic, groundwater, chelated carbon, chemisorption



目次

目次.....	I
圖次.....	III
表次.....	VI
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻探討.....	5
2.1 地下水污染與整治.....	5
2.2 砷污染來源.....	6
2.3 砷污染特性.....	7
2.4 砷對人體的危害.....	8
2.5 砷污染地下水整治技術.....	10
2.6 螯合碳材特性與應用.....	11
2.7 吸附理論.....	13
2.7.1 動力吸附.....	13
2.7.2 等溫吸附.....	14
2.7.3 吸附模式.....	15
2.8 影響吸附之因素.....	16
第三章 研究方法與過程.....	17
3.1 研究流程.....	17
3.2 實驗材料.....	18
3.2.1 吸附劑.....	18
3.2.2 人工配製砷溶液.....	19
3.3 吸附劑材料之特性分析.....	19
3.3.1 比表面積與孔洞特性分析(SPECIFIC SURFACE AREA AND POROSIMETRY ANALYZER).....	19
3.3.2 表面官能基分析(FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY).....	20
3.4 試驗地下水來源與基本特性.....	22
3.5 吸附試驗.....	22
3.5.1 不同吸附劑劑量之吸附實驗.....	22
3.5.2 不同砷溶液濃度之吸附實驗.....	24



3.5.3 不同 PH 下吸附材料對砷之吸附量	25
3.5.4 不同溫度下吸附劑吸附砷之吸附量	26
3.6 實驗分析方法	28
3.6.1 氧化還原電位分析	28
3.6.2 酸鹼值分析	28
3.6.3 導電度分析	28
3.7 重金屬分析	28
3.8 本計畫工作執行進度	31
第四章 結果與討論	33
4.1 吸附劑材料之特性分析	33
4.1.1 BET 比表面積測試	33
4.1.2 傅立葉轉換紅外線光譜分析(FTIR)	36
4.2 批次實驗結果	37
4.2.1 不同劑量下對砷之去除效率	37
4.2.2 不同砷濃度對吸附之影響	39
4.2.3 溶液 PH 值對砷吸附之影響	41
4.2.4 不同溫度對吸附之影響	43
4.3 吸附動力	45
4.3.1 吸附劑動力吸附模式	45
4.3.2 不同溫度動力吸附模式	53
4.4 等溫吸附	58
4.5 吸附動力模式預測結果	65
4.6 桶槽試驗結果	68
4.7 經濟效益評估	69
4.8 結論與建議	70
4.9 後續工作時程	71
參考文獻	73



圖次

圖 1.1 氧化鐵型複合材應用於水體中砷的吸附機制圖(Singh et al.,2020)	2
圖 2.1 砷在不同的 pH 值與氧化還原電位(Eh)下的物種變化 (Smedley et al.,2002)8	
圖 2.2 DAJU 金屬絡合高分子技術	12
圖 2.3 等溫吸附曲線六種型態(潘易霜，2006；廖宜塘，2020).....	15
圖 3.1 本研究架構圖.....	17
圖 3.2 吸附材料(a) 1 號材料；(b) 2 號材料；(c) 3 號材料；(d) 4 號材料；(e) 5 號材料.....	19
圖 3.3 試驗地下水地理位置	22
圖 3.4 不同溫度下對砷去除試驗示意圖(a) 15°C ；(b) 30°C	26
圖 3.5 砷濃度檢量線.....	29
圖 3.6 感應耦合電漿發射原子光譜儀(ICP-OES).....	29
圖 4.1 氮氣等溫吸附曲線	34
圖 4.2 吸附劑材料之孔洞大小分佈曲線	34
圖 4.3 FTIR 分析圖譜.....	36
圖 4.4 不同螯合型碳材劑量對砷去除效率	38
圖 4.5 不同螯合型碳材劑量對砷去除效率	38
圖 4.6 不同砷濃度對吸附之影響	39
圖 4.7 不同溶液濃度之吸附曲線圖	40
圖 4.8 不同酸鹼值下對吸附之影響 (實驗條件:砷濃度 1 mg/L ；pH 3、5、7 與 9 ；2、3 與 5 號材料劑量為 10 g/L).....	41
圖 4.9 不同 pH 下吸附材料對砷之吸附量.....	42
圖 4.10 砷物種變化圖(a)亞砷酸鹽；(b)砷酸鹽	42
圖 4.11 不同溫度下對吸附之影響.....	43
圖 4.12 不同溫度下吸附材料吸附砷之吸附量(a) 2 號材料；(b) 3 號材料；(c) 5 號材料.....	45
圖 4.13 1 號材料對砷液相吸附擬模擬結果擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式.....	47



圖 4.14 2 號材料對砷液相吸附擬模擬結果擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式.....	48
圖 4.15 3 號材料對砷液相吸附擬模擬結果擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式.....	49
圖 4.16 4 號材料對砷液相吸附擬模擬結果(A)擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式.....	50
圖 4.17 5 號材料對砷液相吸附擬模擬結果(A)擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式.....	51
圖 4.18 2 號吸附劑材料於不同溫度下對砷液相吸附擬模擬結果(A)擬一階吸附動力模式(B) 擬二階吸附動力模式	54
圖 4.19 3 號吸附劑材料於不同溫度下對砷液相吸附擬模擬結果(A). 擬一階吸附動力模式(B) 擬二階吸附動力模式	55
圖 4.20 3 號吸附劑材料於不同溫度下對砷液相吸附擬模擬結果(A). 擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式	56
圖 4.21 1 號材料吸附 As(III)吸附方程式結果(A)Langmuir ; (B)Freundlich(克數 10 g/L ; T =25 °C).....	59
圖 4.22 2 號材料吸附 As(III)吸附方程式結果(A)Langmuir ; (B)Freundlich(克數 10 g/L ; T =25 °C).....	60
圖 4.23 3 號材料吸附 As(III)吸附方程式結果(A)Langmuir ; (B)Freundlich(克數 10 g/L ; T =25 °C).....	61
圖 4.24 4 號材料吸附 As(III)吸附方程式結果(A) Langmuir ; (B)Freundlich(克數 10 g/L ; T =25 °C).....	62
圖 4.25 5 號材料吸附 As(III)吸附方程式結果(A) Langmuir ; (B)Freundlich(克數 10 g/L ; T =25 °C).....	63
圖 4.26 等溫吸附模式模擬(A) 1 號材料 ; (B) 2 號材料	66
圖 4.27 等溫吸附模式模擬(4 號材料).....	67
圖 4.28 等溫吸附模式模擬(5 號材料).....	67
圖 4.29 單槽式過濾器系統	68
圖 4.30 不同螯合型碳材劑量對實廠廢水中砷去除效率	69





表次

表 2.1 常見重金屬之污染來源.....	6
表 2.2 砷對人體的健康危害.....	10
表 2.3 物理吸附與化學吸附特性.....	13
表 3.1 不同波長下官能基分佈.....	21
表 3.3 不同劑量之對砷之去除試驗組別	23
表 3.5 不同 PH 下對砷之去除試驗組別	25
表 3.6 不同環境溫度下對砷去除實驗組別	27
表 3.7 ICP 分析操作條件.....	30
表 3.8 本計畫各項執行進度甘梯圖.....	31
表 3.9 實際預定進度及查核點說明.....	32
表 4.1 吸附材料比表面積測試結果.....	35
表 4.2 不同劑量之吸附材料對砷之去除率	52
表 4.3 不同劑量之吸附材料對砷吸附動力參數	53
表 4.4 吸附劑材料於不同溫度下對砷吸附動力參數	57
表 4.5 吸附劑材料吸附 As(III)之 LANGMUIR ISOTHERM 參數(實驗溫度 25°C). 64	
表 4.6 吸附劑材料吸附 As(III)之 FREUNDLICH ISOTHERM 參數(實驗溫度 25°C)	64
表 4.7 不同方法處理地下水之經濟效益比較.....	69
表 4.8 後續工作時程.....	71



第一章 前言

1.1 研究緣起

臺灣地下水使用量約佔水資源三分之一，許多地區的飲用水主要來自地下(如彰化、雲林、屏東與宜蘭等)。隨著工商業蓬勃發展，工業在製程產生的廢棄物、廢水與空氣污染問題，重工業的任意排放，導致河川水質的重金屬污染，不但造成環境的污染，還會因食物鏈的方式，對人體造成危害。而砷在地下水中常見的有毒成份，若長期飲用含有砷的水，會導致人體產生病變(如導致烏腳病、皮膚癌、腎臟癌、大腸癌等嚴重疾病)(王聖璋，2007；羅煌木，2011)。砷的危害性可分為急毒性、慢毒性以及致癌性，毒性又可以有機砷與無機砷分別，無機砷之毒性大於有機砷，無機砷還可分為不帶價砷(As)、三價砷(As_2O_3)及五價砷($NaAsO_3$)等三種形式。世界衛生組織(World Health Organization, WHO)於1993年建議飲用水中砷濃度應低於 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ ，而為保護承受水體，我國放流水標準中規定砷之排放限值為 0.5 mg/L (Das et al., 2014)。

傳統重金屬廢液處理方法更化學混凝、離子交換、薄膜過濾、蒸發、生物處理等，而以吸附相關之研究以粒狀活性碳(granular activated carbon, GAC)、粉狀活性碳(powdered activated carbon, PAC)、活性碳布(Brasquet et al., 2002)、奈米碳管(carbon nanotube, CNTs)與奈米零價鐵(nanoscale zero-valent iron, nZVI)等進行處理，對重金屬離子之吸附具相當成效(Rao et al., 2007; Stafiej and Pyrzynska, 2007；許藝騰，2011)。

吸附法是一種吸附劑捕捉污染物之程序，常用於處理民生用水、工業廢水、生活中之廢污水及地下水。目前最被多方面使用的材料為活性碳(activated carbon, AC)，活性碳用於處理水中污染物具有多種優點，如(1)所占的空間量小；(2)與其他技術之相容性高；(3)可再生循環再利用；(4)為多項數據證實之可信賴技術。在金屬廢水處理方法中，吸附法具有操作簡單、吸附條件溫和、幾乎不產生任何附加的能源和動力消耗、不引入二次污染和吸附劑洗滌後可重複使用等優點，是一種既節約能源，又符合環保理念的綠色循環經濟的方法。奈米鐵之特性(1)具有磁性；(2)容易聚集；(3)無毒性；(4)高飽和磁化強度和高磁導率；及(5)有Fe、 Fe_2O_3 以及 Fe_3O_4 三種基本型態。奈米級零價鐵金屬進行污染整治的優點包括：(1)具有高的表面積，表面積的增加可顯著提高反應的活性。(2)減少毒性副產物之生成，利用奈米零價金屬可顯著降低還原脫氯反應過程中毒性中間產物之生成；及(3)具有操作的機動與便利性。由於奈米顆粒粒徑極小，除可藉由地下水井直接注入受污染之地下水中，亦可直接可注入高濃度之污染源區域(source area)進行整治(賴宜欣，2007)。



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

本研究所使用的DAJU螯合碳材，為利用含胺基高分子材料加工成型的，而醯胺肟(amidoxime)由胺基和肟基組成，其中肟基($-\text{RC}=\text{NOH}$)是含有弱鹼性的氮原子和中等酸性的羥基的兩性複合基團。因此，理論上含偕胺肟官能團的吸附劑對重金屬具有優越的吸附性能，可應用於金屬離子的濃縮與分離，偕胺肟基能夠和許多金屬離子如銅、鉛、鈷、鎳離子形成穩定的配合物，因此，本研究先將鐵氧化物/鋁氧化物螯合在DAJU螯合碳材表面，利用鐵氧化物接觸水分子時，其表面即發生羥化反應(Hydroxylation)，接著與水分子藉氫鍵形成單一水分子膜，屆時，鐵氧化物表面會產生一層氫氧根，氧化鐵表面會隨著pH值變化而生成 FeOH^{2+} 、 FeOH 、 FeO^- ，pH值越低，形成帶正電吸附基 FeOH^{2+} 之潛在效應越大，當pH值越高，形成帶負電吸附基 FeO^- 之潛在效應越大。由於地下水體中砷常以陰離子團形式出現，故可利用此材料表面帶正電吸附基與水體中的砷進行吸附作用。並調整脫附液的pH值來進行砷配位物解離，重新釋放於脫附液中，實現對砷的回收利用。圖1.1為氧化鐵型複合材應用於水體中砷的吸附機制圖。

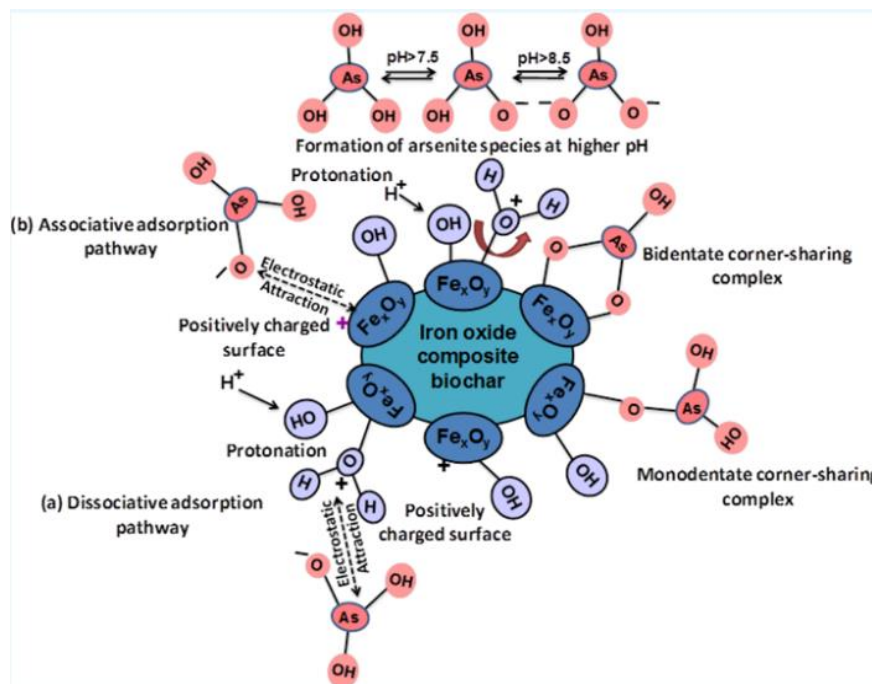


圖 1.1 氧化鐵型複合材應用於水體中砷的吸附機制圖(Singh et al.,2020)

本研究將應用一種高效、低成本的具螯合型碳材，藉由可循環再生的技術，將水體中金屬回收，可應用於各種水體中重金屬物質，包括砷，鉍，鈷，銅，鉛，鎳等。除可用於工業廢水整治外，亦可將吸附的金屬選擇性脫附出，達到回收特定金屬之目的。



1.2 研究目的

本研究將擬以氧化鐵/氧化鋁結合於螯合型碳材表面，建立一種複合材料來處理含砷水體，並評估此含鐵/鋁複合材在處理含砷地下水之效能。本研究目的如下：

1. 評估氧化鐵/氧化鋁結合於螯合型吸附劑處理含砷地下水之效率；
2. 探討 DAJU 螯合型吸附劑對砷金屬之動力吸附、恆溫吸附模式，並求取其吸附反應速率常數；
3. 評估在不同環境條件下(不同劑量、不同 pH、不同溫度)，DAJU 螯合型吸附劑與商業用活性炭對含砷地下水之處理能力；及
4. 以桶槽試驗取得現場最佳操作參數。





第二章 文獻探討

2.1 地下水污染與整治

土壤及地下水受到各類型污染之案例層出不窮，嚴重者甚至造成受污染場址附近居民的健康危害，使得土壤及地下水之保護及其污染的整治倍受重視。地下水中之主要污染物包括油品、重金屬以及含氯有機化合物，其中，油污染之主要來源多為地下儲油槽(underground storage tanks)漏油、油管破裂、及地面油品意外洩漏等。而重金屬及有機溶劑之污染多肇因於工業廢水被隨意排放及工業廢棄物被隨意棄置，因而造成地下水之污染。在美國有 25%之用水(包括飲用水，農業用水，工業用水等)來自地下水，50%之飲用水來自地下水。在台灣也有 25%至 30%之用水來自地下水。根據環保署資料顯示，目前台灣因公告而受列管之土壤或地下水控制場址及整治場址達 800 餘處(環保署, 2009)，是故對土壤及地下水資源的保護與土壤/地下水污染之整治已到了刻不容緩的地步。

重金屬污染(heavy metals pollution)為目前常見的土壤及地下水污染物之一，係指由重金屬或其他化合物造成的環境污染，在土壤及地下水中最常見之金屬包含有銅(Cu)、鎘(Cd)、鉻(Cr)、汞(Hg)、鉛(Pb)、鎳(Ni)、鋅(Zn)、銀(Ag)、鋇(Ba)、銻(Sb)、鐵(Fe)、錳(Mn)等。砷(As)與硒(Se)等雖不是金屬元素，但因其物理化學特性與重金屬相似，因此常與重金屬共同討論。自然的土壤中含有各式各樣的元素、礦物質與重金屬，其中，重金屬主要存在於土壤中的母質及粘土礦物之中，然而，除了較特殊成分的母岩外，其餘自然界中的土壤重金屬含量並不高。重金屬會與土壤中各種鹽類分子形成金屬沉澱物，於土壤表面被吸附，或溶解於土壤溶液中形成可移動、具活性之分子而被微生物或動植物吸收，進而累積於生物體內(Guo, Zhou, & Ma, 2006)。自然界中既有之重金屬外，人類頻繁的活動也造就重金屬經由不同途徑，不斷進入土壤環境中。其途徑包括：(1)農業肥料及農藥的施用，(2)都市及工業廢水的不當排放，(3)交通工具及工業廢氣的排放，(4)礦場的開發及冶鍊，(5)各種廢棄物的不當掩埋棄置，(6)污泥、家畜糞便的再利用等(Huang et al., 2015; Järup, 2003; Wu et al., 2015)。重金屬的污染與其他有機化合物的污染不同，許多有機物可以藉自然界本身之物理、化學或生物作用來達成削減、淨化或降低其危害之效果。而重金屬因具有富集性，故很難於環境中降解。重金屬污染因工業與農業活動引起，亦造成土壤中微生物抑制，損害土壤生態系統並可能導致嚴重的土地退化問題(Mao et al. 2015; Wang et al. 2015)。土壤中重金屬可能藉由食物鏈途徑進入，並產生對人體健康有害的影響(Roy & McDonald, 2015)。土壤是地球系統中重要的生物，水文與地球化學系統的調節，亦可作為商品與服務人類的來源(Robinson et al. 2013)。

重金屬可透過飲食、呼吸或是直接接觸的路徑進入人體，但其與其他可在肝



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

臟分解代謝而排出之毒素不同。重金屬極易積存在大腦、腎臟等器官，逐漸損壞身體的正常功能。重金屬進入人體後，大部分會與我們體內的蛋白質、核酸結合。當重金屬與蛋白質結合時，會影響蛋白質在生物體內分泌酵素的作用，導致酵素的活性消失或減弱。此外，當重金屬和核酸結合時，會導致核酸的結構發生變化，使基因突變、影響細胞遺傳，產生畸胎或癌症((Devi & Saroha, 2014; Huang et al., 2015; Maanan et al., 2015; Wuana & Okieimen, 2011；經濟部工業局，2006)。然而，不同產業中，經由不同製程及後續產品的處理程序，所產生廢水中包含的重金屬種類與性質差異甚大，所導致的環境及生物的危害的程度與範圍並不相同。常見重金屬之污染來源如表 2.1。

表 2.1 常見重金屬之污染來源

重金屬	污染來源
砷	肥料工廠、農藥製造業、農業活動、玻璃業
鎘	電鍍業、染整業、化工廠、冶煉業、肥料工廠
鉻	電鍍業、染整業、皮革業、冶煉業
銅	電鍍業、冶煉業、農藥製造業
汞	化工廠、農藥製造業、電池製造業
鎳	電鍍業、染整業、冶煉業
鉛	電鍍業、染整業、化工廠、冶煉業、電池製造業
鋅	電鍍業、化工廠、冶煉業、肥料工廠、農藥製造業、電池製造業

資料來源：(Vareda, Valente, & Durães, 2019)

地下水中最常見八大重金屬(包含砷、鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛與鋅)，其中以砷污染最嚴重，因具有致癌性與毒性，很容易造成人體危害及環境之衝擊。因此，本研究以螯合型吸附材對地下水砷去除研究。

2.2 砷污染來源

環境中砷污染來源分別為自然界、工業界與農業界等，其以自然界為最主要污染來源。砷在地殼中組成的92種元素中，其含量佔第20位，約1.5~3 ppm左右，砷與氧、氯和硫形成無機砷化合物(Shaji et al., 2021；)。在動物與植物體內的砷和碳與氫形成有機砷化合物。砷及其化合物屬要來自礦冶、工業之木材處理、防腐劑、殺蟲劑、農藥、化學製品、顏(染)料、船底處理劑、玻璃器皿、陶瓷、製革或廢棄物釋出等。在水中，一般以砷化合物型態存在，如砷酸鹽(AsO_4^{3-} 或 AsO_3^{3-})



或硫化砷形式存在(劉氏，1995；黃任偉，2002)。

2.3 砷污染特性

砷(Arsenic，簡稱As)原子量為74.9、原子序為33、比重介在4.7 ~ 5.7、熔點850°C，在元素週期表中屬於VA族，為兩性元素，其化學性質介在金屬與非金屬元素之間。砷在天然水環境中，不同氧化還原狀態下，砷有四種穩定的價位狀態(+5、+3、0、-3)，然而天然水體中，常見價數多為+III與+V價，大部分以砷酸鹽(Arsenate)、亞砷酸鹽(Arsenite)、單甲基砷酸鹽(Monoethylarsonic acid, MMA)與雙甲基砷酸鹽(Dimethylarsonic acid, DMA)四種型態為(Chen et al.,1994；黃任偉，2002；Mohan and Pittman,2007)。在毒性方面，各種砷離子結構以LD50(mg As/Kg)進行分析，其毒性順序排列為：MMAIII < Arsenite < Arsenate < < DMAV < < MMAV (Hughes, M.F, 2002)，由此可以知三價砷之毒性大於五價砷，無機砷之毒性高於有機砷(有機三價砷除外)，而砷化氫氣體之毒性最強。三價鐵(As^{3+})與五價砷在水中的帶電性差異如圖2.1，由此圖可觀察出，當低pH值(< 6.9)與趨於氧化之環境條件下，五價砷是以 H_2AsO_4^- 型態占優勢，相反之在高pH值(6.9 – 11.5)是以 HAsO_4^{2-} 為主，其 H_2AsO_4^0 與 AsO_4^{3-} 存在於極端的酸性或鹼性條件下(Brookins, 1988; Yan et al., 2000；Smedley et al.,2002候嘉洪，2018)。三價砷在pH < 9.2及趨於還原的條件下，則是以不帶電荷的 H_3AsO_3^0 為主要型態，而pH > 9.2時則是以 H_2AsO_3^- 為主。Xue (2017)研究指出三價砷於水中具有可溶性、移動性與毒性皆比五價身高，現今地下水整治技術處理含砷地下水，三價砷之去除率比五價砷難去除。

Edwards(1994)報告中指出，美國天然水中砷主要以無機砷型態存在，有機砷濃度則很少超過1g/L，Kondo等人(1999)在日本福岡地區所調查的67口水井中，在含砷水井中的砷物種主要以無機砷型態存在，因此無機砷為水中砷處理重點，而水中砷處理一般採混凝處理，故在混凝的選擇及操作條件控制為去除效率的關鍵。



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

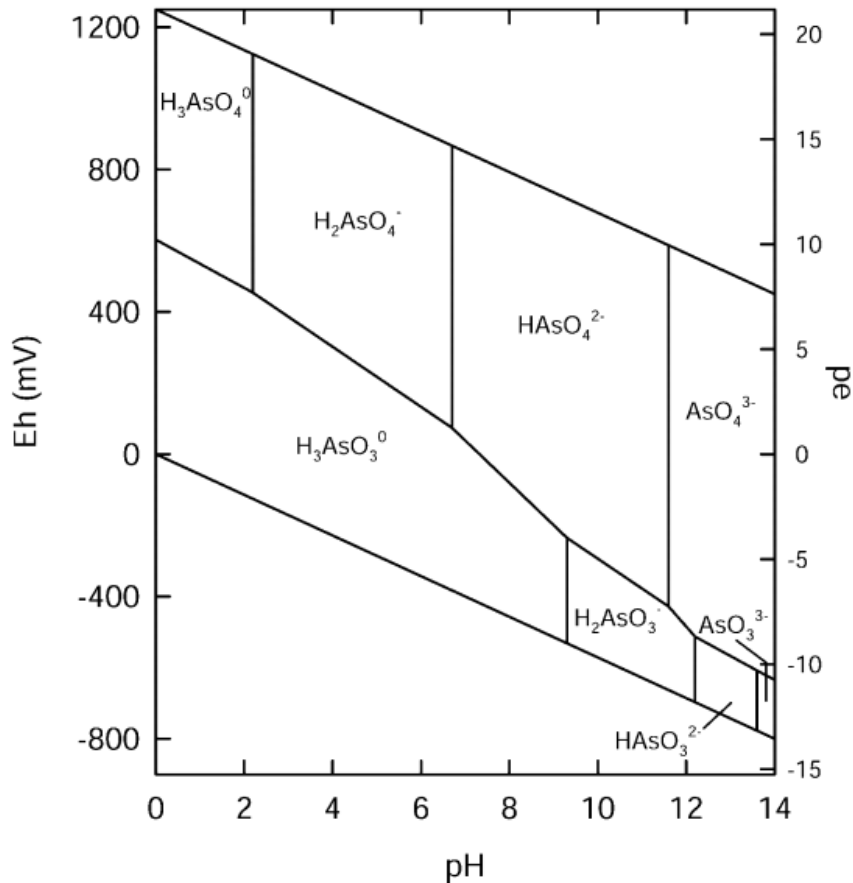


圖 2.1 砷在不同的 pH 值與氧化還原電位(Eh)下的物種變化
(Smedley et al.,2002)

2.4 砷對人體的危害

砷是一種慢性毒性物質，當其過量存在於地下水中時，不僅造成地下水無法飲用，也會對環境生態造成不良的影響。砷可藉由吸入、食入及經由皮膚吸收進入人體累積。過量的砷化合物若無法經由新陳代謝排出體外而在生物體體內累積時，將會對生物體造成危害。國際癌症研究機構 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 於1987 年已將砷及無機砷列入確定人類致癌物(Group 1)，砷化合物可能會對於人體具有長期之危害如烏腳病、肝病變、至癌性(肝、皮膚、肺、膀胱)、周邊與中樞神經受損、心臟病、糖尿病與高血壓等。砷主要受土壤性質而影響其有效性，進而影響植物對砷的吸收。在砂質地且有機質含量較低的土壤中，植物對土壤中砷含量的反應較為敏感。目前對於食用作物農地砷的管制標準 60 mg/kg 屬於安全範圍，牧草、蔬菜或是穀類作物內吸收累積的砷濃度會在 1 mg/kg 以下，並不會對人體造成健康之危害(陳氏，2003)。

台灣發生過的砷污染事件中，最著名的應該就屬1950年代的烏腳病事件了！當時烏腳病盛行於台灣西南沿海，特別是台南北門、學甲及嘉義布袋、義竹等鄉



第二章 文獻探討

鎮，流行病學研究發現，烏腳病的發生原因可能是因當地所飲用的深井水中含砷過量而引起慢性砷中毒。受到污染的地下水透過滲透進入土壤，或是因灌溉而被植物所吸收，進而累積於穀物中，因此以稻米為主要飲食型態的台灣民眾，可能會經由食物鏈而直接攝取進入人體，少量為經由空氣吸入。

世界衛生組織(World Health Organization,WHO)訂定飲用水中砷濃度的標準，美國、台灣、日本與歐盟砷管制濃度皆為 10 $\mu\text{g/L}$ (Ahmad and Bhattacharya, 2019;Kozisek, 2017; Saint-Jacques et al., 2018; Schmidt, 2014)，只有加拿大砷管制標準較寬鬆為 25 $\mu\text{g/L}$ 。若長期暴露在高砷濃度環境下，對人體各組職產生健康危害如表 2.2。



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

表 2.2 砷對人體的健康危害

影響器官	症狀
腸胃道、肝臟、腎臟	胃穿孔、出血性腸胃炎、帶血腹瀉、非肝硬化引起的門脈高血壓、急性腎小管壞死、腎絲球壞死導致蛋白尿等
心血管系統	心肌病變、非典型多發性心電頻脈、烏腳病、血管纖維化、心肌肥大等
神經系統	周邊神經軸的傷害、肌肉無力、癱瘓、心智發育遲緩、癲癇等
皮膚系統	皮膚癌、皮膚色素沉澱、過度角質化
呼吸系統	呼吸道的黏膜發且潰甚至鼻穿孔、肺癌
血液系統	骨髓造血功能被抑制、血球數目下降
生殖系統	造成流產或胎兒畸形

資料來源: (World Health Organization, 2011)

2.5 砷污染地下水整治技術

砷的去除方法可分為四種：吸附、離子交換、沉澱和膜分離。而在去除As (III) 的情況下通常也會進行預氧化處理。吸附是一種合適的砷去除技術，此技術具有高效的處理效果且合乎經濟可行性，不需要添加化學物質，並且在缺乏熟練技術人員和電力供應不穩定的情況下亦能進行有效去除砷(Kumar et al., 2019)。離子交換是一種物理化學的處理方法，用於去除砷或污染物。可以將靜電保留在固相表面上的離子與類似電荷的離子於溶液中進行離子交換(Katsoyiannis & Zouboulis, 2006)。這種有效的方法主要用於降低水的硬度並從污染的水或廢水中提取污染物，例如砷酸根，亞硝酸根，硝酸根和鉻酸根陰離子(Al-Jubouri & Holmes, 2020)。化學沉澱法是一種使用諸如鐵鹽，硫化物，鎂鹽和鈣鹽之類的試劑去除砷等重金屬的技術。該試劑通過將溶解的砷轉化為低溶解度的化合物來幫助去除砷廢水，也可用於穩定固體廢物。去除砷的共沉澱/吸附過程涉及添加凝結劑，通常是氯化鐵或硫酸鋁。這些凝結劑水解形成氫氧化物沉澱，這些沉澱物絮凝成團聚體，然後沉降，從而吸收砷酸鹽(Sullivan, Tyrer, Cheeseman, & Graham, 2010)。膜技術被廣泛認為是最有效的技術之一，它具有減少地下水中96%砷污染的潛力(Alka et al., 2021)。它可將砷從受污染的水中溶解而不積累，並防止微生物穿過膜。從污染水中選擇性去除砷的最有前途的技術是奈米過濾和逆滲透，奈米



過濾和逆滲透的驅動力是通過壓入進料側以使水通過親水膜滲透而去除的，從而去除所需的污染物(如砷)。而以吸附相關之研究以粒狀活性碳(granular activated carbon, GAC)、粉狀活性碳(powdered activated carbon, PAC)、活性碳布(Brasquet et al., 2002)、奈米碳管(carbon nanotube, CNTs)與奈米零價鐵(nanoscale zero-valent iron, nZVI)等進行處理，對重金屬離子之吸附具相當成效(Rao et al., 2007; Stafiej and Pyrzynska, 2007；許藝騰，2011)。吸附法是一種吸附劑捕捉污染物之程序，常用於處理民生用水、工業廢水、生活中之廢污水及地下水。目前最被多方面使用的材料為活性碳(activated carbon, AC)，活性碳用於處理水中污染物具有多種優點，如(1)所占的空間量小；(2)與其他技術之相容性高；(3)可再生循環再利用；(4)為多項數據證實之可信賴技術。在金屬廢水處理方法中，吸附法具有操作簡單、吸附條件溫和、幾乎不產生任何附加的能源和動力消耗、不引入二次污染和吸附劑洗滌後可重複使用等優點，是一種既節約能源，又符合環保理念的綠色循環經濟的方法。

2.6 螯合碳材特性與應用

本研究所使用的大巨興業股份有限公司¹(DAJUTEK)螯合碳材，為利用含胺基高分子材料加工成型的，而醯胺肟(amidoxime)由胺基和肟基組成，其中肟基($-RC=NOH$)是含有弱鹼性的氮原子和中等酸性的羥基的兩性複合基團(如圖1)。因此，理論上含偕胺肟官能團的吸附劑對重金屬具有優越的吸附性能，可應用於金屬離子的濃縮與分離，偕胺肟基能夠和許多金屬離子如銅、鉛、鈷、鎳離子形成穩定的配合物，因此，本研究先將鐵氧化物/鋁氧化物螯合在DAJU螯合碳材表面，利用鐵氧化物接觸水分子時，其表面即發生羥化反應(Hydroxylation)，接著與水分子藉氫鍵形成單一水分子膜，屆時，鐵氧化物表面會產生一層氫氧根，氧化鐵表面會隨著pH值變化而生成 $FeOH^{2+}$ 、 $FeOH$ 、 FeO^- ，pH值越低，形成帶正電吸附基 $FeOH^{2+}$ 之潛在效應越大，當pH值越高，形成帶負電吸附基 FeO^- 之潛在效應越大。由於地下水體中砷常以陰離子團形式出現，故可利用此材料表面帶正電吸附基與水體中的砷進行吸附作用。並調整脫附液的pH值來進行砷配位物解離，重新釋放於脫附液中，實現對砷的回收利用。圖2.2為氧化鐵型複合材應用於水體中砷的吸附機制圖。



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

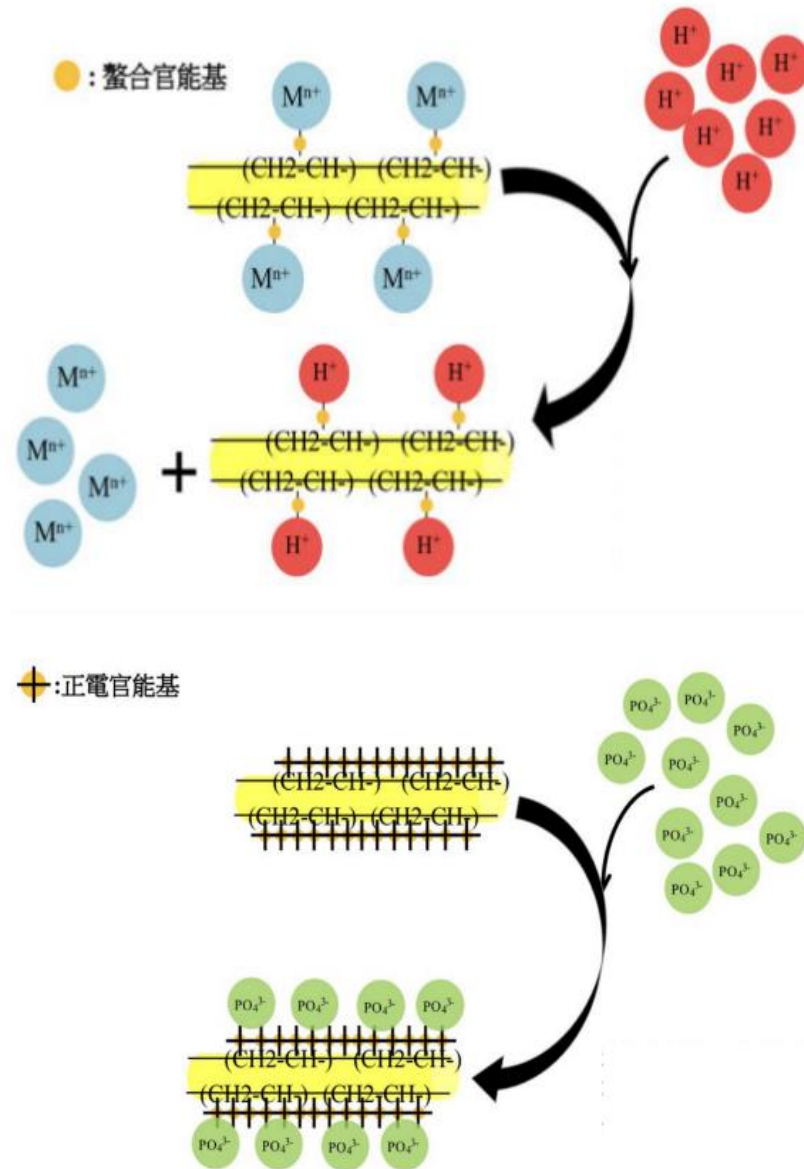


圖 2.2 DAJU 金屬絡合高分子技術



2.7 吸附理論

吸附是一種複雜的介面化學現象，依照其作用模式，可分為物理吸附及化學吸附兩類。若以靜電吸引、排斥力、凡德瓦力、氫鍵等進行吸附，通稱之物理吸附；若吸附劑與吸附質之間產生化學鍵，彼此作用力較強，稱為化學吸附。表2.3為物理吸附與化學吸附特性。

表 2.3 物理吸附與化學吸附特性

吸附模式 吸附特性	物理吸附	化學吸附
吸附質與吸附劑 作用情況	1.無電子轉移 2.吸附劑表面無結構變化 3.作用力為凡德瓦力(弱)4. 屬長距離作用	1.有電子轉移 2.形成化學鍵結 3.特定位置距吸附能力 4.屬短距離作用
吸附熱	低於 10Kcal mole ⁻¹	高於 40 Kcal mole ⁻¹
吸附速率	吸附速率快	吸附速率慢
專一性	無專一性	專一性
吸附可逆性	可逆性	不可逆性
吸附層	多層吸附	單層吸附
吸附溫度	適用於低溫	適用於高溫
吸附活化能	不需要	需要

資料來源:(楊英傑，1992；袁中新，1986；廖宜塘，2020)

2.7.1 動力吸附

為了瞭解吸附系統的機制，必須從兩個重要物化觀點評估，第一由平衡吸附觀點，第二則為動力吸附得觀點來探討。在許多研究中用來探討設計動力方程式種類相當多樣，其各有所代表的機制。研究中利用擬一階動力方程式(pseudo-first order kinetic model)及擬二階動力方程式(pseudo-second order kinetic model)模擬動力吸附，其敘述如下：

一階動力方程式又稱為Lagergren rate equation，通常用於固/液系統的吸附反應。多年已被應用於液相溶質的吸附系統，其質量平衡式如式(2.1)：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

方程式中 k_1 為一階吸附速率常數(1/min)， q_e 為擬平衡吸附量(mg/g)，積分去邊界條件($t=0 \sim t$ 且 $q_t = q_e$)，因此可表示為式(2.2)所示：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (2.2)$$



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

若 $\log(q_e - q_t)$ 對 t 做圖，可獲得斜率 k_1 值，然而在大部分文獻上，此方程式無法準確地擬合，原因為通常 q_e 是未知數，因此得此數值須以試誤法求出。通常利用二階方程式為描述固相吸附能力，如為二階吸附機制，則其化學吸附動力速率方程式為如式(2.3)所示：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

k_2 為二階吸附速率常數(1/min)，由邊界條件($t=0 \sim t$ 且 $q_t = 0 \sim q_e$)，則式(2.3)變為式(2.4)：

$$\frac{t}{d_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2.4)$$

2.7.2 等溫吸附

(1) 第一類型(Type I)：

此類型又稱 Langmuir 型式，通常發生在具有微孔（孔徑小於 2 nm）的多孔性材料中，如活性碳、分子篩沸石等。在相對壓力(P/P_0)遠小於 1 時，所吸附之氣體已將所有孔洞填滿。

(2) 第二類型(Type II)：

無孔洞或巨孔洞（孔徑約大於 50 nm）吸附劑之吸附行為，是多層吸附之典型例子。轉彎點為吸附氣體完全覆蓋固體單層時之相對壓力(P/P_0)。

(3) 第三類型(Type III)：

發生在氣體分子和固體間之吸附遠小於氣體分子間的作用力時，一旦氣體分子被吸附，則吸附分子和未被吸附分子間的作用力則會助長進一步的吸附，故此類的吸附曲線呈凹形。

(4) 第四類型(Type IV)：

此現象通常發生在中孔（孔徑在 2 ~ 50 nm）的多孔性材料中，當相對壓力(P/P_0) 很小時其圖形和 Type II 相似；但是隨著壓力增加，氣體分子于孔洞中開始凝結而發生毛細管冷凝現象，造成吸附量遽增。因此其脫附曲線常有遲滯現象發生。

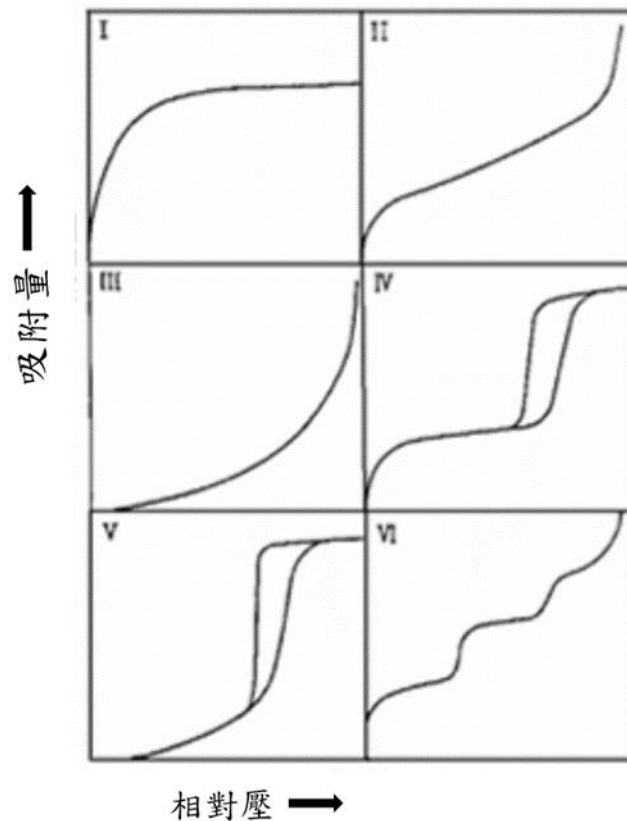


圖 2.3 等溫吸附曲線六種型態(潘易霜，2006；廖宜塘，2020)

2.7.3 吸附模式

在等溫下，固體性之吸附劑與氣體/液體間壓力(或平衡濃度)達成平衡時，吸附量與壓力比值(吸附分壓/相同溫度下飽和壓力)之關係圖即為等溫吸附曲線。等溫吸附模式包括：(1)Freundlich isotherm；(2) Langmuir isotherm；及大多數物理吸附之等溫吸附線。

(1)Freundlich isotherm 等溫吸附模式

公式為： $\log q_e = \log K + (\frac{1}{n}) \log C_e$

此公式為最早的吸附經驗公式，可用於非均勻相的多層吸附反應。而公式中的 K 以及 $(\frac{1}{n})$ 是環境吸附常數， C_e 為平衡濃度，方程式 n 可以將吸附行為分為三種，當 $n > 1$ 時為有利吸附， $n = 1$ 時為直線吸附， $n < 1$ 時為不利吸附。

(2)Langmuir isotherm 等溫吸附模式

Langmuir 的單層理論是吸附理論應用最廣的固體表面具有分布均勻的活性基位(active site)且每一個吸附基位只能吸附一個分子，其基本假設如下：



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

公式為： $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$ ，推導得： $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$

適用於均勻吸附系統，環境假設在吸附劑的各個吸附位置之親和力都相同，並僅能吸附一分子。此公式中的 q_e 為單層吸附之固相吸附量， C_e 為平衡濃度， b 為 Langmuir 吸附常數， q_m 為飽和吸附量。

平衡參數定義為： $R_L = \frac{1}{1 + K C_0}$

其中 K 為 Langmuir 吸附常數(L/mg)， C_0 為最大初始濃度，根據 R_L 的大小可以觀察其吸附模式， $R_L > 1$ 為不利吸附， $R_L = 1$ 為線性， $0 < R_L < 1$ 為有利吸附， $R_L = 0$ 為不可逆反。

2.8 影響吸附之因素

1. 吸附劑

- (1)比表面積：吸附通常會發生在表面上，所以當物體擁有較大的表面積時，吸附的效果也會隨之提升。
- (2)粒徑大小：吸附速率的快慢與粒徑大小有關，粒徑小，吸附速度快。

2. 吸附質

- (1)分子大小：大分子較不容易進入吸附劑的孔隙中，造成吸附的量減少，分子大小接近或小於孔隙大小會有較佳的吸附量。
- (2)pH 值：當 pH 值較低時吸附劑會帶正電，帶負電的吸附質較容易被吸附，pH 值較高時吸附劑會帶負電，帶正電的吸附質較容易被吸附。
- (3)溫度：與吸附速率有關。物理吸附的量回隨著溫度的增加而減少，化學吸附則是吸附量與溫度成正比。



第三章 研究方法與過程

3.1 研究流程

本研究以氧化鐵/氧化鋁結合於螯合型碳材處理砷污染地下水。研究中之主要工作包括地下水之基本性質調查及分析、批次實驗(不同劑量、不同 pH、不同溫度等實驗條件)及經濟效益評估。本計畫將採取受砷污染之地下水，進行砷污染吸附試驗。本研究之架構如圖 3.1 所示。

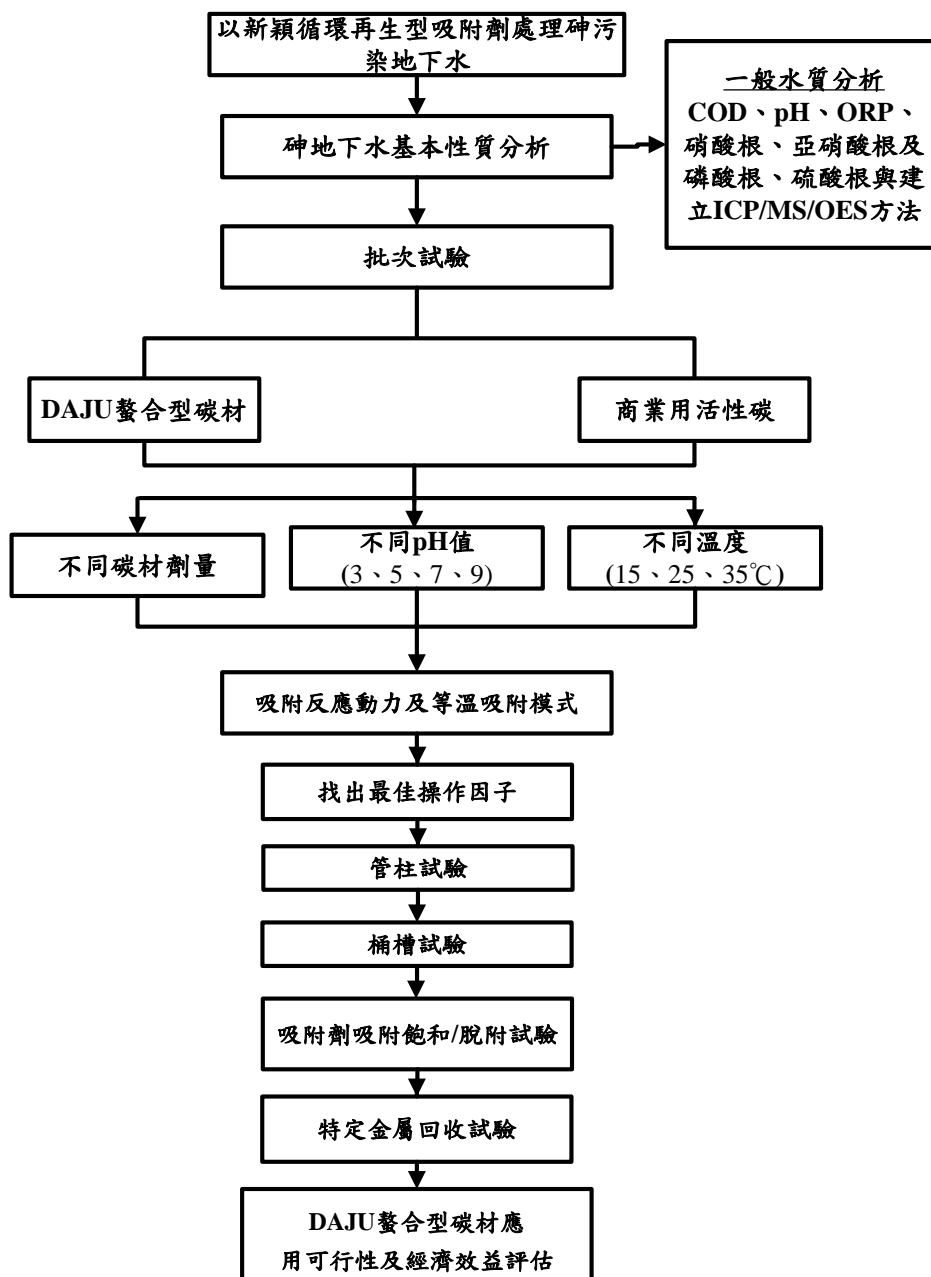


圖 3.1 本研究架構圖



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

3.2 實驗材料

3.2.1 吸附劑

本實驗所使用砷吸附材料(包含 1、2、3、4 及 5 號材料)由大巨興業股份有限公司(DAJUTEK)所提供，暨南大學團隊協助優化。1、2、3、4 及 5 號材料之基本性質，pH 值分別為 2.016、8.027、3.304、7.509 與 7.243；導電度(Electrical conductivity，簡稱為 EC)值 4.86、0.379、6.71、0.168 及 1.537 ms/cm；氧化還原值(Oxidation-Reduction Potential，簡稱為 ORP)值 539.9、232.3、331.9、319.8 及 251.7 mv。吸附材料如圖 3.2 所示。



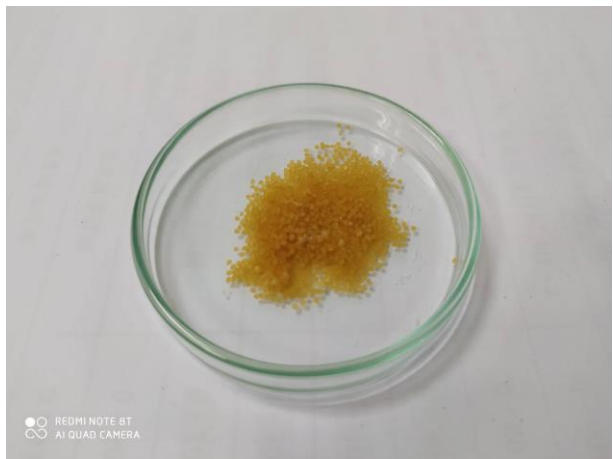
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

圖 3.2 吸附材料(a) 1 號材料；(b) 2 號材料；(c) 3 號材料；(d) 4 號材料；(e) 5 號材料

3.2.2 人工配製砷溶液

本實驗批次實驗與管柱試驗，以人工配製砷溶液，進行吸附試驗評估。秤 0.1 g 砷酸鈉(Sodium meta arsenite, NaAsO_2)藥劑溶解於 1 L 之超純水，再將砷溶液稀釋到實驗規劃濃度(詳閱 3.5)，分裝於 250 mL 之燒杯。

3.3 吸附劑材料之特性分析

3.3.1 比表面積與孔洞特性分析 (Specific Surface Area and Porosimetry Analyzer)

比表面積是指多孔固體物質單位質量所具有的表面積。由於固體物質外表面積相對內表面積而言很小，基本可以忽略不計，此表面積通常指內表面積。常用單位為平方米/克。本實驗先秤重約 0.5 g 的吸附碳材放入分吸管，外圍加入液態氮控制溫度，通入氮氣進行吸附與脫附實驗，經由 B.E.T.方程式給出了在不同的氮氣分壓下，材料吸附能力與吸附量之間的關係，從而得出更為精確的比表面積。



3.3.2 表面官能基分析(Fourier transform infrared spectroscopy)

傅立葉轉換紅外線光譜儀(Perkin Spectrum One)是光譜分析儀的一種。基於不同官能基的有機物在紅外線光譜中有不同的吸收波長，可用於鑑別有機物的種類。期檢測範圍為 4000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} ，其中 4000 cm^{-1} ~ 1300 cm^{-1} 稱為特性頻率區，此範圍內的波峰主要針對單一個官能基；而 1300 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} 稱為指紋區，此範圍內波形複雜，有機物的種類有特定的波峰。FTIR 是利用干涉圖譜作傅立葉轉換得到化合物震動光譜，因此 FTIR 是最長用於鑑定有機物和無機物的分析技術。透過穿透技術(Transmission)或反射技術(Reflectance)，其中正反射(Specular Reflectance)用於表面較光滑之樣品、散射反射(Diffuse Reflectance)用於表面粗糙之樣品。本實驗先將光學用溴化鉀(KBr)放入 105°C 烘箱烘乾 24 小時以上，再置入乾燥箱中冷卻 30 分鐘，取出後磨成粉末，再取吸附材與溴化鉀約 20 mg，利用壓錠機壓成薄片，經由不同波長下，分析結果可對照官能基分佈表(如表 3.1)。



表 3.1 不同波長下官能基分佈

鍵	鍵型	具體鍵型	吸收範圍和強度
C—H	烷基	甲基	1380 cm ⁻¹ (弱), 1260 cm ⁻¹ (強)和 2870, 2960 cm ⁻¹ (強到中)
		亞甲基	1470 cm ⁻¹ (強)和 2850, 2925 cm ⁻¹ (強到中)
		次甲基	2890 cm ⁻¹ (弱)
	芳香族	苯/取代苯	3070 cm ⁻¹ (弱)
		一取代苯	700-750 cm ⁻¹ (強)and 700±10 cm ⁻¹ (強)
		鄰二取代苯	750 cm ⁻¹ (強)
		間二取代苯	750-800 cm ⁻¹ (強)and 860-900 cm ⁻¹ (強)
		對二取代苯	800-860 cm ⁻¹ (強)
O—H	醇/酚		3610-3670 cm ⁻¹ (濃溶液中羥基形成氫鍵而締合, 移向 3200-3400 cm ⁻¹ , 峰形較寬)
	羧酸		3500-3560 cm ⁻¹ (濃溶液中移向 3000 cm ⁻¹)
C—O	醇	伯醇	1050±10 cm ⁻¹
		仲醇	1050 ~ 1100 cm ⁻¹
		叔醇	1150 ~ 1200 cm ⁻¹
C-X (X=F, Cl, Br, I)	氟代烴	普通	1000 ~ 1100 cm ⁻¹
		三氟甲基	1100 ~ 1200 cm ⁻¹
	氯代烴		540 ~ 760 cm ⁻¹
	溴代烴		< 600 cm ⁻¹
	碘代烴		< 600 cm ⁻¹
C=C	非環 C=C	單取代烯烴	1645 cm ⁻¹ (中)
		順式-1,2-二取代烯烴	1660 cm ⁻¹ (中)
		反式-1,2-二取代烯烴	1675 cm ⁻¹ (中)
		1,1-二取代烯烴	1655 cm ⁻¹ (中)
	芳環 C=C		1450, 1500, 1580, 1600 cm ⁻¹ (強到弱)

資料來源:(Bargar, Kubicki, Reitmeyer, & Davis, 2005; Fanning & Vannice, 1993)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

3.4 試驗地下水來源與基本特性

本計畫依照申請計畫書，針對受砷污染之地下水井，進行現地調查。本團隊針對台南善化(座標 23.139939, 120.335892)場址位置與現況進行後續試驗地下水來源之考量。此場址之地下水井砷含量為 0.18 – 0.22 mg/L。圖 3.3 為試驗地下水地理位置。



圖 3.3 試驗地下水地理位置

3.5 吸附試驗

本實驗使用 DAJU 螯合型吸附劑去除水中砷污染物，進行吸附實驗。實驗設計條件(如不同劑量、不同砷溶液濃度、不同 pH 與不同溫度等實驗條件)下探討 DAJU 螯合型吸附劑對砷污染的吸附影響。實驗條件如下：

3.5.1 不同吸附劑劑量之吸附實驗

本實驗為了瞭解不同劑量(1、2、3、4 與 5 號材料)對砷吸附之影響，實驗步驟如下：

1. 先配置濃度為 100 mg/L 之砷溶液(Sodium meta arsenite, NaAsO_2)；
2. 再將母液稀釋到 1 mg/L；
3. 秤取 5、10、15 與 20 g/L 之 1、2、3、4 與 5 號吸附材料，放入 100 mL 燒杯中；
4. 將砷溶液分裝至燒杯中，以磁石攪拌放入 25°C 的環境下進行吸附反應；0、5、10、30、60、120 分鐘進行採樣；



第三章 研究方法與過程

5. 吸附後之水樣，以 0.22 μm 拋棄式濾頭過濾，並去適量之過濾液體利用感應耦合電漿放射光譜儀(ICP)分析砷，監測溶液之濃度變化。實驗組別如表 3.3。

表 3.3 不同劑量之對砷之去除試驗組別

污 染 物(mg/L)		吸 附 材 料(g/L)	
As (III)	1	1 號材料	5
			10
			15
			20
		2 號材料	5
			10
			15
			20
			40
			80
		3 號材料	5
			10
			15
			20
			40
			80
		4 號材料	5
			10
			15
			20
		5 號材料	5
			10
			15
			20



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

3.5.2 不同砷溶液濃度之吸附實驗

1. 配製 0.5、1、5、10 與 20 mg/L 之砷溶液；
2. 秤取 10 g/L 之砷吸附材料，放入 250 mL 燒杯中；
3. 將砷溶液分裝至燒杯中，放入 25°C 的環境下，進行吸附反應；0、30 與 120 分鐘進行採樣；以及
4. 吸附後之水樣，以 0.22 μm 拋棄式濾頭過濾，並去適量之過濾液體利用感應耦合電漿放射光譜儀(ICP)分析砷，監測溶液之濃度變化。實驗組別如表 3.4。

表 3.4 不同砷濃度對砷之去除試驗組別

污染物(mg/L)		吸附材料(g/L)	
As (III)	0.5	1 號材料	10
	1		
	5		
	10		
	20		
	0.5	2 號材料	10
	1		
	5		
	10		
	20		
	0.5	3 號材料	10
	1		
	5		
	10		
	20		
	0.5	4 號材料	10
	1		
	5		
	10		
	20		
	0.5	5 號材料	10
	1		
	5		
	10		
	20		



3.5.3 不同 pH 下吸附材料對砷之吸附量

1. 配製 1 mg/L 之砷溶液，並以氫氧化鈉與鹽酸溶液來調整 pH 值 3、5、7 與 9。以分注器分裝每瓶 100 mL 至燒杯中，
2. 秤取 1 g/L 的砷吸附材料(2、3 與 5 號材料)放入 250 mL 燒杯中；將砷溶液分裝至燒杯中，放入 25°C 的環境下，進行吸附反應；0、30 與 120 分鐘進行採樣；以及
3. 再吸附後之水樣，以 0.22 μm 拋棄式濾頭過濾，並取適量之過濾液體利用感應耦合電漿放射光譜儀(ICP)分析砷，監測溶液之濃度變化。實驗組別如表 3.5。

表 3.5 不同 pH 下對砷之去除試驗組別

污 染 物(mg/L)		吸 附 材 料(g/L)		pH
As (III)	1	2 號材料	10	3
				5
				7
				9
As (III)	1	3 號材料	10	3
				5
				7
				9
As (III)	1	5 號材料	10	3
				5
				7
				9

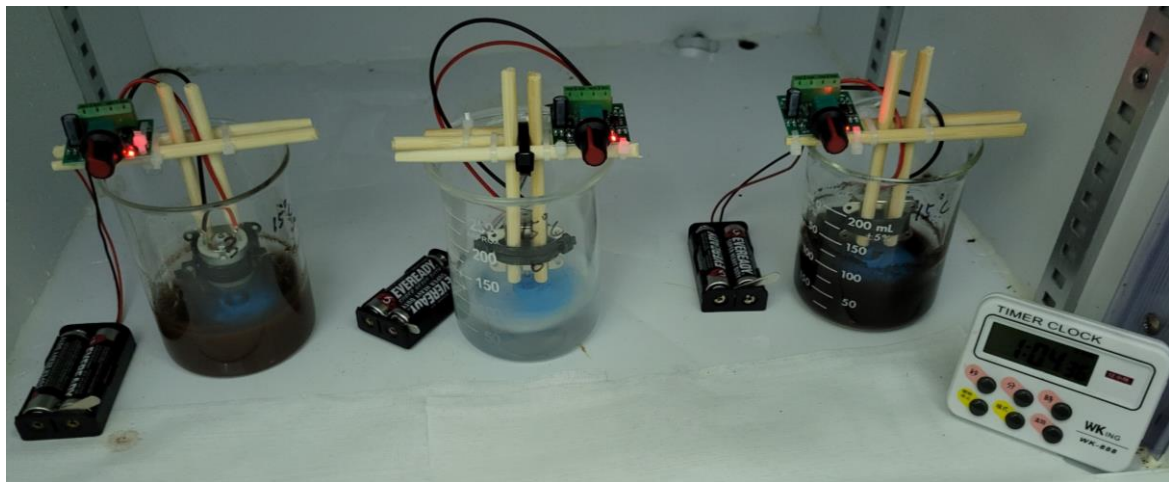


以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

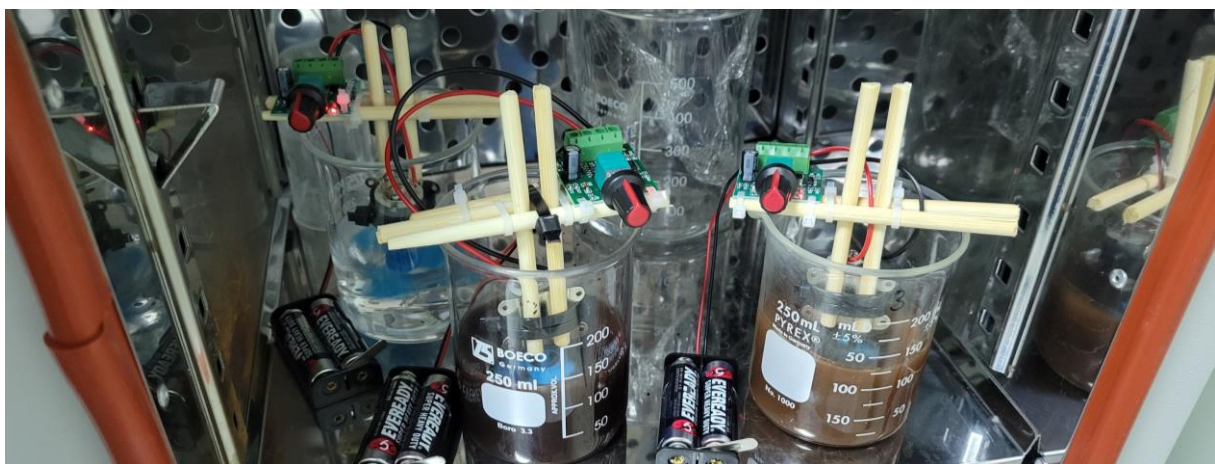
3.5.4 不同溫度下吸附劑吸附砷之吸附量

1. 先配置濃度為 100 mg/L 之砷溶液(Sodium meta arsenite, NaAsO_2)；
2. 再將母液稀釋到 1 mg/L；
3. 秤取 10 g/L 的砷吸附材料(2、3 與 5 號材料)放入 250 mL 燒杯中；將砷溶液分裝至燒杯中，在 15、25、35°C 的環境下，進行吸附反應；0、5、10、30、60 與 120 分鐘進行採樣；
4. 再吸附後之水樣，以 0.45 μm 拋棄式濾頭過濾，並去適量之過濾液體利用感應耦合電漿放射光譜儀(ICP)分析砷，監測溶液之濃度變化。

圖 3.4 為不同溫度下對砷去除試驗示意圖，實驗組別如表 3.6。



(a)



(b)

圖 3.4 不同溫度下對砷去除試驗示意圖(a) 15°C；(b) 30°C



第三章 研究方法與過程

表 3.6 不同環境溫度下對砷去除實驗組別

污 染 物(mg/L)		吸 附 材 料(g/L)		溫 度(°C)
As (III)	1	2 號材料	10	15
				25
				35
As (III)	1	3 號材料	10	15
				25
				35
As (III)	1	5 號材料	10	15
				25
				35



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

3.6 實驗分析方法

3.6.1 氧化還原電位分析

氧化還原電位(Oxidation-reduction potential, ORP)使用廠牌型號 WTW 3210 的攜帶型測量主機搭配 Mettler 的 ORP 電極測量水樣，需先使用 Ag / AgCl 標準液(25°C， $E_0 = 220 \text{ mV}$)來檢視電極狀態。

3.6.2 酸鹼值分析

氫離子濃度(pH)檢測使用廠牌型號 WTW 3320 的攜帶型測量主機搭配 Mettler 的 pH 電極測量水樣，需先將電極放入 pH 為 4 與 7 的校正液中校正後再使用。

3.6.3 導電度分析

吸附材料導電度(EC)分析是以水土比 5:1 的方式，稱取 2 g 吸附劑材料(1、2、3 與 4 號)至燒杯內，並加入 10 mL 的去離子水，均勻攪拌 1 hr 後再以 meter 進行參數量測。

3.7 重金屬分析

重金屬離子分析以感應耦合電漿光譜儀(Inductively Coupled Plasma Optima Optical Emission Spectrometer JY2000-2, ICP)進行分析，儀器主要可分為四部分：(1)樣品導入系統、(2)電漿產生器、(3)訊號處理系統與(4)電腦系統。利用感應耦合電漿的高溫激發原子達到激發態，當原子由激發態落回基態時即以光子行釋放出能量。不同的元素具有不同的特性光譜，據此可進行定性分析；針對特定波長，在線性範圍內光強度正比於原子濃度，據此可進行定量分析。

以 ICP 等即砷標準品配置檢量線，濃度分別配置 0.05、0.1、0.5、1 與 2 mg/L，線性關析須達到 0.995 以上，每個樣品皆重複分析兩次算其標準偏差值，樣品間接使用 5% 硝酸潤洗，減少記憶效應。

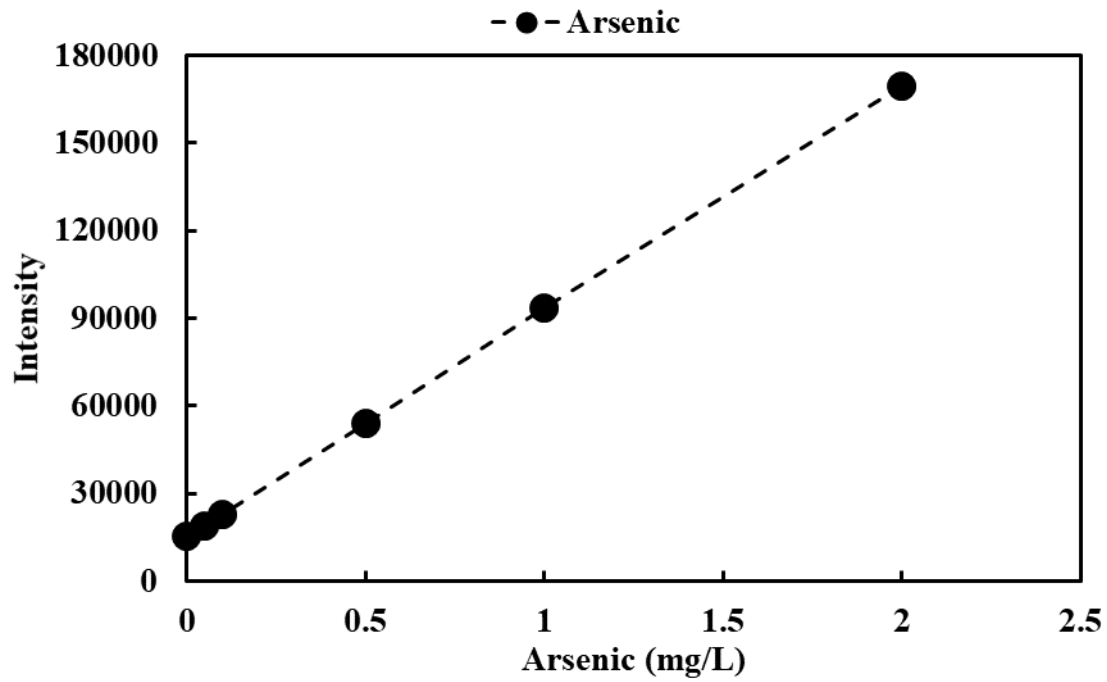


圖 3.5 砷濃度檢量線



圖 3.6 感應耦合電漿發射原子光譜儀(ICP-OES)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

表 3.7 ICP 分析操作條件

儀器參數	操作條件
入射操作能量	1000 W
霧化器	壓力設定 2 Bar
氣體	Argon
樣品導入系統流速	1 ml/min



3.8 本計畫工作執行進度

本計畫之執行時間為自 2021 年 3 月 19 日起至 2022 年 2 月 28 日止，截至目前為止，實際工作進度符合預期進度(如表 3.8-3.9)。

表 3.8 本計畫各項執行進度甘梯圖

年月	1	2	3※	4	5※	6	7	8	9	10※	11	12	備註
工作項目													
相關文獻、資料之搜集與彙整													
砷地下水基本性質分析													
以批次實驗探討 DAJU 整合型吸附劑與商業用活性碳對砷去除能力													
以吸附劑吸附飽和/脫附試驗													
水中砷去除之吸附動力及等溫吸附模式之探討													
以管柱試驗評估吸附劑於現地應用之效率及影響													
桶槽試驗													
特定金屬回收試驗													
應用可行性及經濟效益評估													
期中、期末報告撰寫													
工作進度估計百分比 (累 積 數)	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	85%	90%	95%	100%	
預定查核點	期中		1. 相關文獻、資料收集與彙整。 2. 完成砷地下水基本性質分析。 3. 以批次實驗探討 DAJU 整合型吸附劑對砷去除能力(不同碳材劑量)。 4. 以商業用活性碳對砷去除試驗(不同碳材劑量)。 5. 第 5 個月，提出期中報告。										
	期末		1. 相關文獻、資料收集與彙整。 2. 完成批次實驗探討 DAJU 整合型吸附劑與商業用活性碳對砷去除能力。 3. 完成吸附劑吸附飽和/脫附試驗。 4. 完成水中砷去除之吸附動力及等溫吸附模式之探討。 5. 完成以管柱試驗與桶槽試驗評估吸附劑於現地應用之效率及影響。 6. 完成特定金屬回收試驗。 7. 完成應用可行性及經濟效益評估。 8. 完成期末報告撰寫。										
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。 「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。「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。													



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

表 3.9 實際預定進度及查核點說明

契約書之預定進度累積百分率 (%)		50%			實際執行進度 (%)	50%	
工作內容項目	實際執行情形	差異分析 (打 v)			落後原因	困難檢討及對策	預計改善完成日期
		符合	落後	超前			
1. 相關文獻、資料收集與彙整。	1. 相關文獻、資料收集與彙整。	√					
2. 完成砷地下水基本性質分析。	2. 完成砷地下水基本性質分析。	√					
3. 以批次實驗探討 DAJU 整合型吸附劑對砷去除能力(不同碳材劑量)。	3. 以批次實驗探討 DAJU 整合型吸附劑對砷去除能力(不同碳材劑量)。	√					
4. 以商業用活性碳對砷去除試驗(不同碳材劑量)。	4. 以商業用活性碳對砷去除試驗(不同碳材劑量)。	√					
查核點		預定完成時間					
第一次查核點 (工作進度報告)		110 年 5 月					
第二次查核點 (期中報告)		110 年 8 月					
第三次查核點 (工作進度報告)		110 年 11 月					
第四次查核點 (期末報告)		111 年 1 月					



第四章 結果與討論

本研究以氧化鐵/氧化鋁結合於螯合型碳材處理受砷污染地下水。研究中之主要工作包括吸附劑材料之基本特性分析、批次實驗(不同劑量、不同 pH、不同溫度及不同砷之濃度等因子進行探討，以瞭解螯合型碳材在各種條件下對三價砷之去除率。茲將研究結果詳述於下。

4.1 吸附劑材料之特性分析

為瞭解本研究所使用之吸附劑材料吸附前的特性，本研究針對以下項目進行分析：(1) BET 比表面積；(2) 界達電位；及(3) FTIR 測定分析。

4.1.1 BET 比表面積測試

本研究選用吸附材料比表面積測試結果如表 4.1 所示。由分析樣品的結果(1 號、2 號、3 號及 5 號材料)顯示其量測所得的比表面積為 $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $41.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $89.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 與 $42.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ；微孔面積分別為 0.040 、 0.141 、 0.220 與 0.035 cc/g 。而依據上述比表面積對於吸附劑的吸附能力之影響。本研究選用 1、2、3 與 5 號材料之吸附劑對砷吸附能力的測試與比較。圖 4.1 為氮氣等溫吸附曲線，1 號材料吸附體積約為 $27 \text{ STD cm}^3/\text{g}$ ；2 號材料吸附體積約為 $98 \text{ STD cm}^3/\text{g}$ ；3 號材料吸附體積約 $157 \text{ STD cm}^3/\text{g}$ 與 5 號材料吸附體積約為 $106 \text{ STD cm}^3/\text{g}$ 。1 號材料之孔洞包含微孔($< 2 \text{ nm}$ ，micropore)、中孔($2 \sim 50 \text{ nm}$ ，mesopore)及巨孔($> 50 \text{ nm}$ ，macropore)，1 號材料孔徑以微孔為主($dv(r) / \text{cc g}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ 的訊號值為 0.002 以下)，其次為中孔結構；2、3 與 5 號材料孔徑以微孔為主($dv(r) / \text{cc g}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ 的訊號值為 $0.004 \sim 0.007$)，其次為中孔結構(如圖 4.2)。大多數吸附行為反應主要發生於微孔結構，中孔及巨孔作為吸附質進入微孔之途徑，依吸附質之分子大小不同亦可進入不同孔徑之孔洞中(Rodriguez -Reinoso, 1998)。依 BET 分析結果可得知，



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

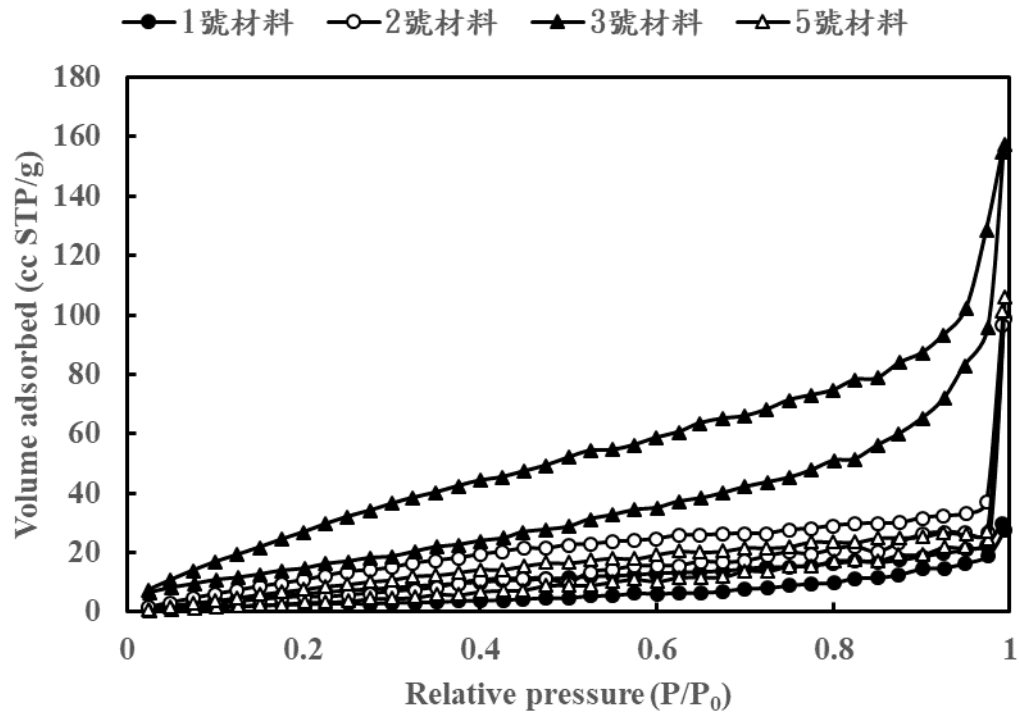


圖 4.1 氮氣等溫吸附曲線

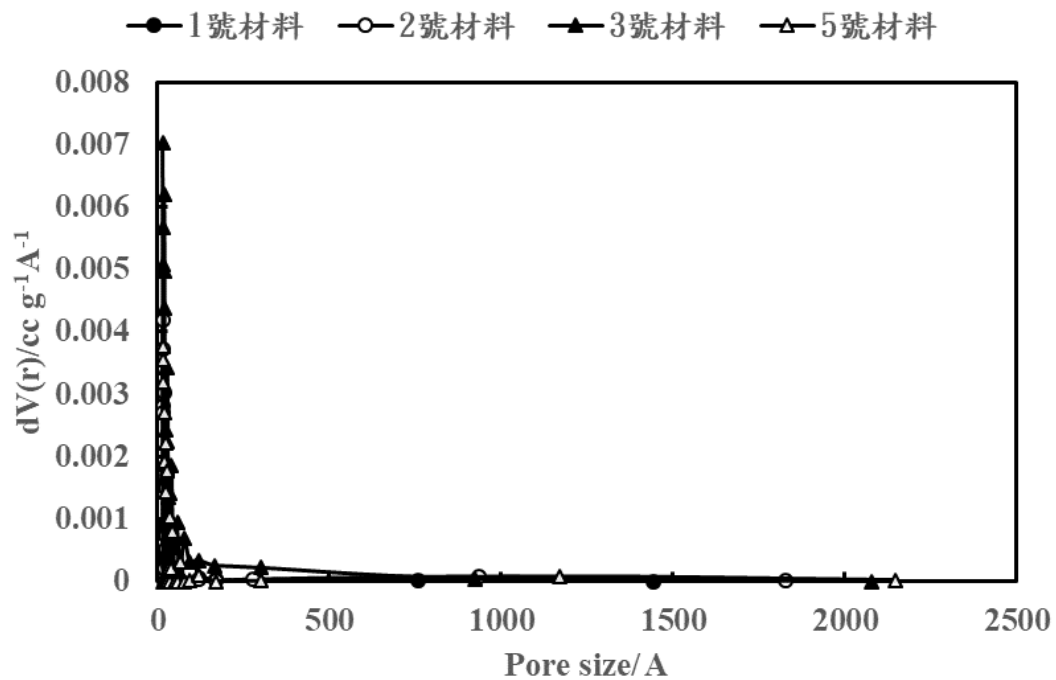


圖 4.2 吸附劑材料之孔洞大小分佈曲線



表 4.1 吸附材料比表面積測試結果

吸附劑材料	BET Surface Area (m ² /g)	BJH desorption Pore Volume (cc/g)	MP Pore Volume (cc/g)
1 號材料	10.310	0.040	0.010
2 號材料	41.623	0.141	0.076
3 號材料	89.042	0.220	0.072
5 號材料	42.473	0.164	0.035



4.1.2 傅立葉轉換紅外線光譜分析(FTIR)

利用傅立葉轉換紅外線光譜儀對 1、2、3 和 5 號材料之表面照射紅外線，使分子能接達到躍遷狀態，進而產生紅外線光譜，並經由傅立葉轉換計算而取得上述材料之紅外線吸收頻譜，接著對照標準化合物之紅外線吸收光譜，即可得到上述材料之分子結構、原子間的鍵結及表面官能基(見圖 4.3)。為了方便進行光譜解析，通常將中紅外線光區，分為特性頻率區 ($4000\sim1500\text{ cm}^{-1}$)與指紋區 ($1500\sim600\text{ cm}^{-1}$)二個大區域。各個材料於 3434 (1 號)、 3169 (2 號)、 3401 (3 號)及 3412 (5 號) cm^{-1} 處均有伸縮震動寬峰，表明三種材料皆具有 O-H 鍵結。 $\text{C}=\text{C}$ 鍵結的吸收峰在 1594 (1 號)、 1560 (2 號)、 1666 (3 號)和 1668 (5 號) cm^{-1} 處，結果能顯示苯環的存在，表示三種材料皆形成良好的芳香結構。在 1401 (1 號)、 1401 (2 號)、 1402 (3 號)及 1402 (5 號) cm^{-1} 等處之吸收峰是由 C-H 鍵結(烴類)引起。其中有文獻指出 C-H 鍵可促進吸附污染物(Glaser et al., 2002)。四種材料皆具備 C-H 鍵，有助於對砷的吸附。

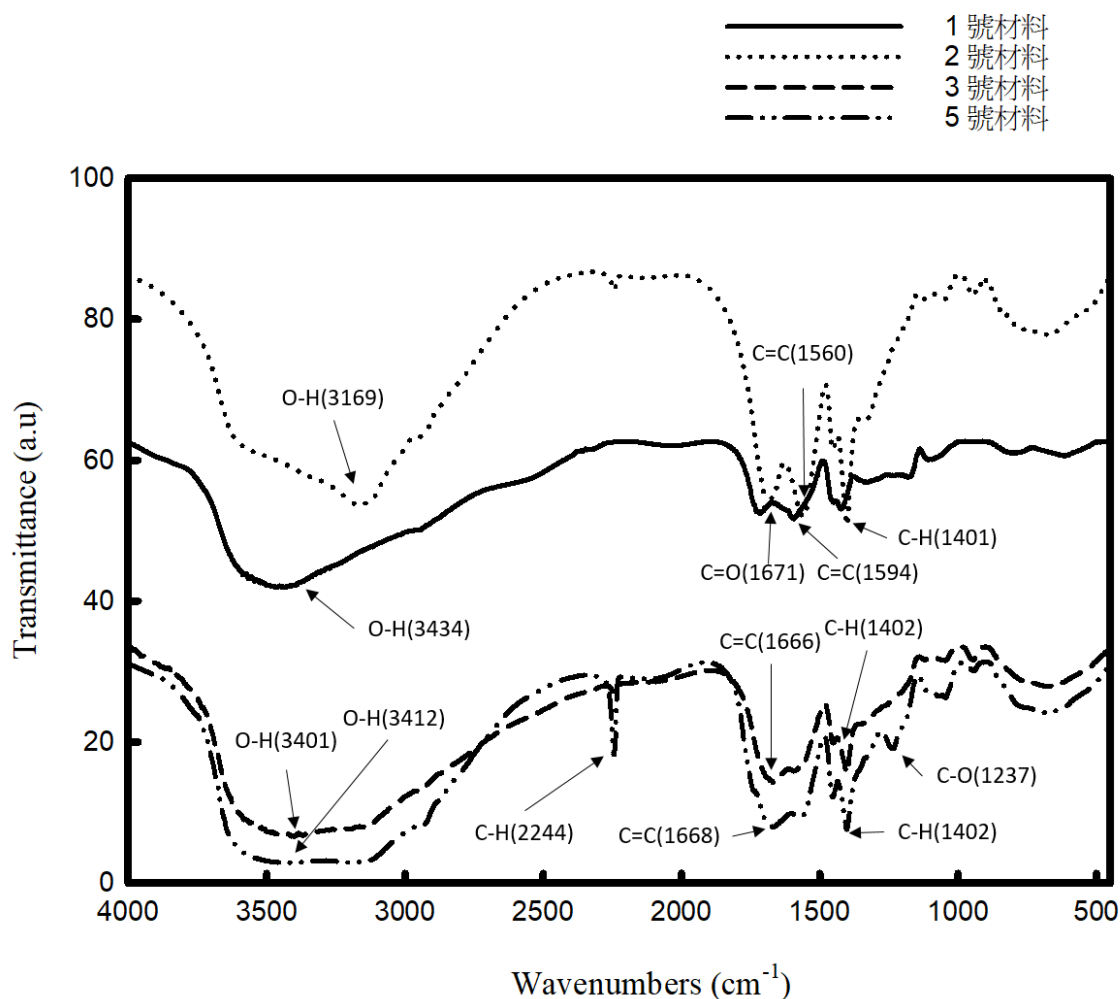


圖 4.3 FTIR 分析圖譜



4.2 批次實驗結果

4.2.1 不同劑量下對砷之去除效率

本組實驗砷濃度的初始濃度約為 1 mg/L，添加 1、2、3、4 與 5 號吸附碳材，各組碳材劑量分別為 5、10、15 與 20 g/L。圖 4.4 為不同螯合型碳材劑對三價砷之去除率。實驗結果顯示，1 號、2 號、3 號、4 號與 5 號螯合型碳材劑量為 5、10、15 與 20 g/L，在 2 小時反應時間內三價砷去除率分別為 1 號：1.6、5.3、10.4 與 15.9%；2 號：25.4、44.6、52.1 與 59.8%；3 號：48.5、62.4、68.3 與 69.6%；4 號：0、7.5、10.1 與 15.8%；5 號：26.7、58.2、54.6、53.9%。實驗結果顯示，砷吸附材料劑量對三價砷的去除效率為 $20 > 15 > 10 > 5$ g/L，劑量越多三價砷的去除效率也越高。螯合型碳材具有吸附三價砷之能力。研究結果顯示，3 號材料對砷之去除效果最佳，2 號及 5 號材料亦可移除水中之砷，具有應用於地下水污染整治之潛能。實驗所用螯合型碳材比表面積測試結果如表 4.1 所示。由分析 1、2、3 與 5 號吸附劑樣品的結果顯示其量測所得的比表面積分別為 10.3、41.6、89.0 與 42.473 m^2/g 。各項材料對污染物之去除能力與比表面積、材料 pH 值及污染物分子大小有關。砷分子尺寸為 1.15 Å，各項材料之孔洞包含微孔(< 2 nm, micropore)、中孔(2~50 nm, micropore)及巨孔(> 50 nm, micropore)，以微孔為主，其次為中孔。3 號材料比表面積較高且 pH 值低，有利吸附帶負電之砷酸鹽分子。我們將 2 號與 3 號材料劑量提高為 40 與 80 mg/L 時(如圖 4.5)，三價砷去除率可提升至 69.7 與 76.8 %；3 號材料劑量提升到 40 與 80 mg/L 時，三價砷去除率可提升至 75.7 與 78.5%，劑量越多三價砷的去除效率也越高。惟當吸附劑量提高時，因吸附材團聚之故，去除率並未達 100%，考量藥劑成本，以 10 g/L 之吸附劑做為後續吸附實驗操作因子。



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

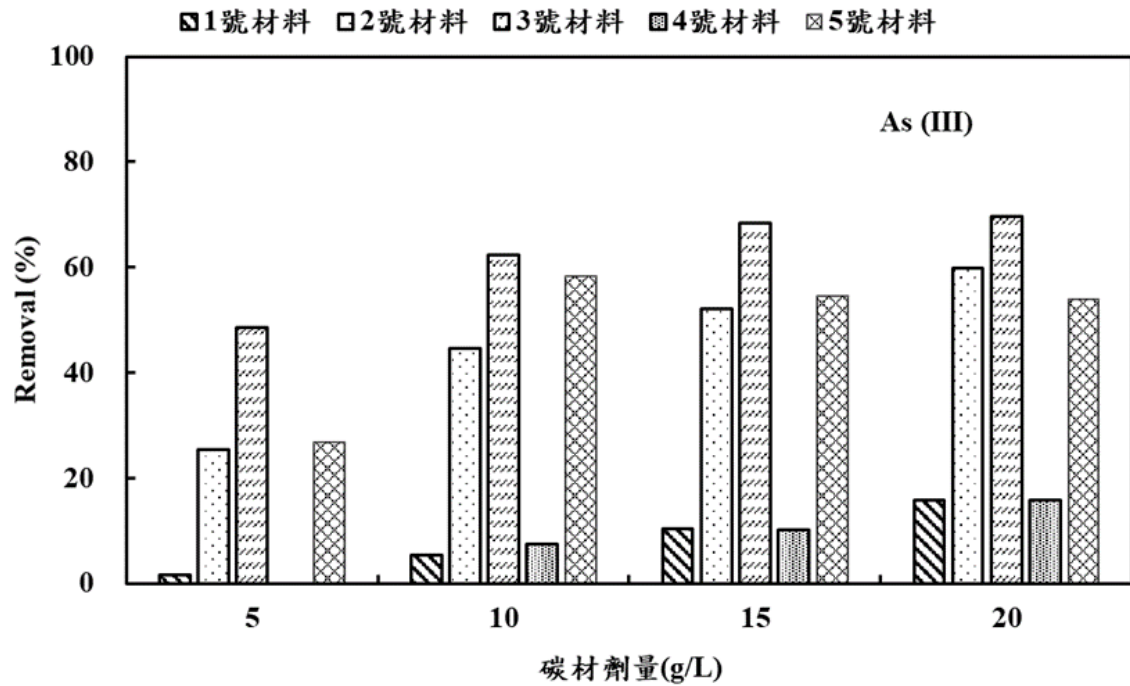


圖 4.4 不同整合型碳材劑量對砷去除效率

(實驗條件:砷濃度= 1 mg/L ; 1、2、3、4 與 5 號材料= 5、10、15 與 20 g/L)

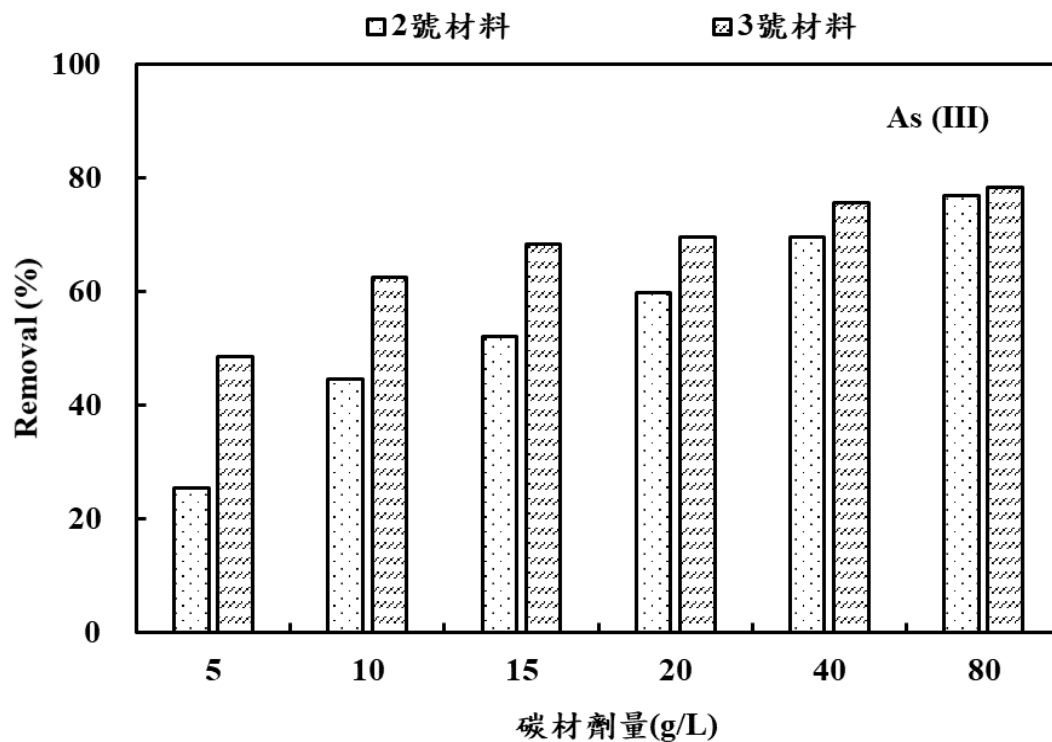


圖 4.5 不同整合型碳材劑量對砷去除效率

(實驗條件:砷濃度= 1 mg/L ; 2 與 3 號材料= 5、10、15、20、40 與 80 g/L)



4.2.2 不同砷濃度對吸附之影響

承上實驗結果，本實驗砷之初始濃度分別為 0.5、1、5、10 與 20 mg/L，1、2、3、4 與 5 號材料 10 g/L，進行吸附實驗。在 2 小時反應時間內三價砷之去除率分別為 6.6、5.0、8.3、7.4 與 7.9%；41.6、44.6、36.4、31.2 與 25.9%；55.4、62.4、48.0、39.1 與 26.6%；7.7、7.5、4.8、4.9%與 0%；9.1、58.2、6.8、7.4、7 與 7.0% (如圖 4.6)，顯示 1、2、3、4 與 5 號材料具有吸附砷之能力。由結果可發現，當砷濃度越高時，砷之去除效率有降低趨勢。圖 4.7 為不同砷溶液濃度之吸附曲線圖。初期在溶液濃度增加時，飽和吸附量隨濃度之增加。當 1、2、3、4 與 5 號材料在砷濃度分別增加至 23.2、21.9、23.7、26.2 與 20.6 mg/L，吸附量分別為 0.0184、0.0476、0.0632、0 與 0.144 mg/g 已達成飽和。因在吸附系統中，主要是靠著擴散機制而有吸附作用，且擴散也為吸附過程中的決定因子(Sismanoglu & Pura, 2001)，所以可推斷有機物濃度高時擴散驅動力亦較大，因此 DAJUTEK 之吸附量隨砷濃度增加而增加，直至飽和。依上述實驗結果，我們將以 10 g/L 之 2、3 與 5 號材料與 1 mg/L 之砷濃度為後續實驗參考因子。

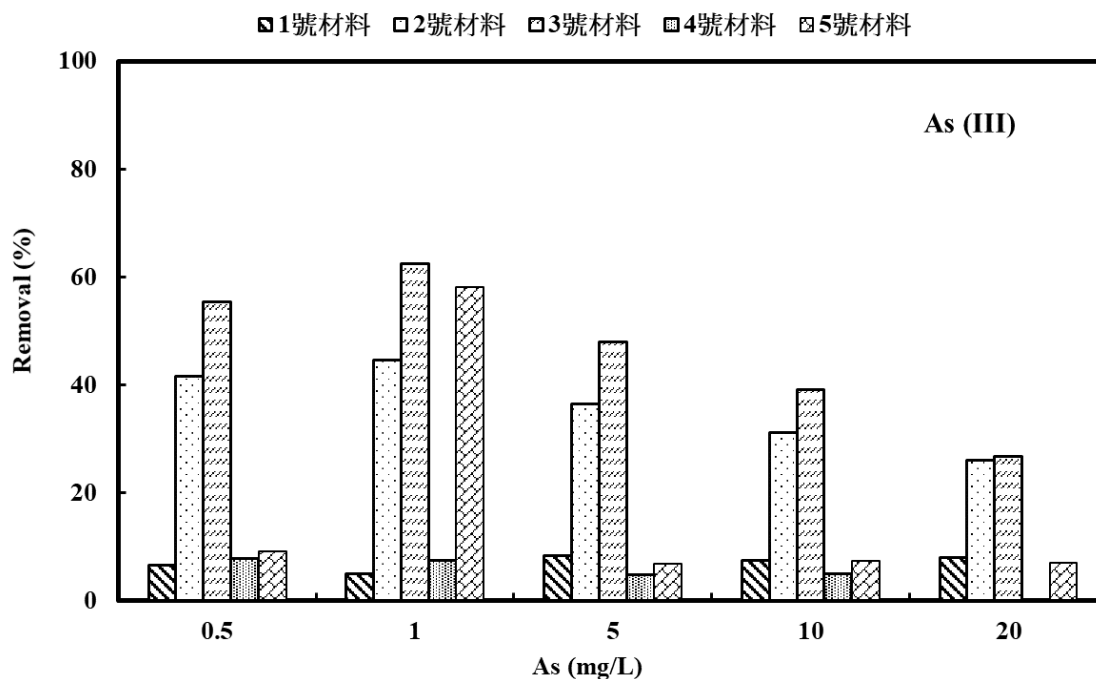


圖 4.6 不同砷濃度對吸附之影響

(實驗條件:砷濃度= 0.5、1、5、10 與 20 mg/L；1、2、3、4 與 5 號材料= 10 mg/L)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

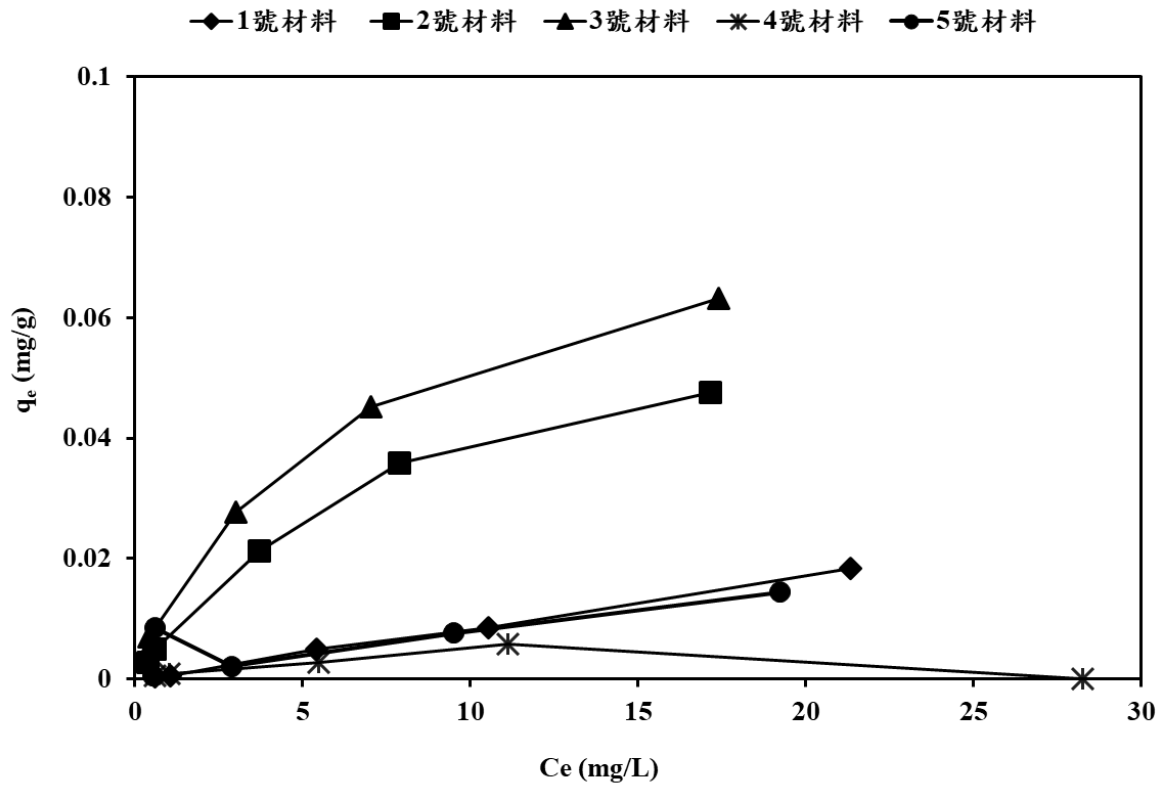


圖 4.7 不同溶液濃度之吸附曲線圖



4.2.3 溶液 pH 值對砷吸附之影響

本實驗為了瞭解溶液於不同酸鹼值對 2、3 與 5 號材料吸附水中砷能力之影響，以固定砷濃度為 1 mg/L、10 g/L 之 2、3 與 5 號材料下，調整溶液中酸鹼值(3、5、7、9)條件下吸附材對砷之吸附。在 2 小時反應時間內 As^{3+} 去除率分別約為 39.1、41.2、41.7 與 41.2%；56.2、57.1、57.9 與 58.2%；14.7、9.4、14.7 與 10%(如圖 4.8)，其吸附量分別為 0.0422、0.045、0.0451 與 0.0457 mg/g；0.0613、0.062、0.0625 與 0.0643 mg/g；0.0154、0.0098、0.0154 與 0.0104 mg/g，吸附效果 3 號材料>2 號材料>5 號材料(如圖 4.9)。2 號材料在 pH_{pzc} (point of zero charge)為 5 左右正電，當高於 pH_{pzc} 時，於一般中性水體下主要帶負電。不同 pH 環境下 $\text{As}^{+3}/\text{As}^{+5}$ 有不同之優勢物種存在，由圖 4.10 (a)中得知當水中 pH 值 7 時， H_3AsO_3 含量百分比逐漸減少，並開始出現 H_2AsO_3^- 物種，當 pH 值 9 以後幾乎沒有 H_3AsO_3 物種存在，水中主要以 H_2AsO_3^- 以及少量 HAsO_3^{2-} 物種為優勢；圖 4-10(b)則為 As^{5+} 之物種變化，可觀察到於 pH=4 以後主要以 H_2AsO_4^- 為主，當 pH 提高至 6.9 時 H_2AsO_4^- 則減少，並且以 HAsO_4^{2-} 為主要物種，pH=11 以後則以 AsO_4^{3-} 為優勢物種。由此可說明 As^{5+} 表面帶電變化較 As^{3+} 大，因此，證實 As^{3+} 在水中形成之物種不易受 pH 值影響。

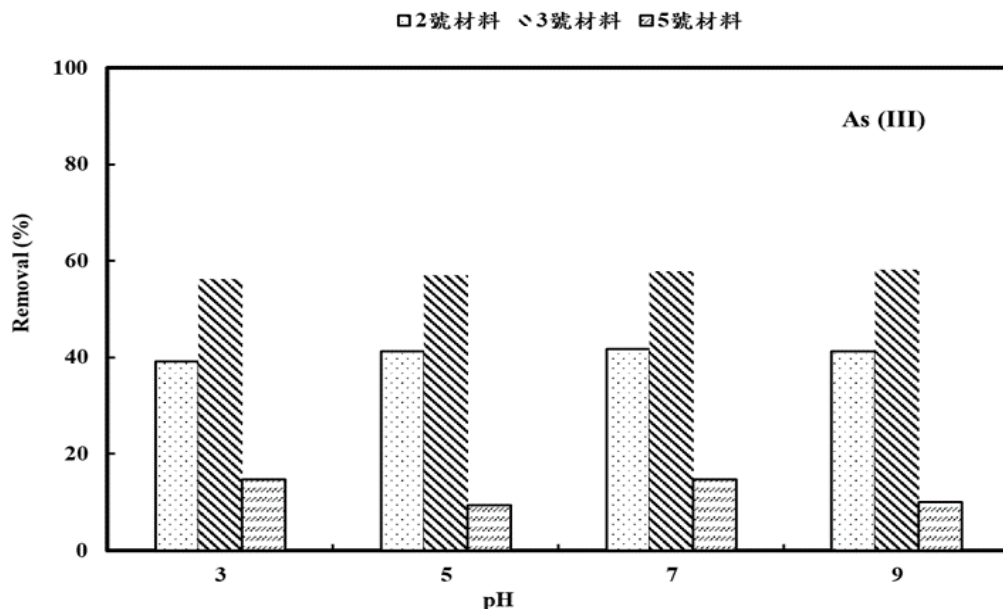


圖 4.8 不同酸鹼值下對吸附之影響

(實驗條件:砷濃度 1 mg/L；pH 3、5、7 與 9；2、3 與 5 號材料劑量為 10 g/L)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

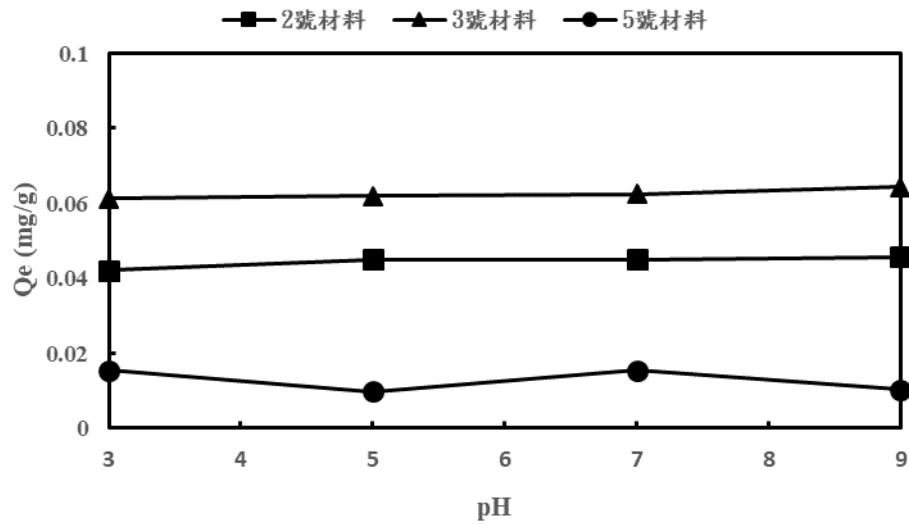


圖 4.9 不同 pH 下吸附材料對砷之吸附量

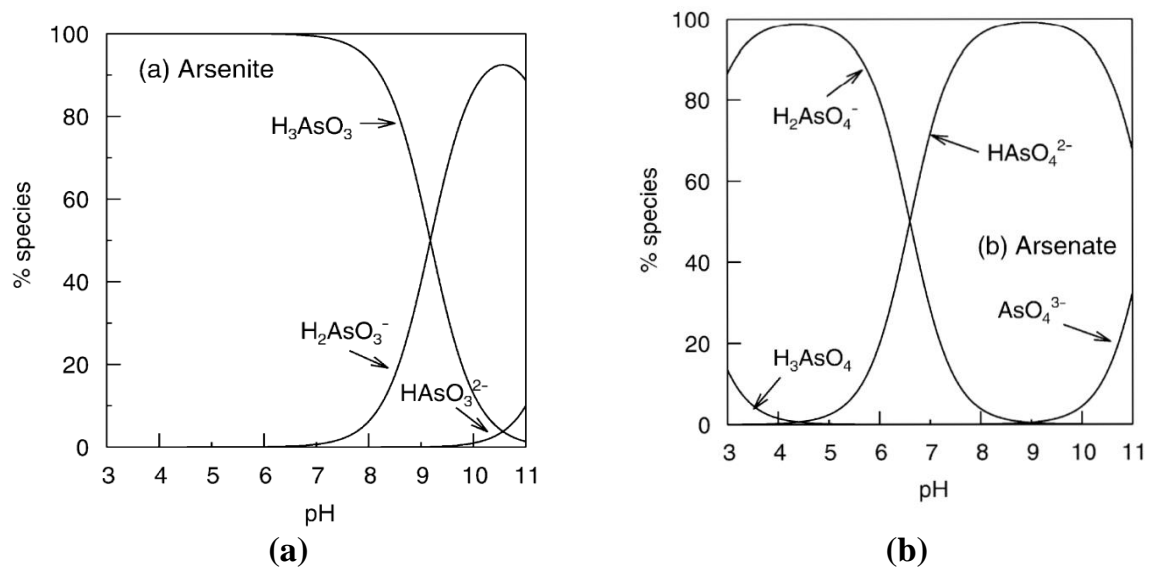


圖 4.10 砷物種變化圖(a)亞砷酸鹽；(b)砷酸鹽



4.2.4 不同溫度對吸附之影響

為了瞭解 2、3 與 5 號材料於不同溫度條件下，對於水溶液中砷之去除影響。本實驗砷始濃度約為 1 mg/L，添加 10 g/L 之 2 號、3 號與 5 號材料，於不同溫度 (15、25 與 35°C)，對砷之吸附影響，其結果如圖 4.11 所示。實驗結果顯示(如圖 4.11~4.12)，不同溫度(15、25、35°C)，2 號材料於 2 小時反應時間內砷之去除率分別為 34.6、44.6 及 37.9%；吸附量分別為 0.0375、0.0491 與 0.0419 mg/g。添加 3 號材料組別，砷之去除率分別為 52.4、62.4 及 57.2%；吸附量分別為 0.0575、0.0634 與 0.0634 mg/g。添加 5 號材料組別，砷之去除率分別為 57.7、56.3 及 48.1%；吸附量分別為 0.0604、0.0572 與 0.047 mg/g。

實驗結果顯示，添加 2 號與 3 號材料組別於 2 小時反應時間於不同溫度砷去除效率為 25°C > 35 °C > 15 °C。添加 5 號材料組別於 2 小時反應時間於不同溫度砷去除效率為 15°C ≈ 25 °C > 35 °C。實驗結果顯示，溫度上升時，吸附及脫附亦受到影響，因各材料特性不同，造成溫度影響吸脫附情況不同，進而影響最終之吸附量。實驗結果亦顯示，各材料在 15-35 °C 溫度範圍內，對砷之去除效率雖有不同，但差異皆於 5-10% 範圍內，顯示本研究選用之材料適合於一般環境溫度下應用。

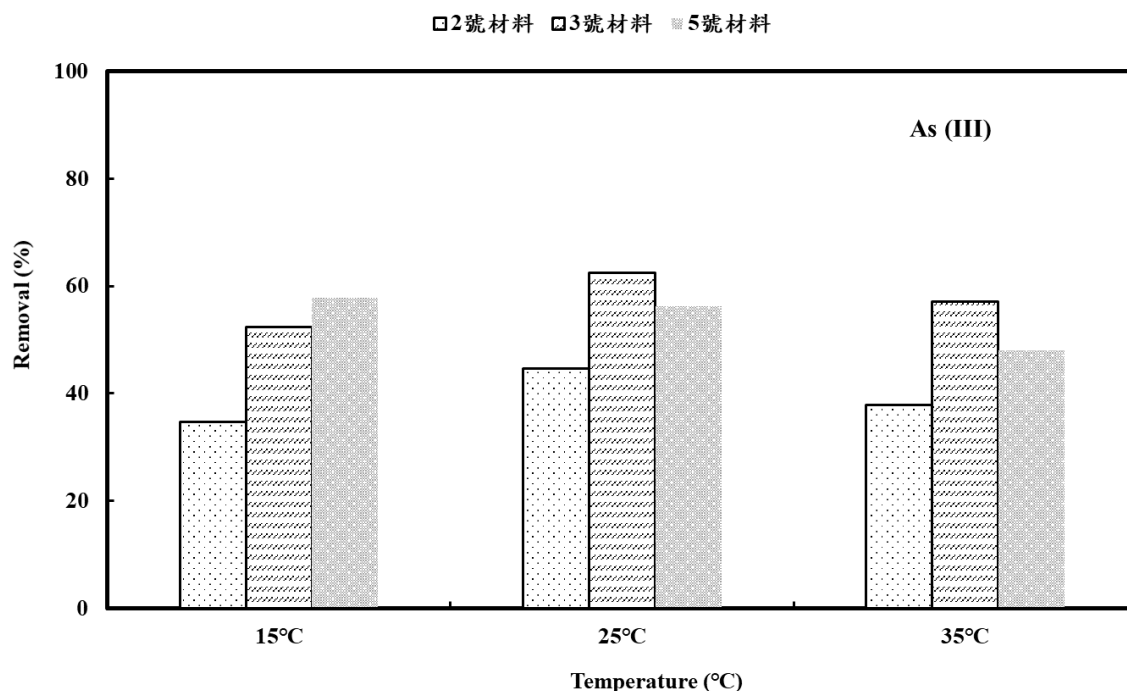
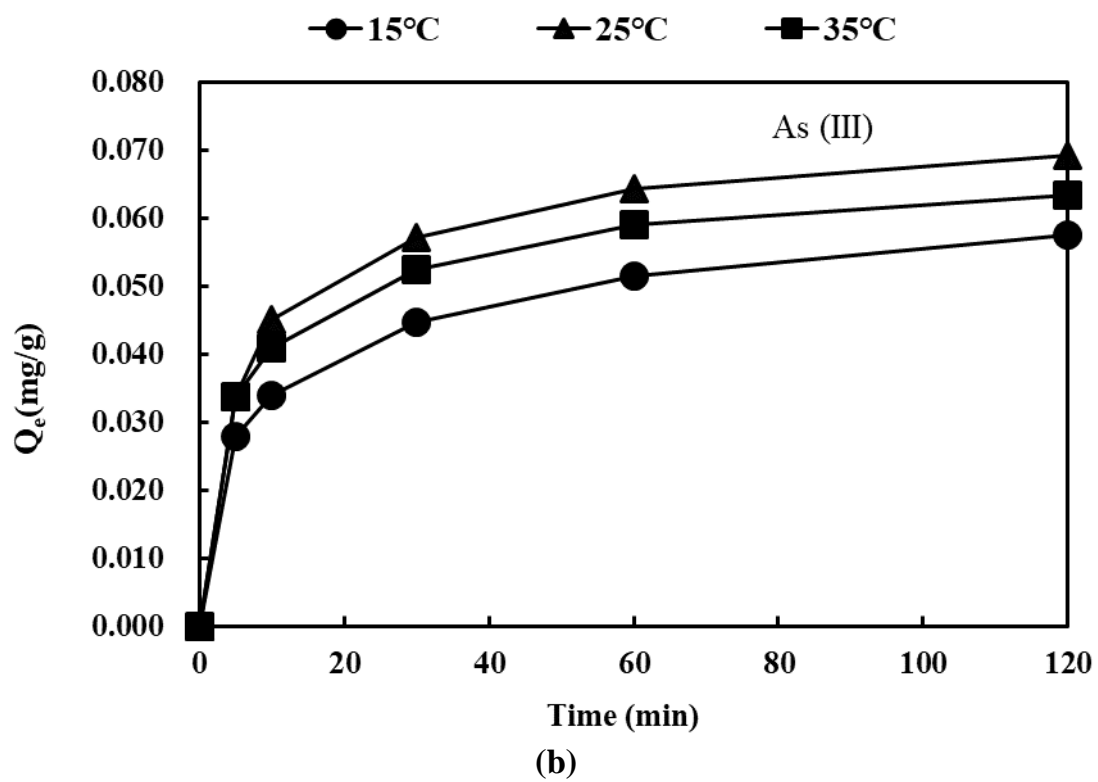
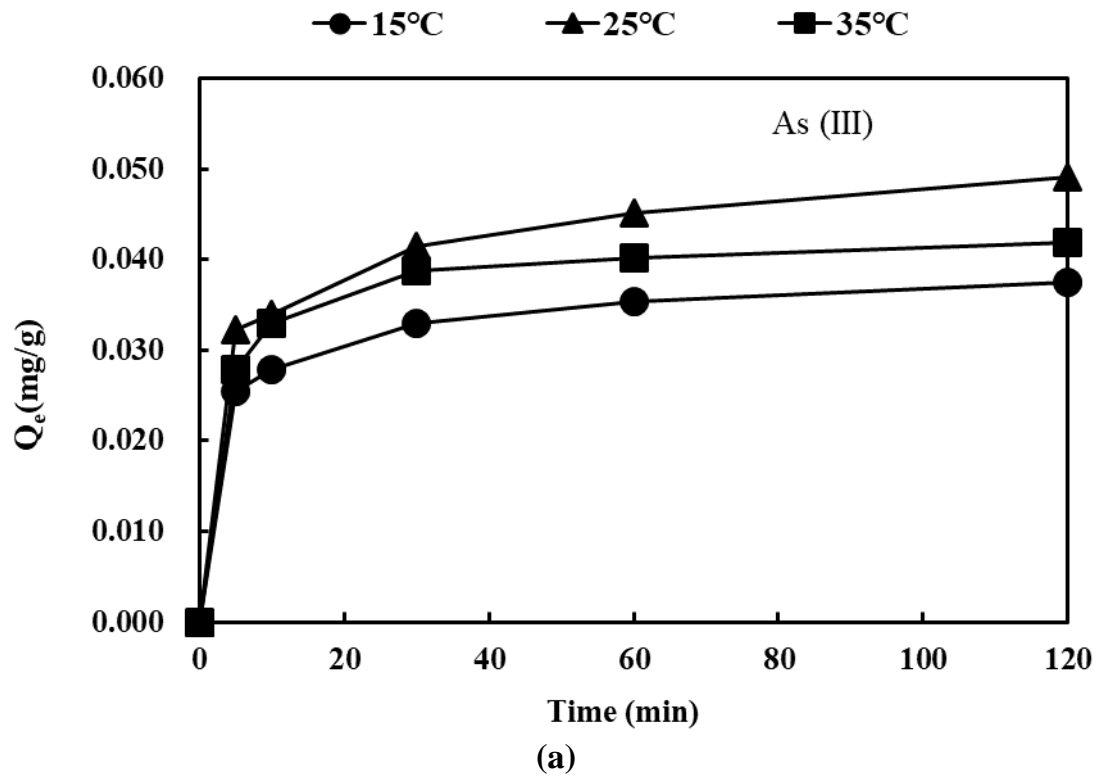


圖 4.11 不同溫度下對吸附之影響



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水



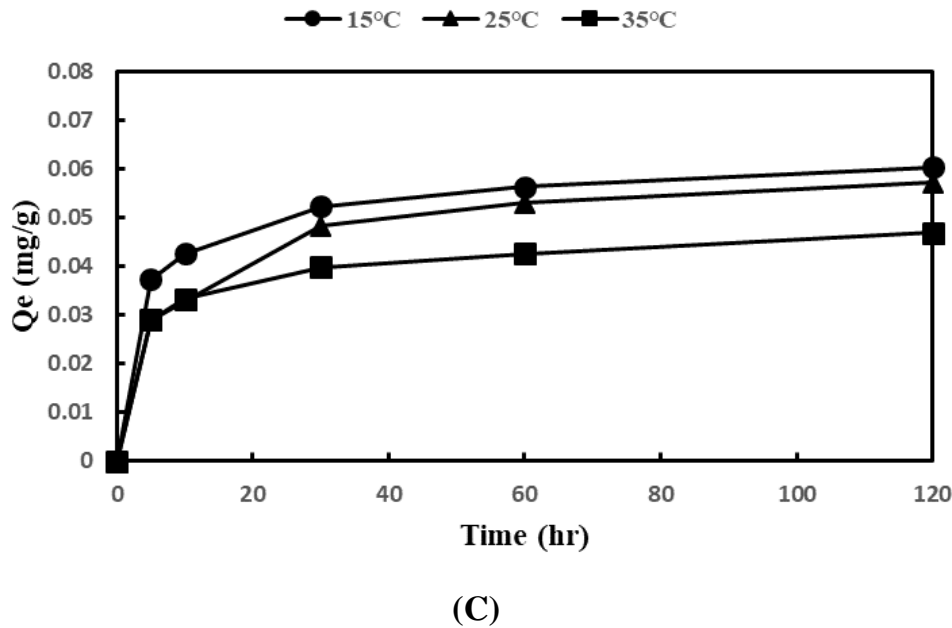


圖 4.12 不同溫度下吸附材料吸附砷之吸附量(a) 2 號材料；(b) 3 號材料；(c) 5 號材料

4.3 吸附動力

4.3.1 吸附劑動力吸附模式

動力吸附實驗藉由不同接觸時間，瞭解吸附量隨時間變化之關係，以求得吸附平衡所需時間與動力之參數，可做為後續應用之參考。本實驗砷初始濃度分別 1 mg/L，溫度分別控制於 25°C 條件下，並分別加入 5、10、15 與 20 g/L 之 1、2、3、4 與 5 號材料劑量，採樣時間分別為 5、10、30、60 與 120 分鐘。藉由 Lagergren 動力模式分析可進一步了解吸附劑於吸附液相物質之機制(Mohd Din, Hameed, & Ahmad, 2009)。動力吸附實驗藉由不同接觸時間，瞭解吸附量隨時間變化之關係，以求得吸附平衡所需時間與動力之參數，可做為後續應用之參考。Lagergren 吸附動力模式分為擬一階動力與擬二階動力方程式。

由表 4.2 實驗組 1、2、3、4 與 5 號材料劑量分別為 5、10、15 與 20 g/L；砷吸附反應時間約 2 小時即達到平衡；1 號材料之最終吸附量分別為 0、0.0059、0.0077 與 0.0089 mg/g；2 號材料之最終吸附量分別為 0.0530、0.0491、0.0378 與 0.0328 mg/g；3 號材料之最終吸附量分別為 0.1054、0.0693、0.0517；0.0380 mg/g；4 號材料之最終吸附量分別 0、0.0082、0.0073 與 0.0086 mg/g 與 5 號材料之最終吸附量分別 0、0.0082、0.0073 與 0.0086 mg/g。

本研究利用擬一階動力方程式(pseudo-first order kinetic model)與擬二階動力



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

方程式(pseudo-second order kinetic model)來探討吸附劑(1、2、3、4 與 5 號材料)吸附水中砷之吸附速率。由表 4.3 可知，模擬一階動力之 R^2 值大多不好，1、2、3、4 與 5 號材料在不同劑量下之 R^2 值分別介於 0.0427 ~ 0.6823；0.7892 ~ 0.9496；0.9041 ~ 0.9744；0.8918 ~ 0.9002；0.9031 ~ 0.9862。而吸附材料於不同劑量下二階動力方程式 R^2 值分別介於 0.9756 ~ 0.9937；0.9919 ~ 0.9976；0.9925 ~ 0.9992；0.0182 ~ 0.9559；0.928 ~ 0.9941，因此碳化 1、2 與 3 號材料吸附水中砷符合擬二階動力方程式，與實際平衡吸附量結果相近，在二階動力方速率常數(k_2)方面發現當平衡吸附量越高時，吸附常數(k_2)值就越小。

擬一階動力方程式公式： $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

擬二階動力方程式公式： $t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) \cdot t$

q_e ：最大吸附量(mg/g)

q_t ：隨時間變化之吸附劑(mg/g)

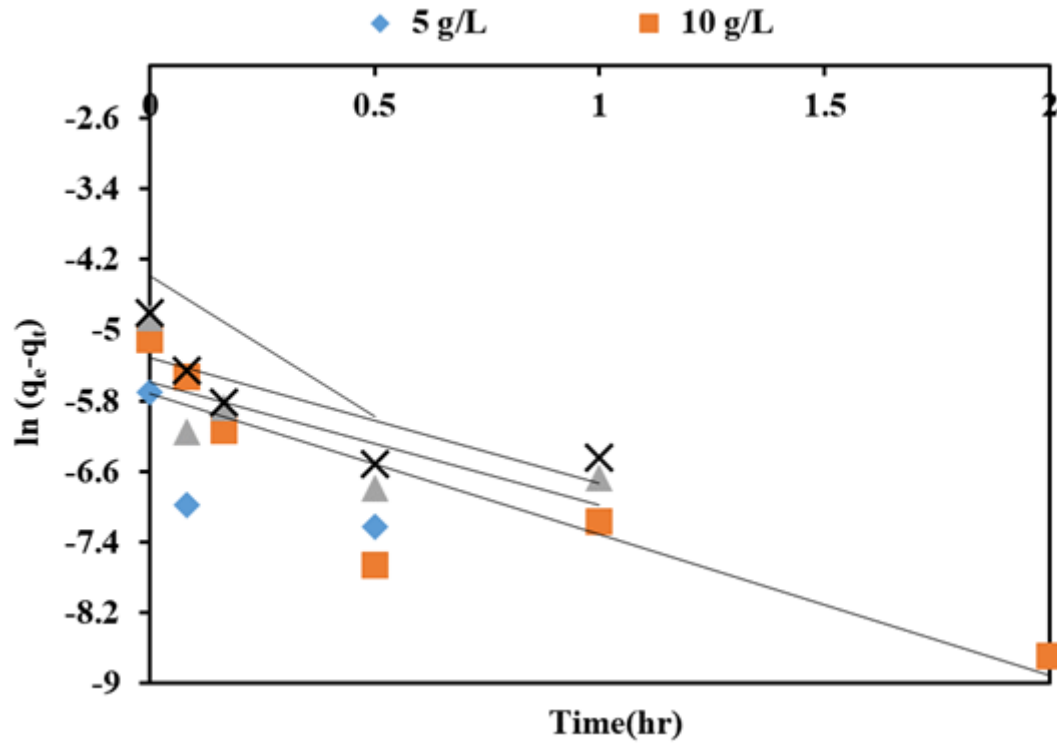
k_1 ：擬一階方程式之吸附速率常數(1/h)

k_2 ：擬二階方程式之吸附速率常數(g/mg/h)

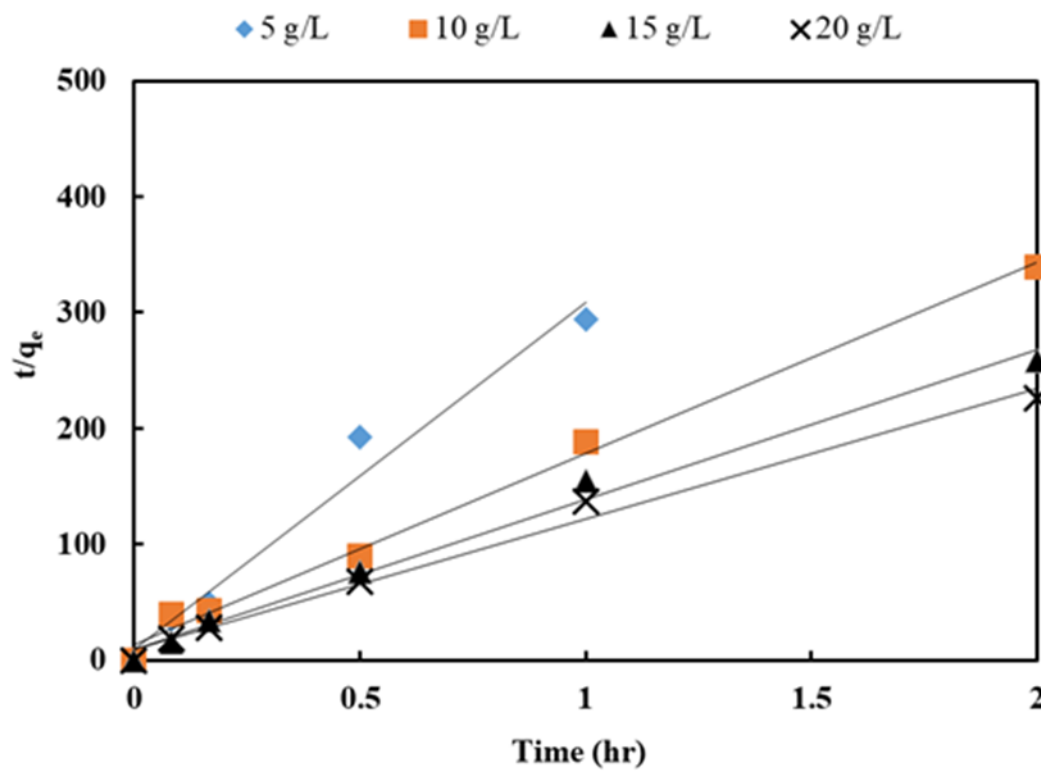
本研究利用擬一階動力方程式(pseudo-first order kinetic model)與擬二階動力方程式(pseudo-second order kinetic model)來探討吸附材料吸附水中砷之吸附速率。1、2、3、4 與 5 號材料之一階動力方程式模擬如圖 4.13 ~ 4.17 所示。以 $\ln(q_e - q_t)$ 對時間(T)做圖，可以求得一階動力模式圖，其斜率為速率常數(k_1)值。實驗結果顯示，1、2、3、4 與 5 號材料吸附動力皆符合二階反應動力方程式。實驗數據套用在吸附動力模式探討下可得知本實驗所用之吸附劑皆屬符合擬二階動力學模式，此動力模式為化學性吸附模式(Chemical Adsorption)，顯示水中砷與吸附劑表面之官能基原子間發生電子的交換、轉移或共有，形成吸附化學鍵的吸附作用。



第四章 結果與討論



(A)

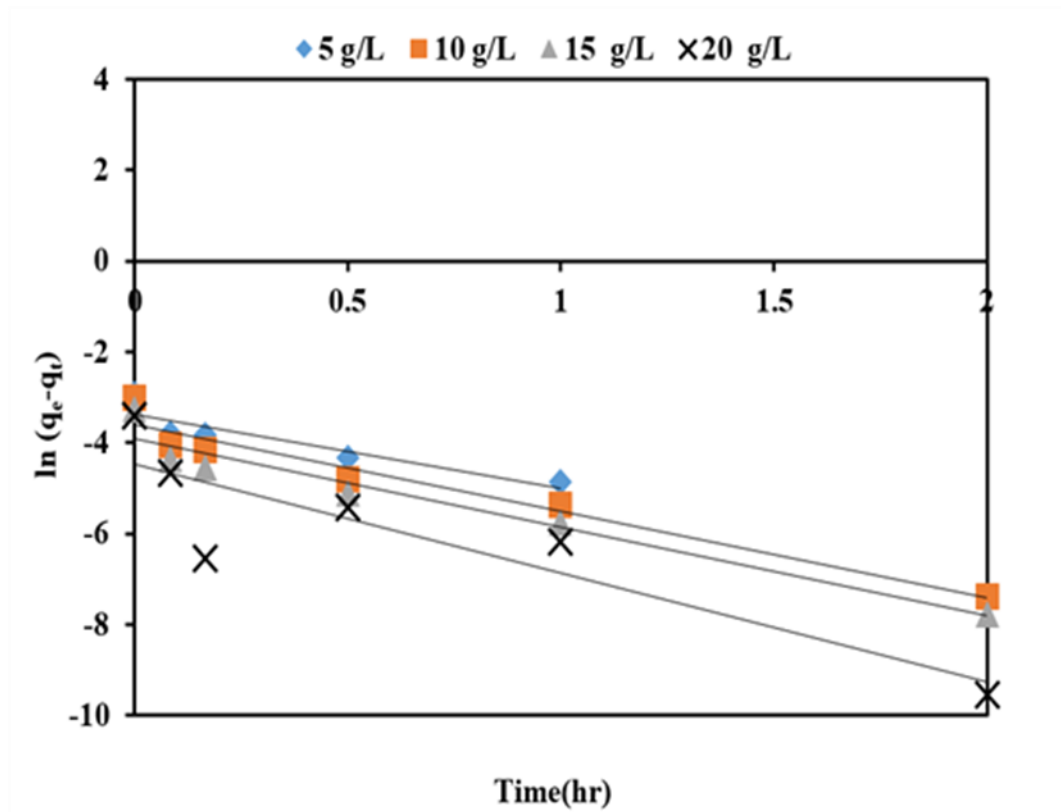


(B)

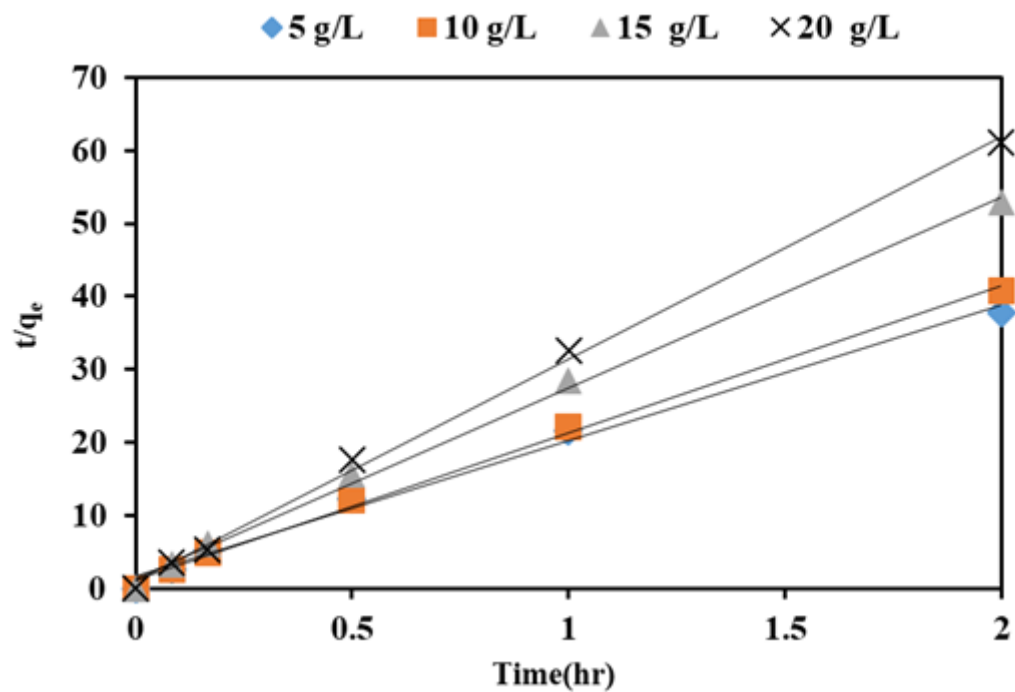
圖 4.13 1 號材料對砷液相吸附擬模擬結果擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水



(A)

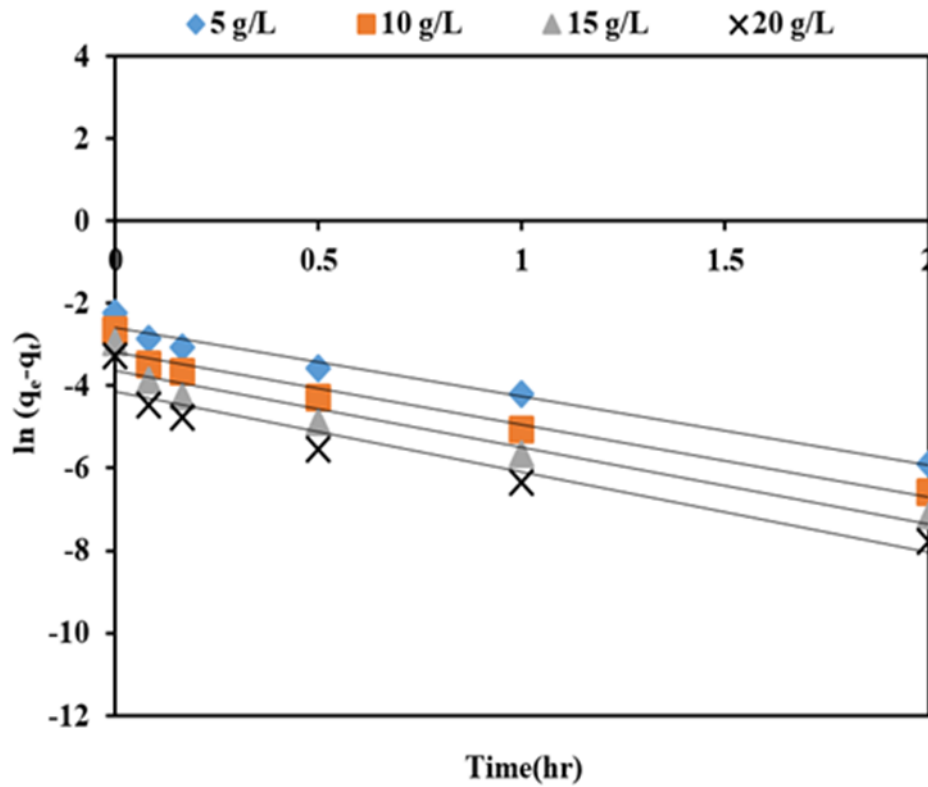


(B)

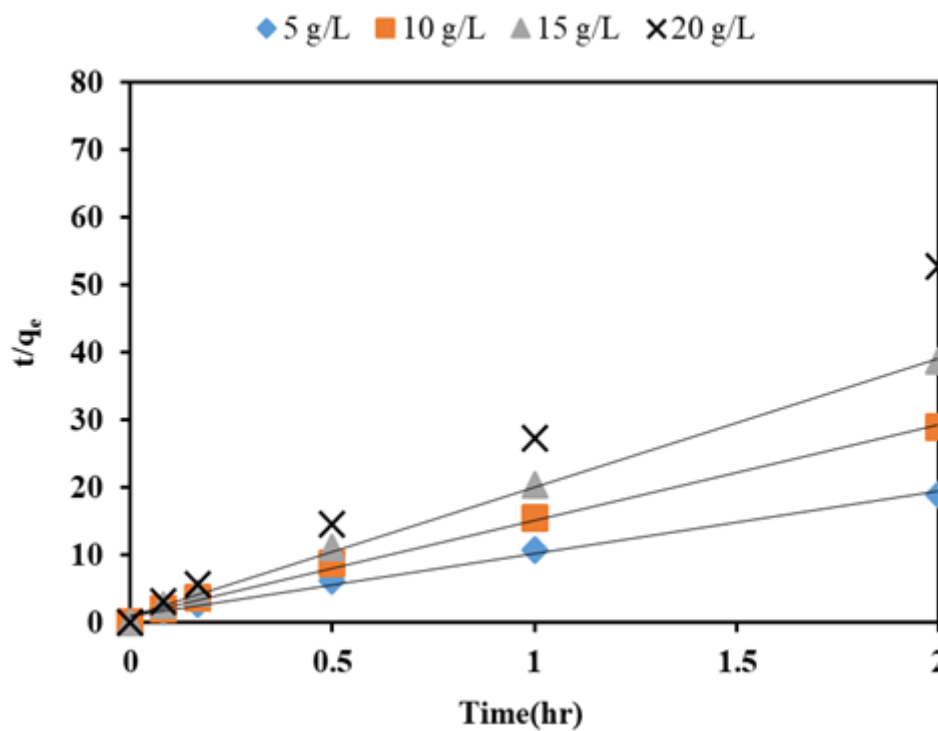
圖 4.14 2 號材料對砷液相吸附擬模擬結果擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式



第四章 結果與討論



(A)



(B)

圖 4.15 3 號材料對砷液相吸附擬模結果擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

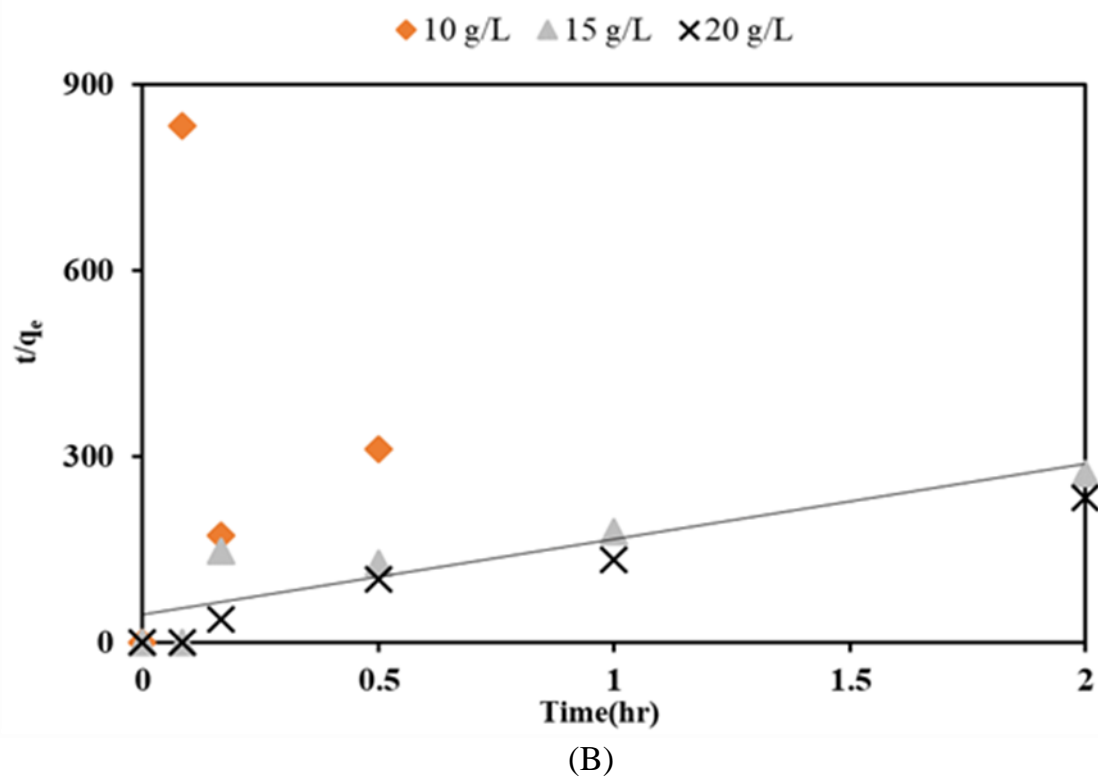
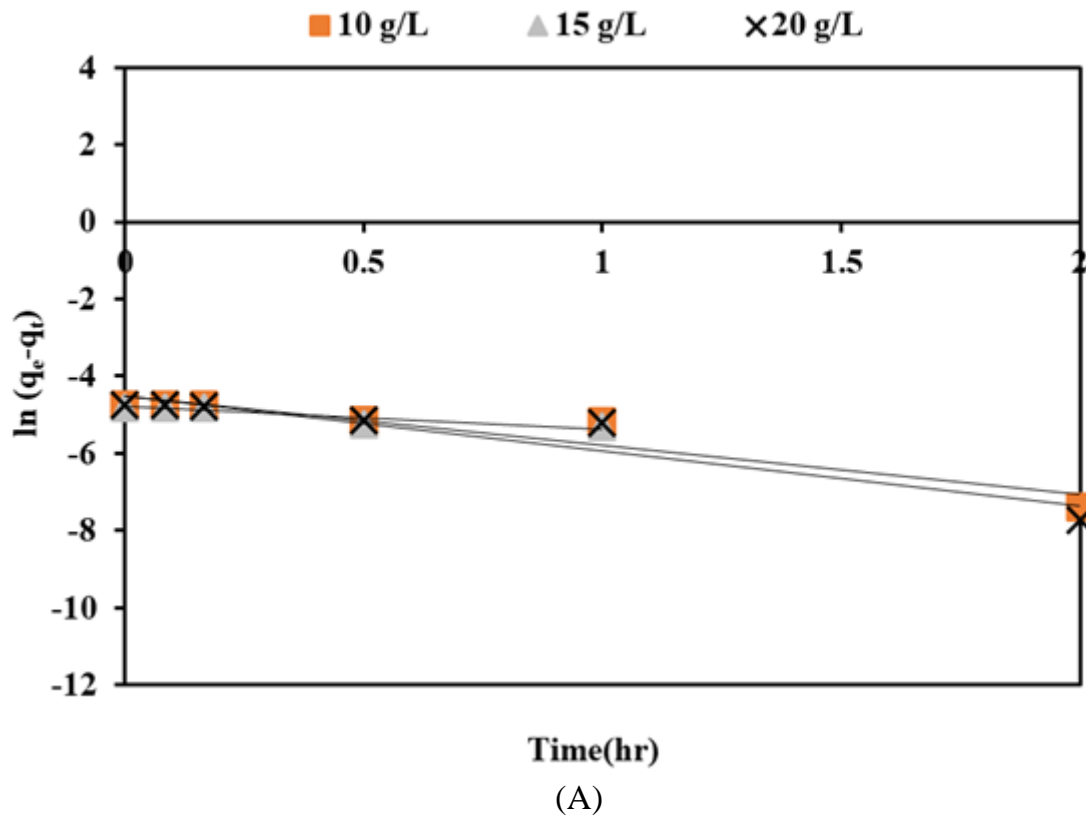
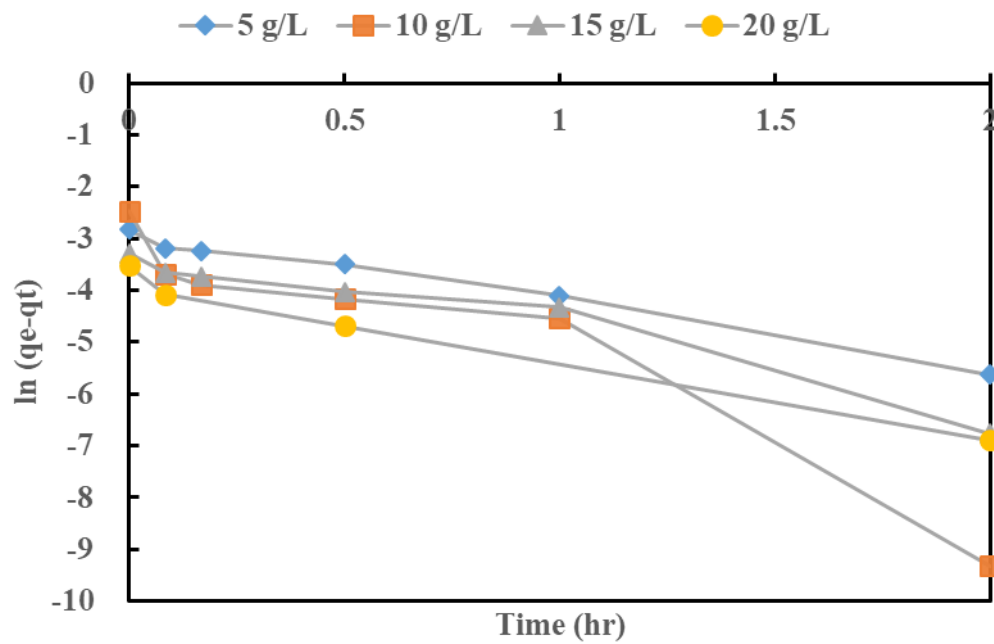


圖 4.16 4 號材料對砷液相吸附擬模擬結果

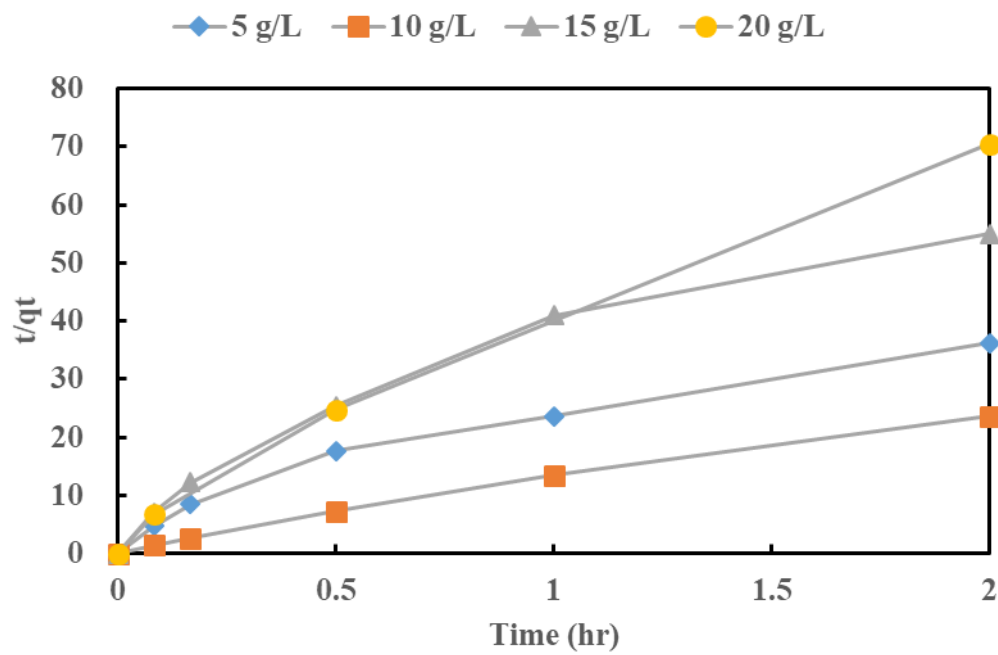
(A) 擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式



第四章 結果與討論



(A)



(B)

圖 4.17 5 號材料對砷液相吸附擬模擬結果

(A) 擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

表 4.2 不同劑量之吸附材料對砷之去除率

污 染 物	濃 度 (mg/L)	吸附材料(g/L)		吸附量(mg/g)	去 除 率(%)
As (III)	1	1 號材料	5	0	0
			10	0.0059	5.3
			15	0.0077	10.4
			20	0.0089	15.9
		2 號材料	5	0.0530	25.4
			10	0.0491	44.6
			15	0.0378	52.1
			20	0.0328	59.8
		3 號材料	5	0.1054	48.5
			10	0.0693	62.4
			15	0.0517	68.3
			20	0.0380	69.6
		4 號材料	5	0	0
			10	0.0082	7.5
			15	0.0073	10.1
			20	0.0086	15.8
		5 號材料	5	0.0552	26.7
			10	0.0848	58.2
			15	0.0364	54.6
			20	0.0284	53.9



表 4.3 不同劑量之吸附材料對砷吸附動力參數

污 染 物	濃 度 (mg/L)	吸 附 材 料 (g/L)		First order		Second order		
				k_1 (1/hr)	R^2	k_2 (1/hr)	q_e (mg/g)	R^2
As (III)	1	1 號材料	5	4.3775	0.0427	10,037	0.003	0.9756
			10	5.5787	0.6469	2,000	0.006	0.9937
			15	5.5843	0.5480	1,917	0.008	0.9906
			20	5.3052	0.6823	1,381	0.009	0.9896
		2 號材料	5	3.3862	0.8301	209	0.054	0.9919
			10	3.9135	0.9453	500	0.038	0.9976
			15	3.6006	0.9496	346	0.050	0.9971,
			20	4.4575	0.7893	965	0.033	0.9981
		3 號材料	5	2.5953	0.9744	91	0.108	0.9925
			10	3.1876	0.9550	203	0.071	0.9967
			15	3.6343	0.9321	377	0.052	0.9984
			20	4.138	0.9041	743	0.038	0.9992
		4 號材料	5	-	-	-	-	-
			10	4.5197	0.9002	57.4	0.009	0.0182
			15	4.7957	0.8918	1,152	0.008	0.7765
			20	4.5041	0.8918	1,152	0.009	0.9559
		5 號材料	5	2.9289	0.9862	64.5	0.059	0.9406
			10	2.8364	0.9031	204.9	0.085	0.9941
			15	3.3053	0.9394	104.7	0.038	0.928
			20	3.7788	0.9834	329.9	0.029	0.9895

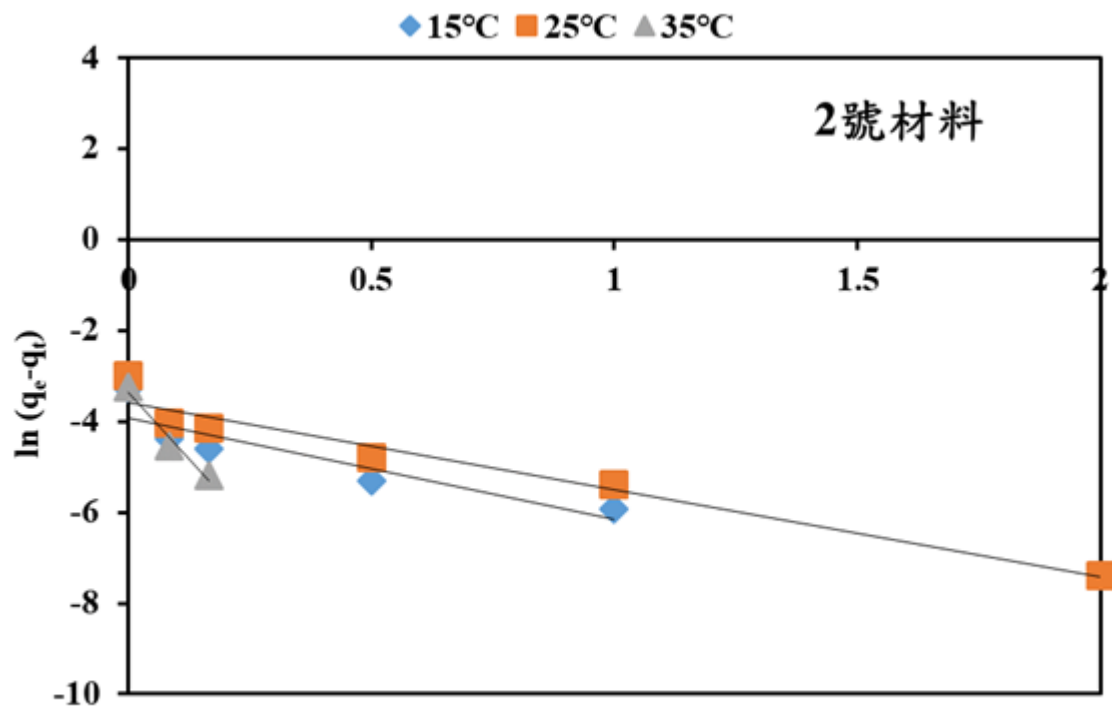
4.3.2 不同溫度動力吸附模式

本實驗砷初始濃度分別 1 mg/L，添加 10 g/L 之 2 號、3 號與 5 號吸附材料，溫度分別控制於 15、25 及 35°C。藉由藉由 Lagergren 動力模式分析可進一步了解吸附劑於吸附液相物質之機制(Mohd Din et al., 2009)。Lagergren 吸附動力模式分為擬一階動力與擬二階動力方程式。

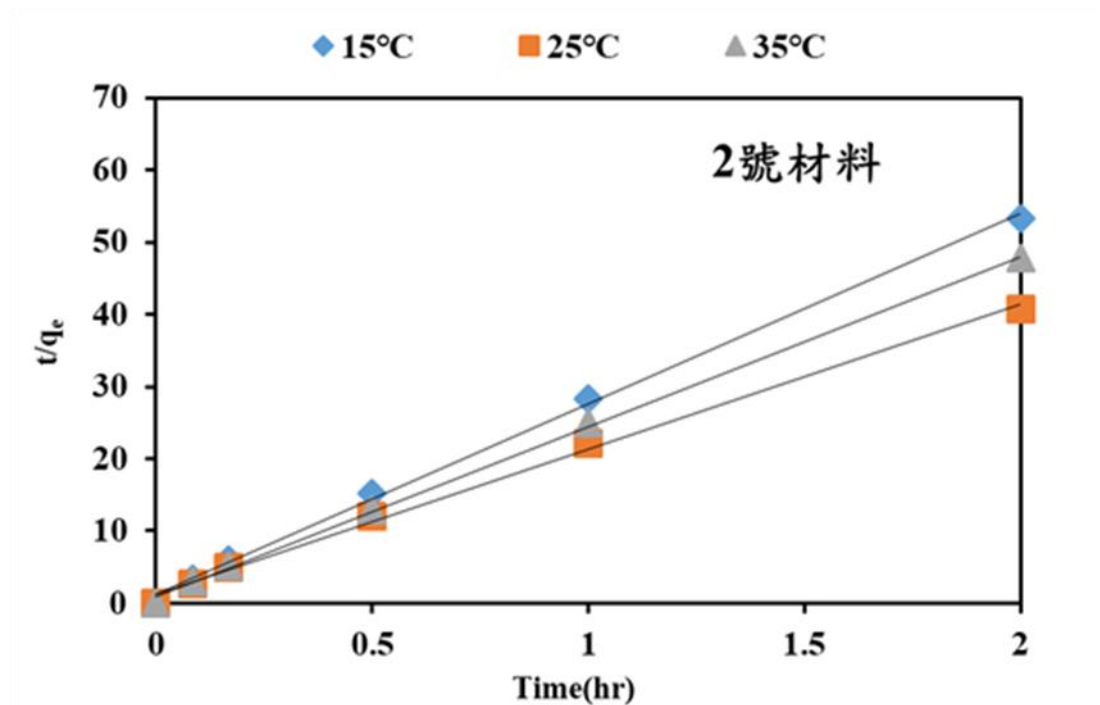
由圖 4.18~圖 4.20 可知，砷組別模擬一階動力之 R^2 值都不好，2 號、3 號與 5 號材料在 15、25 及 35°C 下之 R^2 值介於 0.8265 ~ 0.9637；0.6332 ~ 0.9713；0.5411 ~ 0.7498，而 2 號、3 號與 5 號材料在 15、25 及 35°C 下二階動力方程式 R^2 值介於 0.9938~ 0.9993；因此 2 號、3 號與 5 號材料吸附水中砷溶液較符合二階動力方程式(如表 4.4)，與實際平衡吸附量結果相近，在二階動力方速率常數方面發現當平衡吸附量越高時，吸附常數值就越小。



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水



(A)



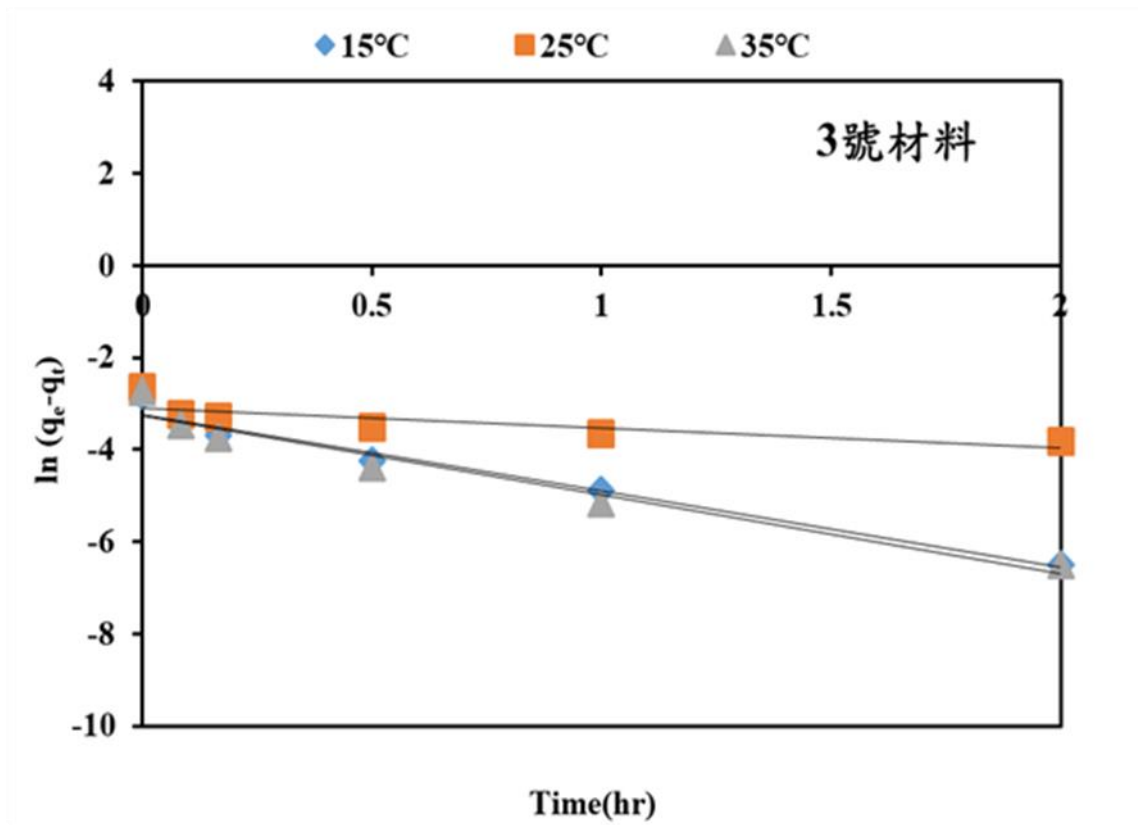
(B)

圖 4.18 2 號吸附劑材料於不同溫度下對砷液相吸附擬模擬結果

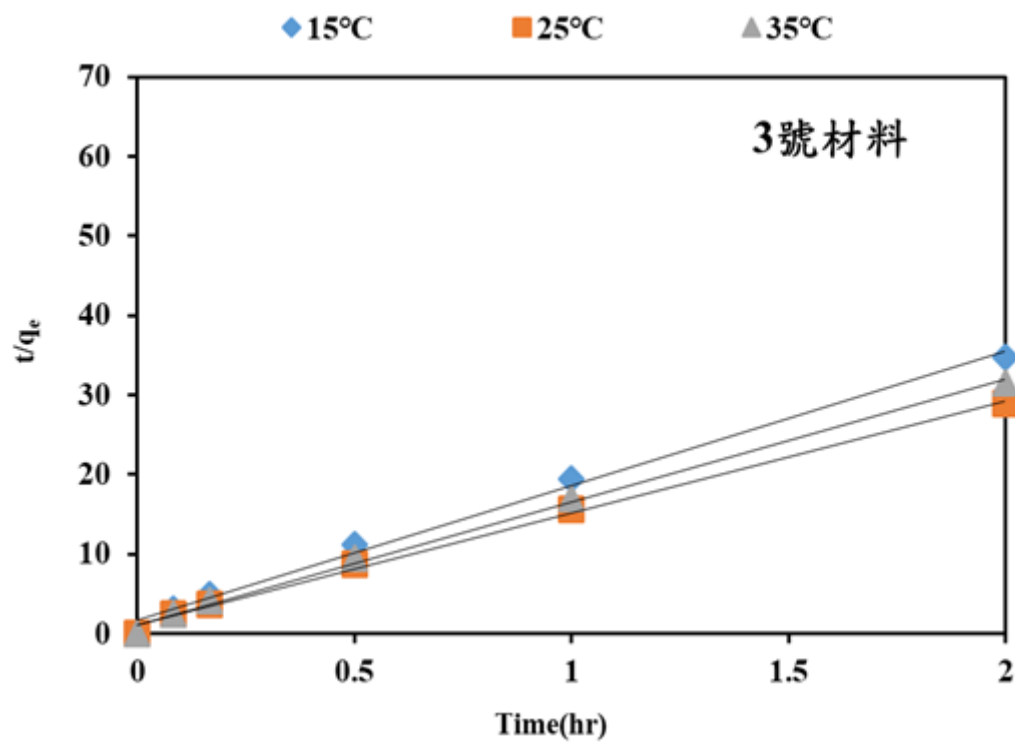
(A)擬一階吸附動力模式(B) 擬二階吸附動力模式



第四章 結果與討論



(A)



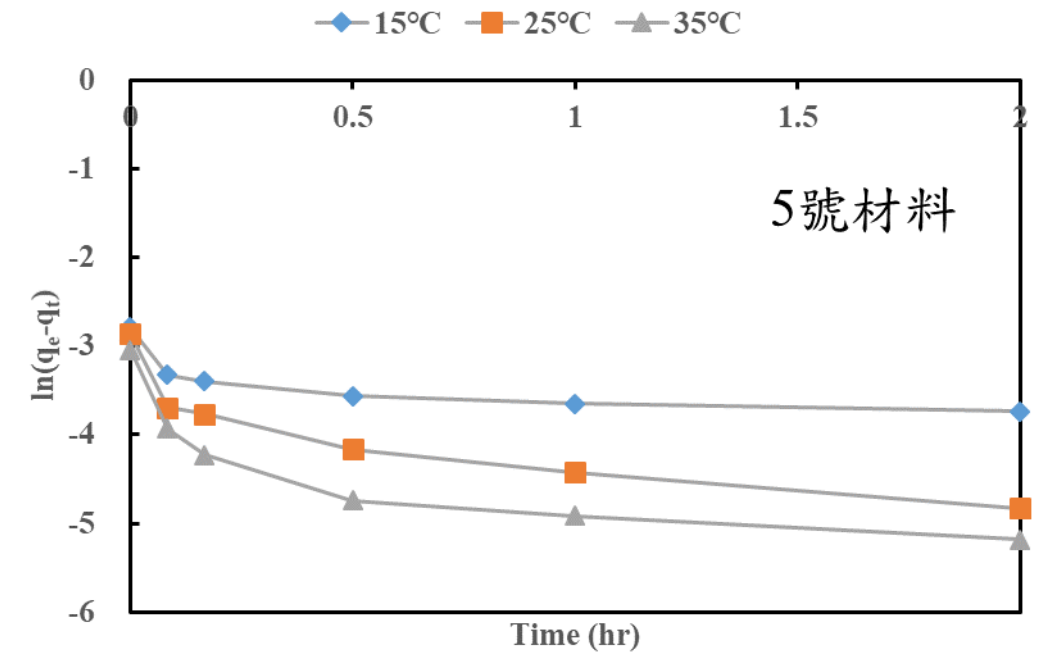
(B)

圖 4.19 3 號吸附劑材料於不同溫度下對砷液相吸附擬模擬結果

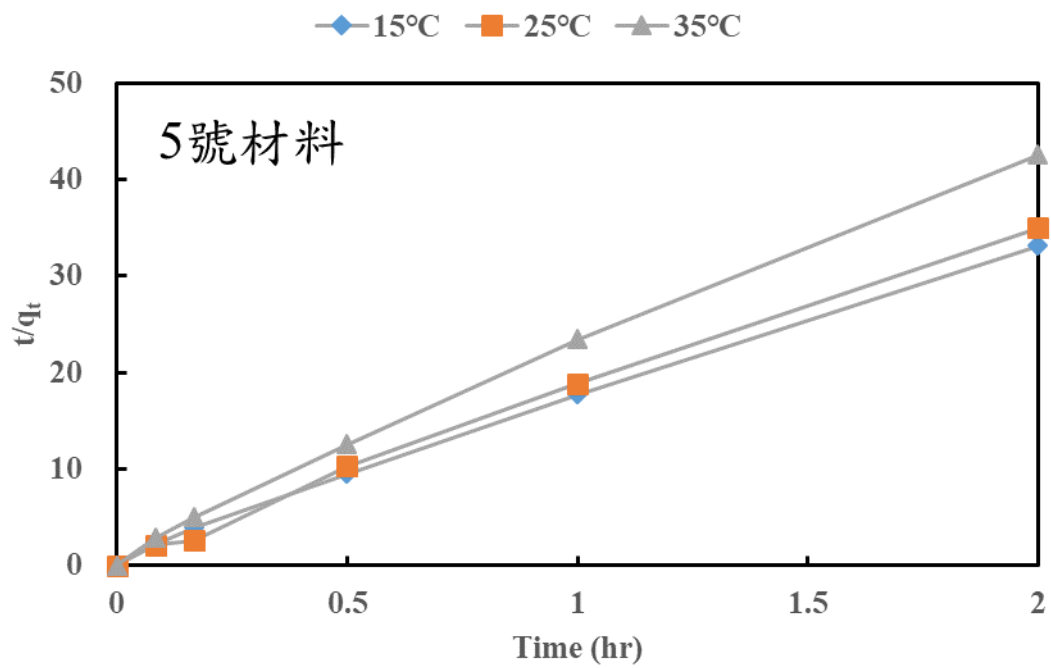
(A) 擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水



(A)



(B)

圖 4.20 3 號吸附劑材料於不同溫度下對砷液相吸附擬模擬結果

(A) 擬一階吸附動力模式 (B) 擬二階吸附動力模式



表 4.4 吸附劑材料於不同溫度下對砷吸附動力參數

污 染 物	吸 附 材 料 (g/L)		Temperature (°C)	First order		Second order		
				k ₁ (1/hr)	R ²	k ₂ (1/hr)	q _e (mg/g)	R ²
As (III)	2 號	10	15	3.9167	0.8265	577	0.038	0.9985
			25	3.6006	0.9496	346	0.050	0.9971
			35	3.367	0.9637	805	0.038	0.9993
	3 號		15	3.2291	0.9713	177	0.059	0.9938
			25	3.0949	0.6332	180.6	0.071	0.9966
			35	3.2606	0.9502	211	0.065	0.9969
	5 號		15	3.2077	0.5411	299.1	0.061	0.998
			25	3.4742	0.7498	567.5	0.057	0.9965
			35	3.8298	0.644	353.1	0.048	0.9967



4.4 等溫吸附

為了探討 2 號與 3 號材料對砷過程的吸附行為，本研究將以不同濃度相同劑量進行 2 號與 3 號材料之等溫吸附試驗，將實驗所獲得之數據分別代入 Langmuir 及 Freundlich 兩種方程式中，即可得知 2 號與 3 號材料與砷污染物之等溫吸附方程式。實驗中，將控制溫度為 25°C，將吸附劑加入含不同砷溶液濃度分別 0.5、1、5、10 與 20 mg/L；使用 ICP 分析批次試驗中砷之濃度變化，探討其達平衡之吸附量(q_e (mg 砷/g- Adsorbent))，得到種等溫平衡式來探討液相-固相間之吸附關係。圖 4.21~4.25 為砷之等溫吸附實驗結果，兩種等溫吸附方程式之參數值如表 4.5 及表 4.6 所示。砷之 Freundlich 等溫吸附方程式 R^2 值分別為 0.9916、0.8865、0.8158 及 0.9679。Langmuir 等溫吸附方程式 R^2 值分別為 0.9651、0.9925、0.9644 及 0.9897。Langmuir Isotherm 公式(Doğan et al., 2008; Srihari & Das, 2008)。

$$q_e = (q_m k_a C_e) / (1 + k_a C_e)$$

q_e (mg/g) = 固相吸附濃度平衡

C_e (mg/L) = 液相吸附濃度平衡

q_m (mg/g) = 吸附飽和最大量

$$R_L = 1 / (1 + b C_0)$$

C_0 = 初始濃度(砷)

b = Langmuir 常數(L/mg)

$R_L > 1$ 為不利吸附； $R_L = 1$ 為線性； $0 < R_L < 1$ 為有利吸附； $R_L = 0$ 不可逆反應(P. Wang et al., 2014)。實驗結果顯示，吸附劑材料吸附砷之吸附飽和 q_m 值分別為 0.0719 (mg/g)、0.1103 (mg/g)、0.0120 及 0.0250 (mg/g)。實驗結果顯示，吸附劑材料對砷之移除效率佳。 R_L 值分別為 0.9993、0.9925、0.9861 及 0.9992(10 g/L- As(III))； $R_L < 1$ 表示有利吸附。而由 Freundlich 等溫吸附方程式所求得的 n 值來看(當 $n > 1$ 為有利吸附)，吸附劑材料對砷之 n 值分別為 1.1727 (2 號材料)、1.336 (3 號材料)、1.1054 (4 號材料)， n 值皆大於 1，故 2、3 與 4 號材料吸附劑對 As(III) 污染物種屬有利行吸附(Allen, McKay, & Khader, 1988; Langmuir, 1918)。由結果顯示，Langmuir 等溫吸附方程式對 As(III) 污染物之吸附有最佳之模擬結果，將等溫吸附時驗結果代入 Langmuir 等溫吸附方程式以得到本研究所建議之最佳操作條件，其方程式如下所示。



第四章 結果與討論

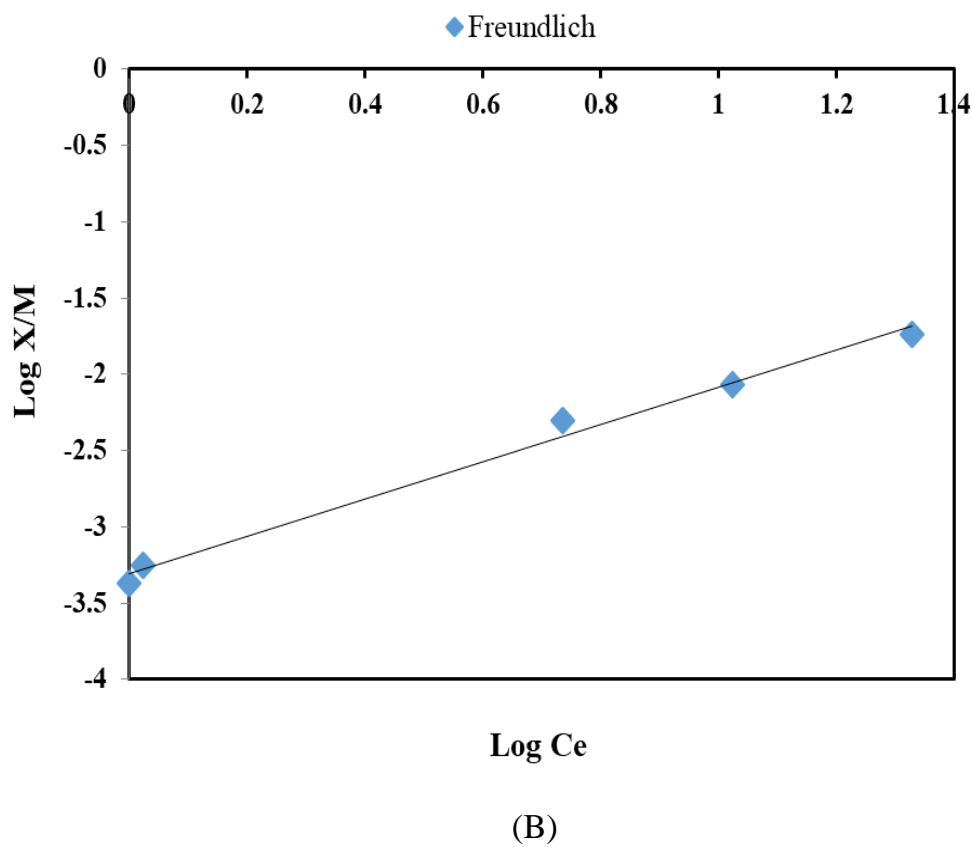
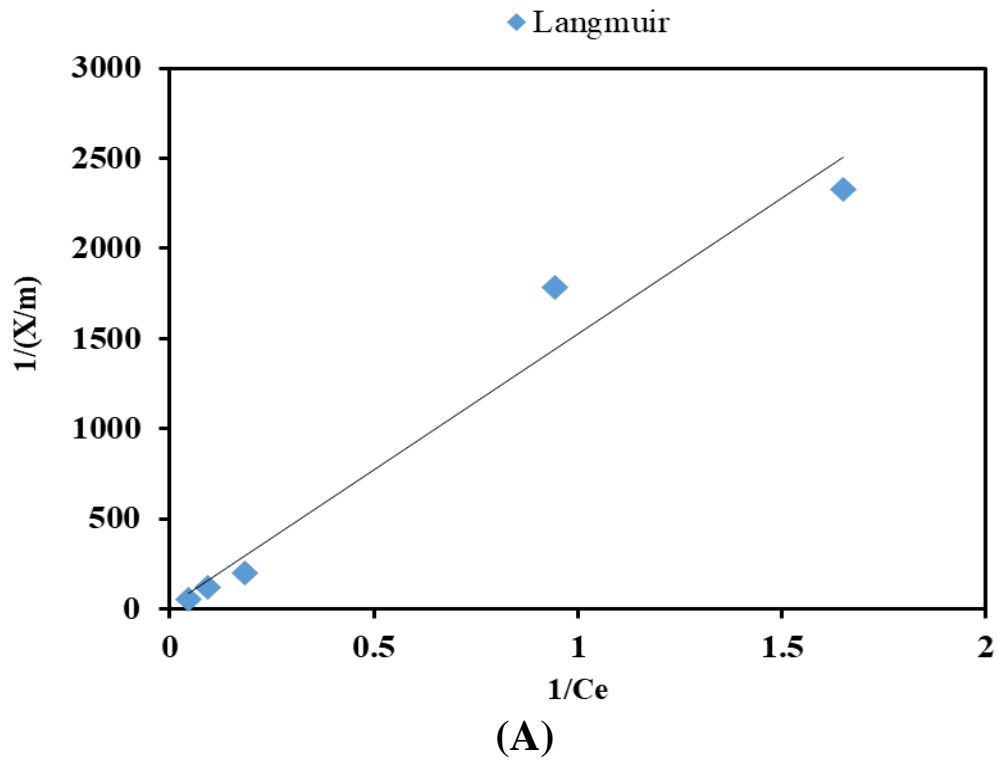


圖 4.21 1 號材料吸附 As(III) 吸附方程式結果

(A) Langmuir ; (B) Freundlich (克數 10 g/L ; T = 25 °C)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

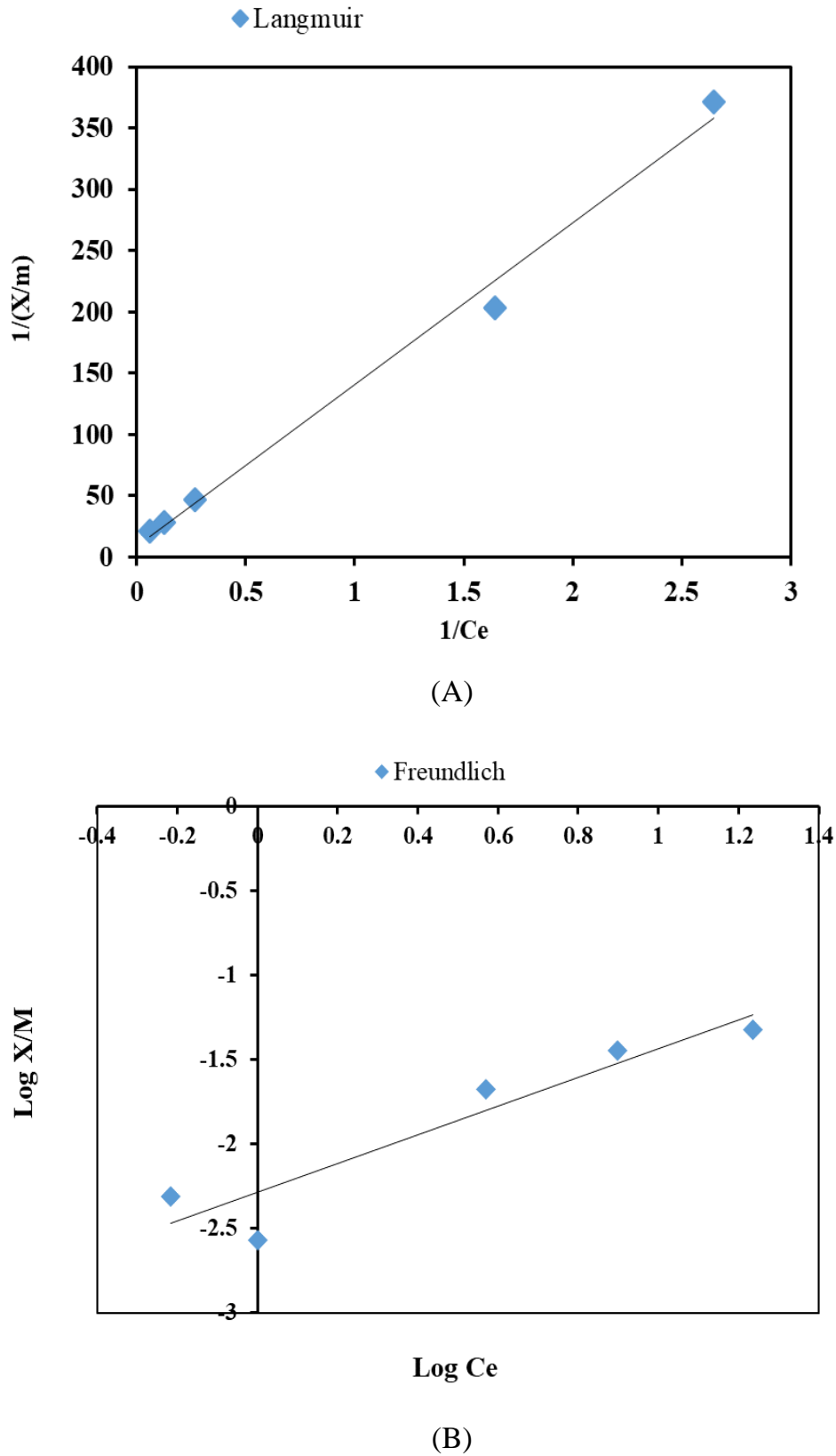


圖 4.22 2 號材料吸附 As(III) 吸附方程式結果

(A) Langmuir ; (B) Freundlich (克數 10 g/L ; T = 25 °C)



第四章 結果與討論

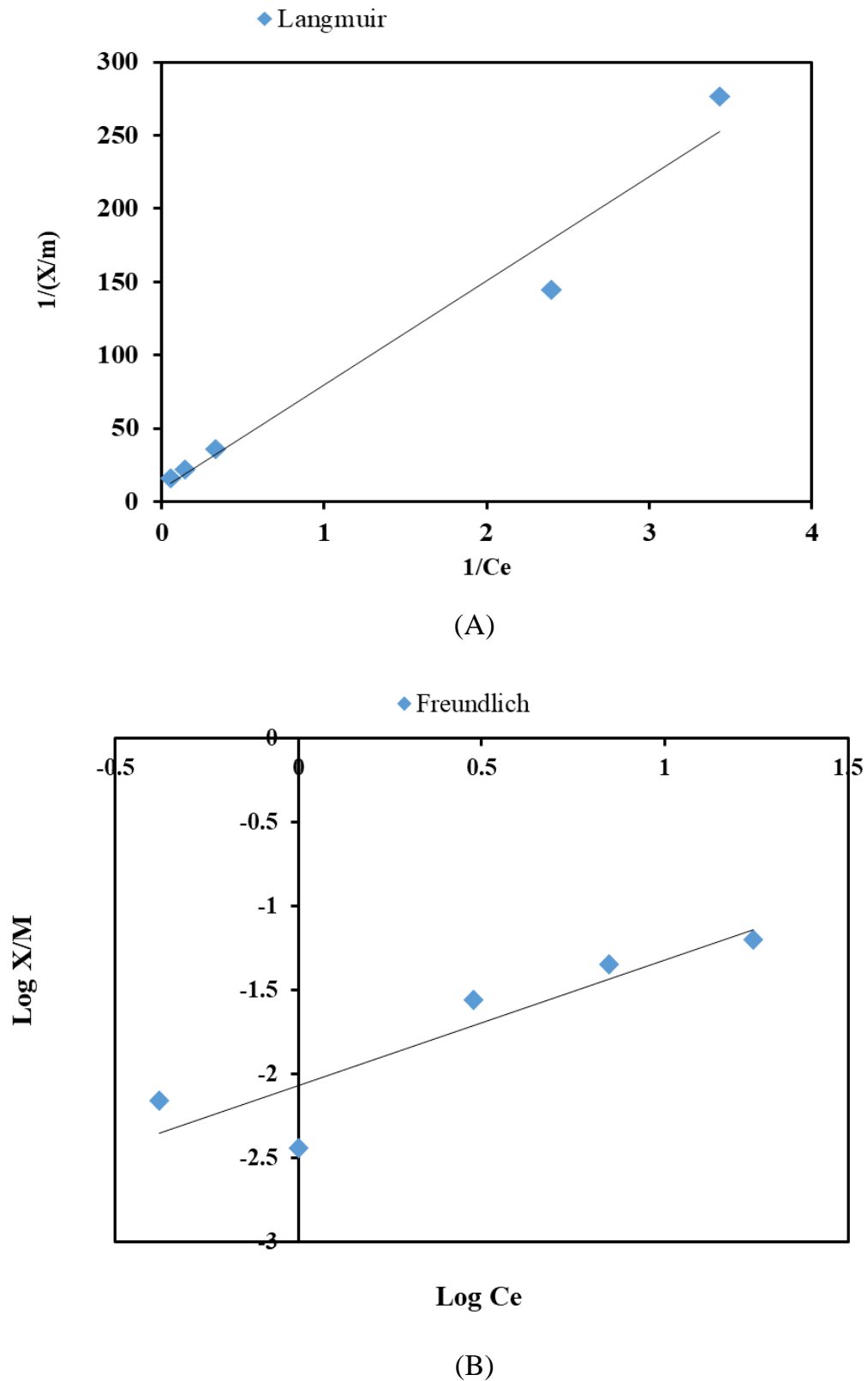
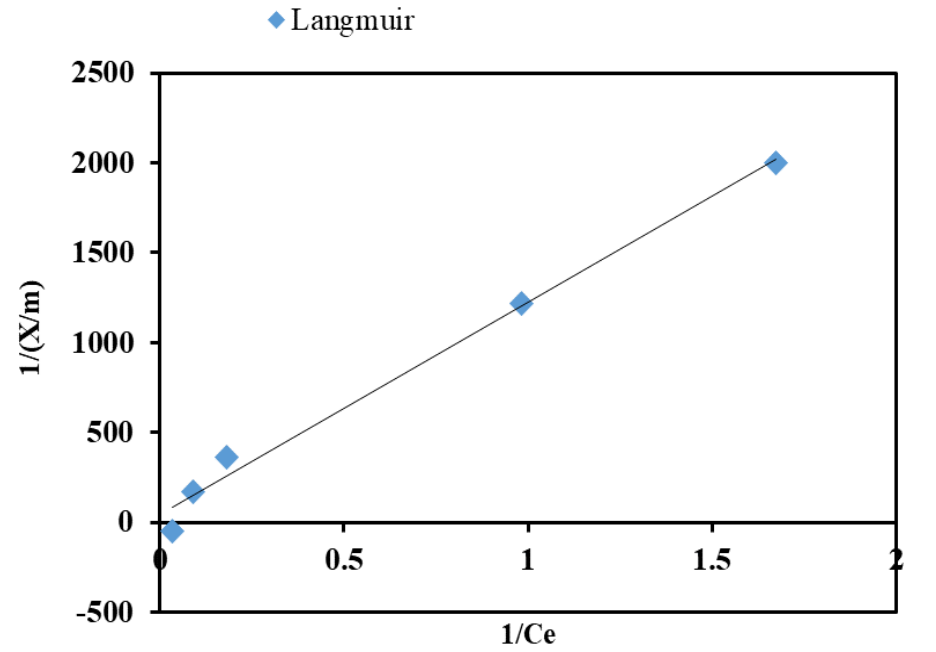


圖 4.23 3 號材料吸附 As(III) 吸附方程式結果

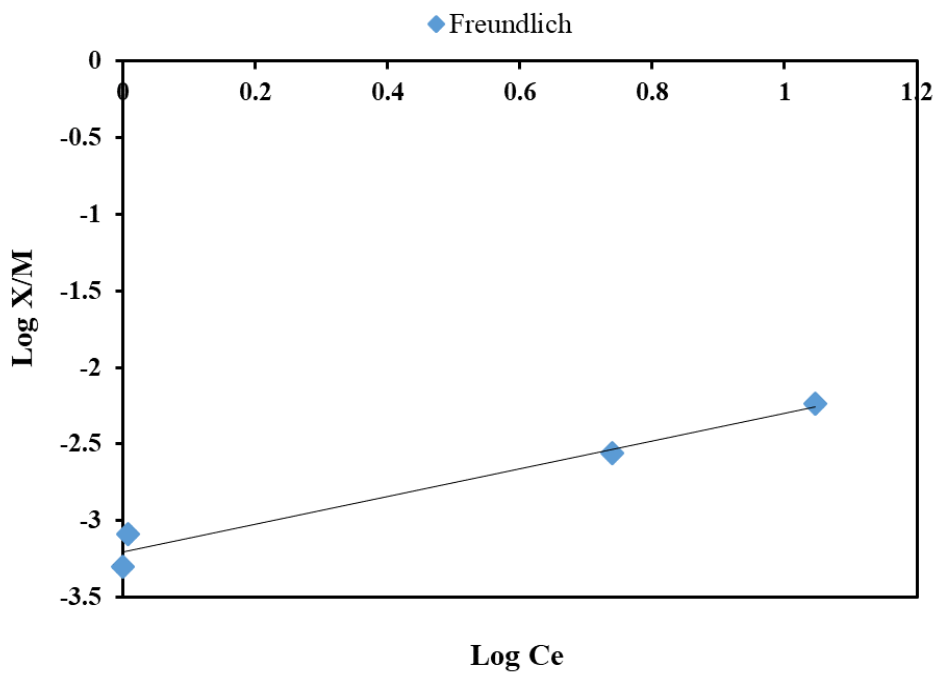
(A) Langmuir ; (B) Freundlich (克數 10 g/L ; T = 25 °C)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水



(A)



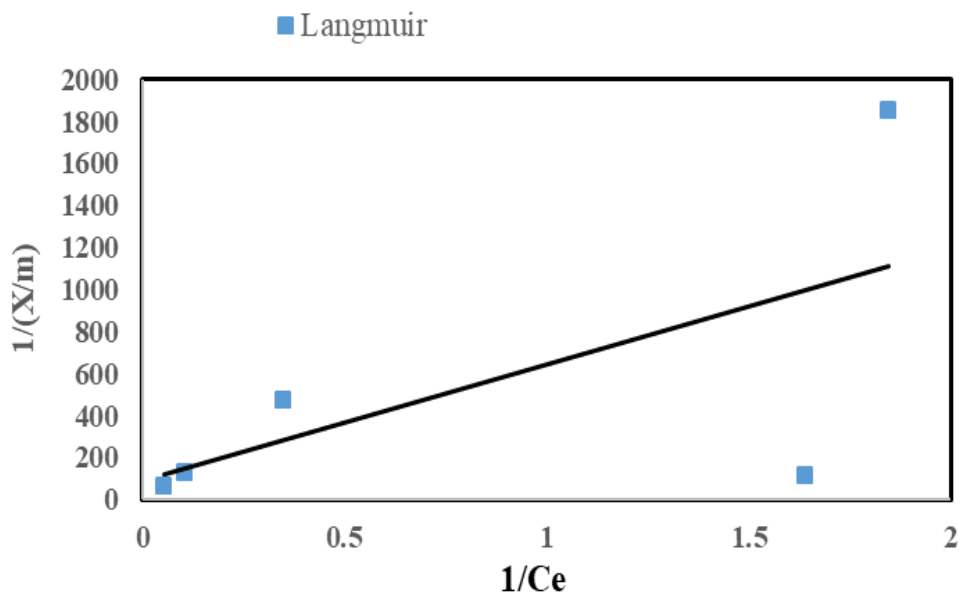
(B)

圖 4.24 4 號材料吸附 As(III) 吸附方程式結果

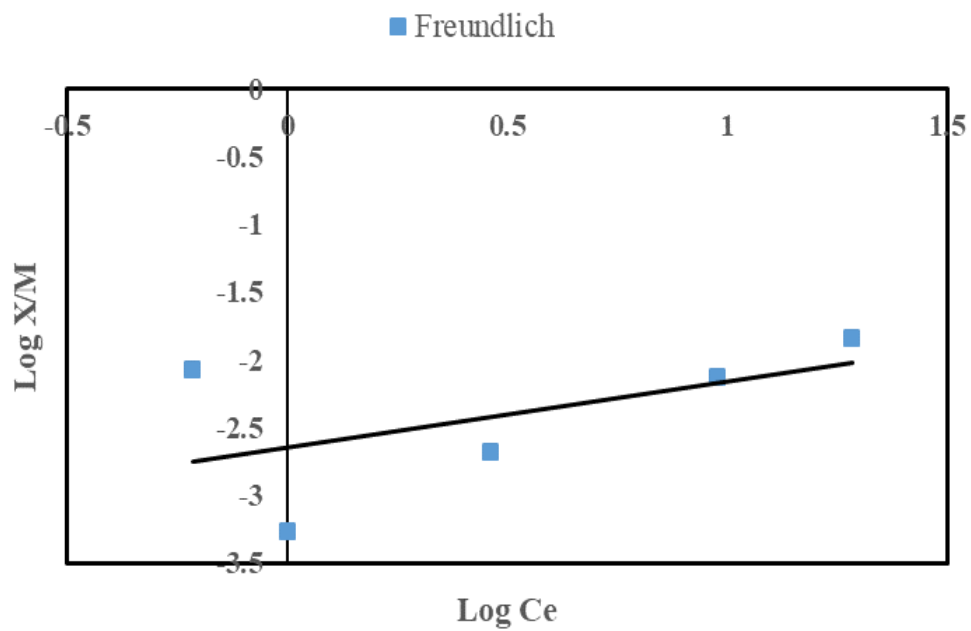
(A) Langmuir ; (B) Freundlich (克數 10 g/L ; T = 25 °C)



第四章 結果與討論



(A)



(B)

圖 4.25 5 號材料吸附 As(III) 吸附方程式結果

(A) Langmuir ; (B) Freundlich (克數 10 g/L ; T = 25 °C)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

表 4.5 吸附劑材料吸附 As(III)之 Langmuir Isotherm 參數(實驗溫度 25°C)

吸附劑	克數 (g/L)	方程式	參數			R ²
			q _s (mg/L)	K(L/mg)	R _L	
1 號材料	10	$q_e = 6.62 \times 10^{-4} C_e/1 + 0.0092 C_e$	0.07192	0.0092	0.9993	0.9651
2 號材料		$q_e = 7.58 \times 10^{-3} C_e/1 + 0.0687 C_e$	0.11029	0.0687	0.9925	0.9925
3 號材料		$q_e = 1.41 \times 10^{-3} C_e/1 + 0.1176 C_e$	0.01196	0.1176	0.9861	0.9644
4 號材料		$q_e = 8.45 \times 10^{-4} C_e/1 + 0.0338 C_e$	0.02501	0.0338	0.9992	0.9897
5 號材料		$q_e = 1.81 \times 10^{-3} C_e/1 + 0.1614 C_e$	0.01123	0.1614	0.9982	0.4052

表 4.6 吸附劑材料吸附 As(III)之 Freundlich Isotherm 參數(實驗溫度 25°C)

吸附劑	克數 (g/L)	方程式	參數			R ²
			k	1/n	n	
1 號材料	10	$q_e = 2007 C_e^{1.2152}$	2,007	1.2152	0.8229	0.9916
2 號材料		$q_e = 194 C_e^{0.8527}$	194	0.8527	1.1727	0.8865
3 號材料		$q_e = 117 C_e^{0.7484}$	117	0.7484	1.336	0.8158
4 號材料		$q_e = 1590 C_e^{0.9047}$	1,590	0.9047	1.1054	0.9679
5 號材料		$q_e = 436 C_e^{0.2868}$	436	0.487	2.0534	0.2868



4.5 吸附動力模式預測結果

依上述實驗結果，本研究將使用 Langmuir 及 Freundlich 兩種等溫平衡式來探討液相-固相間之吸附關係。由圖 4.26~4.28 中可發現 1、2、3、4 與 5 號材料吸附劑對砷之吸附作用遵循 Langmuir 等溫方程式，依等溫吸附實驗結果顯示， R_L 值分別為 0.9993、0.9925、0.9861、0.9992 及 0.9982 (10 g/L- As (III))，可知此吸附作用是屬於有利吸附($0 < R_L < 1$, Chao et al., 2014)。Langmuir 等溫吸附模式係假設吸附劑表面一吸附點可被吸附一個分子，亦即被吸附成單一分子層。因此可推論本試驗所選用吸附劑對砷之吸附機制，吸附材料表面上為單一單一層吸附；證實吸附材料對砷之等溫吸附模式符合 Langmuir 等溫吸附模式。



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

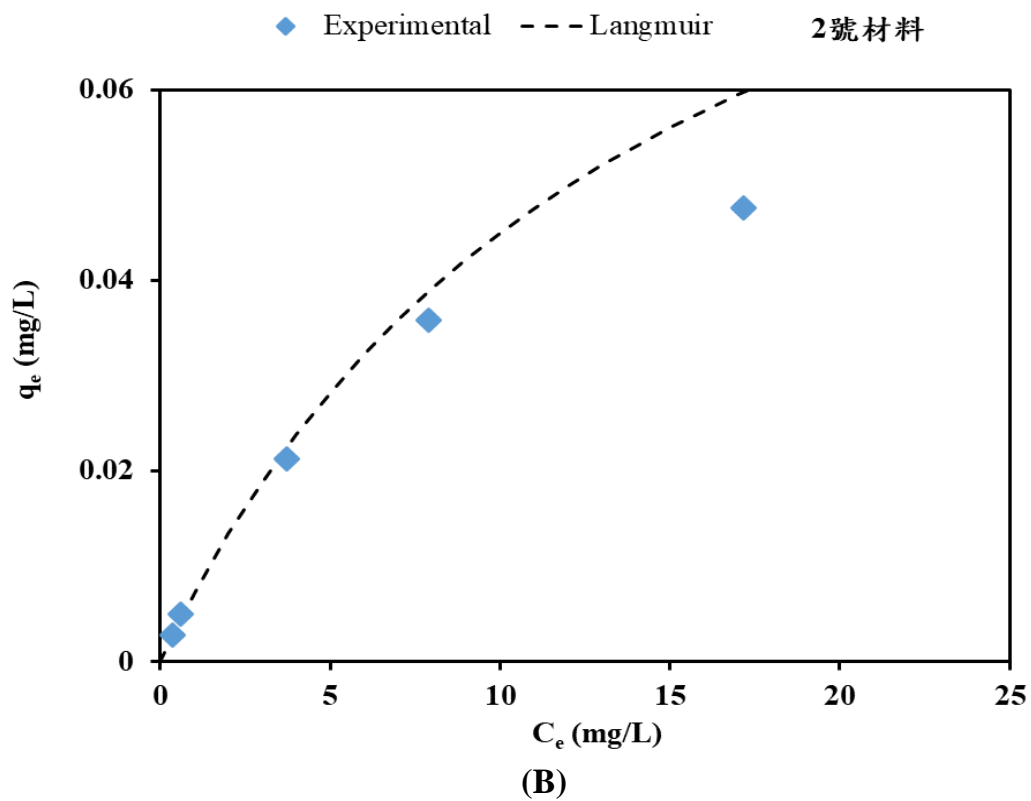
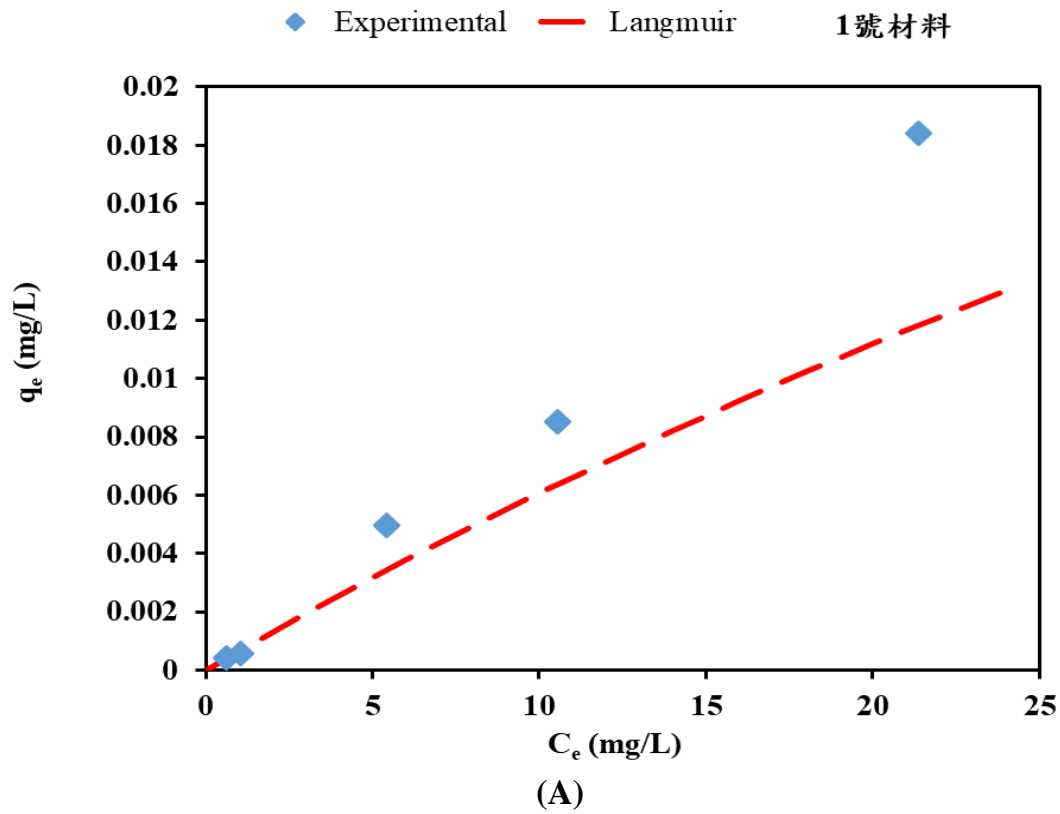


圖 4.26 等溫吸附模式模擬(A) 1 號材料；(B) 2 號材料



第四章 結果與討論

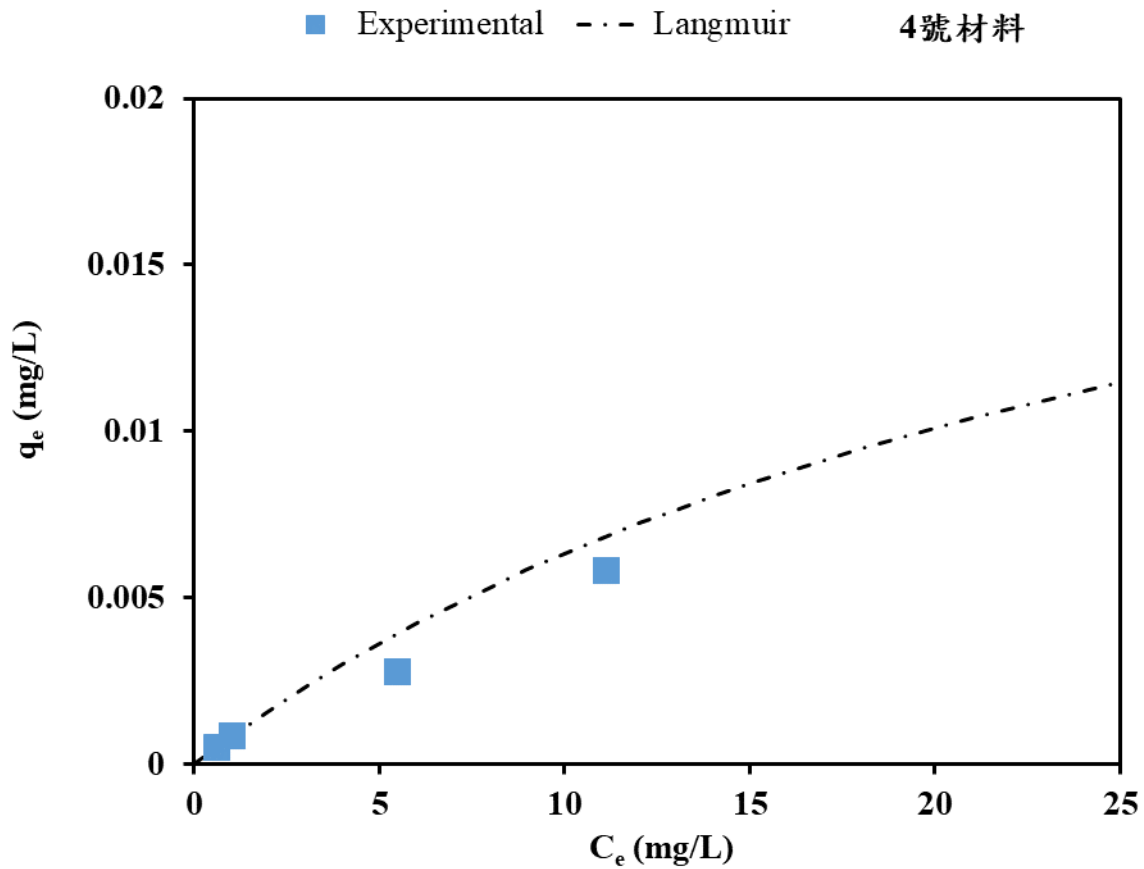


圖 4.27 等溫吸附模式模擬(4 號材料)

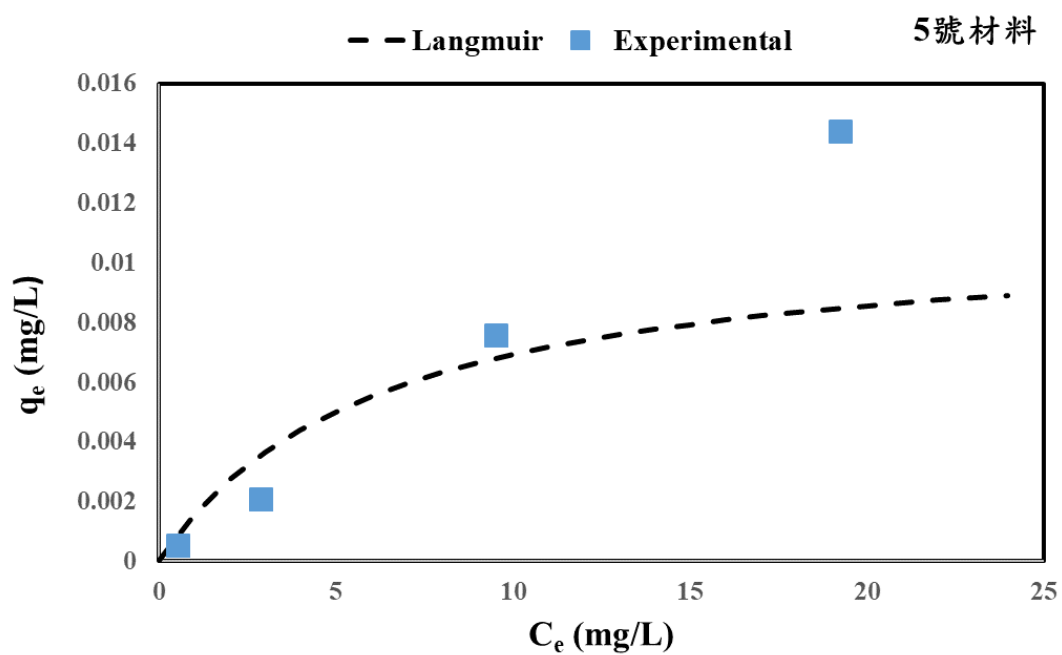


圖 4.28 等溫吸附模式模擬(5 號材料)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

4.6 桶槽試驗結果

為了探討 3 與 5 號材料對富砷地下水的整治效率，實驗水樣取自台南善化區之場址，並以此水樣進行桶槽試驗。本次桶槽試驗將以單槽式過濾器進行實驗(圖 4.29)。單槽式過濾器是以批次的方式進行實驗，其操作所需最小容積為 28 公升。實驗結果如圖 4.30 所示，現地污水中砷的濃度為 0.2 mg/L、氯鹽濃度 12.2 mg/L、硝酸鹽濃度 2.48 mg/L、亞硝酸鹽濃度 0.24 mg/L、硫酸鹽濃度 2.46 mg/L 與 5、10 和 15 g/L 的 3 號材料及 5 號材料進行桶槽實驗。在小時反應時間內三之去除率分別為 93.11、74.18 與 84.76%；69.33、97.2 與 99.12%。而反應時間 30 分鐘內三號材料去除效率趨緩，推測已達到吸脫附平衡。在碳材劑量為 5 g/L 時，對砷去除效率為 3 號材料>5 號材料；而碳量為 10、15 g/L 時，對砷去除效率為 5 號材料>3 號材料。在 5 號材料的部分，碳材的劑量越高去除效率也越高。實驗結果顯示，3 號及 5 號材料對於富砷地下水皆有良好之去除效率，未來可應用於富砷地下水整治之用。



圖 4.29 單槽式過濾器系統

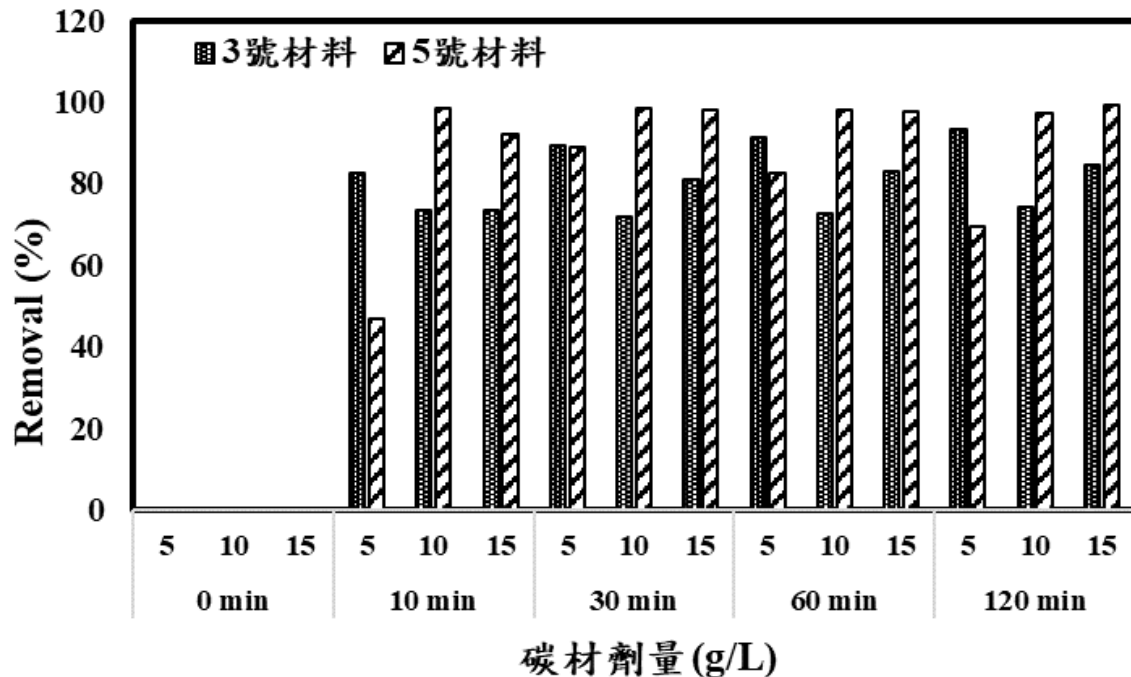


圖 4.30 不同螯合型碳材劑量對實廠廢水中砷去除效率

(實驗條件:砷濃度= 0.2 mg/L ; 1、2、3、4 與 5 號材料= 5、10 與 15 g/L)

4.7 經濟效益評估

經濟效益的部分，每公斤的新型吸附材費用為 800 元，如以吸附量為 0.1 mg/g 為基準，處理 0.1 mg/L 含砷地下水，1 公斤吸附材可處理 1000 L (1 噸) 的水，再考量過去類似吸附材處理重金屬約可重複使用 10 次以上，則每公噸水處理費用將低於 80 元。相較於離子交換樹脂、活性炭吸附與化學混凝等方法，有較高的水處理效率和較低的成本。(廖崇億、廖倍滋、陳琦玲，降低地下水中砷含量之方法比較，台灣農業研究 65 卷 第四期 420-429 頁 2016 年)

表 4.7 不同方法處理地下水之經濟效益比較

方法	處理效率	每噸地下水處理價格(元)	缺點	優點
離子交換樹脂	< 30%	3,000	價格高、效率低	處理時間短
活性炭吸附法	< 50%	1,000	價格高、效率低	處理時間短
化學混凝法	50—90%	35	處理時間長	價格低、操作容易
新型再生材料	> 90%	80	需搭配過濾設施	價格低、處理時間短



4.8 結論與建議

1. 在不同砷吸附劑劑量實驗結果，對三價砷的去除效率為 $20 > 15 > 10 > 5 \text{ g/L}$ ，當吸附材料劑量提高時，對三價砷的去除效率也越高，顯示砷吸附材料具有吸附三價砷之能力。
2. 本實驗所用之吸附劑皆屬符合擬二階動力學模式，此動力模式為化學性吸附模式(Chemical Adsorption)，顯示水中砷與吸附劑表面之官能基原子間發生電子的交換、轉移或共有，形成吸附化學鍵的吸附作用。
3. 本研究以 Langmuir model 與 Freundlich model 為等溫吸附模式之探討，研究結果顯示 Langmuir model 對吸附材去除砷具有良好的模擬結果，屬單層吸附作用。各材料在 $15\text{-}35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內，對砷之去除效率雖有不同，但差異皆於 $5\text{-}10\%$ 範圍內，顯示本研究所選用之材料適合於一般環境溫度下應用。
4. 桶槽實驗結果顯示，3 號及 5 號吸附材料對富砷地下水具有良好之處理效果，最大砷去除率分別為 93 及 99%。
5. 在桶槽實驗中，5 號材料的部分會隨著碳材劑量的增加對三價砷的吸附量也跟著提升。對三價砷的去除效率為 5 號材料 $>$ 3 號材料。而此結果與實驗室中批次實驗結果有所差異，可能是因為現地水中含有較多陰離子的成分，進而影響水中碳材的吸附效率。
6. 本計畫藉由實驗室批次實驗及桶槽實驗證實，所選用之吸附劑對富砷地下水有良好之處理效果，未來可應用於現場富砷地下水之處理。



4.9 後續工作時程

本計畫之後續工作進度如表 4.7 所示。

表 4.8 後續工作時程

項目	查核點	期中/期末 繳交時間	備註
砷地下水基本性質分析	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告
批次實驗探討 DAJU 螯合型吸 附劑與商業用活性碳對砷去除 能力	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告
吸附劑吸附飽和/脫附試驗	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告
水中砷去除之吸附動力及等溫 吸附模式之探討	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告
以管柱試驗評估吸附劑於現地 應用之效率及影響	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告
桶槽試驗	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告
特定金屬回收試驗	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告
應用可行性及經濟效益評估	110 年 05 月 110 年 11 月	110 年 08 月 111 年 01 月	期中報告 期末報告



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水



參考文獻

- Al-Jubouri, S. M., & Holmes, S. M. (2020). Immobilization of cobalt ions using hierarchically porous 4A zeolite-based carbon composites: Ion-exchange and solidification. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101059.
- Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M. J., Vo, D.-V. N., & Manan, F. A. (2021). Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123805.
- Asberry, H. B., Kuo, C.-Y., Gung, C.-H., Conte, E. D., & Suen, S.-Y. (2014). Characterization of water bamboo husk biosorbents and their application in heavy metal ion trapping. *Microchemical Journal*, 113, 59-63.
- Baruah, J., Chaliha, C, Kalita ,*, E, Nath, B.K., R.A. Field , P. Deb. Modelling and optimization of factors influencing adsorptive performance of agrowaste-derived Nanocellulose Iron Oxide Nanobiocomposites during remediation of Arsenic contaminated groundwater. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 164, 1, 53-65,2020.
- Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. *Organic Geochemistry*, 41(2), 206-213.
- Chao ,Y., Zhu , W., Wu, X.,Hou , F., Xun , S ., Wu , P ., Ji , H., Xu , H ., Li , H. Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic. *Chem. Eng. J.* 243, 60–67, 2014.
- Chen, S.L., Dzung, S.R., Yang, M.H., Chiu, K.H., Shieh, G.M., and Wai, C.M.,“As species in groundwater of the black-food disease area, Taiwan”. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 877-881.,1994
- Das, G.K . Bonifacio, C.S. Rojas , J.D . Liu , Benthem. K. V. Kennedy, I.M.. Ultra-long magnetic nanochains for highly efficient arsenic removal from water. *Journal of Materials Chemistry A* 2014.
- Devi, P. and Saroha, A.K. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresource Technology* 162, 308-315 ,2014.
- Doğan, M., Abak, H., & Alkan, M. (2008). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms.



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

- Water, Air, and Soil Pollution, 192(1), 141-153.
- Edwards, M., Chemistry of arsenic: removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. J. AWWA, 86, 64-78. , 1994.
- Edwards, M., Chemistry of arsenic: removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. J. AWWA, 86, 64-78., 1994
- Glaser, B., Lehmann, J., & 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(4), 219-230.
- Griffiths, B.S., Philippot, L. Insights into the resistance and resilience of the soil microbial community. *FEMS Microbiol. Rev.* 37, 112 - 129 , 2013.
- Guo, G., Zhou, Q. and Ma, L. Availability and Assessment of Fixing Additives for The in Situ Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: A Review. *Environmental Monitoring and Assessment* 116 (1-3), 513-528, 2006.
- Hughes, M.F, Arsenic Toxicity and Potential Mechanisms of Action, *Toxicology Letters*, Vol.133, Issue 1, pp.1-16, 2002.
- Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68(1), 167-182 , 2 003.
- Katsoyiannis, I. A., & Zouboulis, A. I. (2006). Comparative evaluation of conventional and alternative methods for the removal of arsenic from contaminated groundwaters. *Rev Environ Health*, 21(1), 25-41.
- Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, C. U., Trakal, L., & Mohan, D. (2019). Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. *Science of The Total Environment*, 694, 133427.
- Lee, P.-K., Choi, B.-Y. and Kang, M.-J. Assessment of mobility and bioavailability of heavy metals in dry depositions of Asian dust and implications for environmental risk. *Chemosphere* 119, 1411-1421 , 2015.
- Liang, B., Lehmann, J., Sohi, S. P., Thies, J. E., O'Neill, B., Trujillo, L., . Luizão, F. J. (2010).
- Mao, T.T., Yin, R., Deng, H. Effects of copper on methane emission, methanogens and methanotrophs in the rhizosphere and bulk soil of rice paddy. *Catena* 133, 233 –



- 240 , 2015.
- Mohd Din, A. T., Hameed, B. H., & Ahmad, A. L. (2009). Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 1522-1529.
- Mohd Din, A.T., Hameed, B.H., Ahmad, A.L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials In Press,Corrected Proof*. DOI:10.1016/j.jhazmat, 2008.
- Molinari. R., Argurio, P.Arsenic removal from water by coupling photocatalysis and complexation-ultrafiltration processes: a preliminary study, *Water Res.* 109 (2017) 327–336, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.054>.
- Omar, N.A., Praveena, S.M., Aris, A.Z. and Hashim, Z. Health Risk Assessment using in vitro digestion model in assessing bioavailability of heavy metal in rice: A preliminary study. *Food Chemistry* 188, 46-50 , 2015.
- Rao, G.P., Lu C., Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Sep. Purif. Technol.*, 58, 224-231, 2007.
- Roberts, K. G., Gloy, B. A., Joseph, S., Scott, N. R., & Lehmann, J. (2010). Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. *Environmental Science & Technology*, 44(2), 827-833.
- Robinson, D.A., Hockley, N., Cooper, D.M., Emmett, B.A., Keith, A.M., Lebron, I., Reynolds, B., Tipping, E., Tye, A.M., Watts, C.W., Whalley, W.R., Black, H.I.J., Warren, G.P., Robinson, J.S. Natural capital and ecosystem services, developing an appropriate soils framework as a basis for valuation. *Soil Biol. Biochem.* 57, 1023 – 1033 , 2013.
- Roy, M., Mcdonald, L.M. Metal uptake in plants and health risk assessments in metal-contaminated smelter soils. *Land Degrad. Dev.* 26, 785–792 , 2015.
- Singh, P. Sarswat , A. Pittman, C.U. Mlsna, Jr., Mohan, T.D. Sustainable Low-Concentration Arsenite [As(III)] Removal in Single and Multicomponent Systems Using Hybrid Iron Oxide–Biochar Nanocomposite Adsorbents-A Mechanistic Study, *ACS Omega* 2020, 5, 2575–2593.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568. doi:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)



以新穎循環再生型吸附劑處理砷污染地下水

- Srihari, V., & Das, A. (2008). Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71(1), 274-283
- Stafiej, A., Pyrzynska, K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Sep. Purif. Technol.*, 58, 49-52, 2007.
- Sullivan, C., Tyrer, M., Cheeseman, C. R., & Graham, N. J. D. (2010). Disposal of water treatment wastes containing arsenic — A review. *Science of The Total Environment*, 408(8), 1770-1778.
- Vareda, J. P., Valente, A. J. M., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246, 101-118. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126>
- Wang, H.Q., Zhao, Q., Zeng, D.H., Hu, Y.L., Yu, Z.Y. Remediation of a magnesium-contaminated soil by chemical amendments and leaching. *Land Degrad. Dev.* 26, 613 – 619 , 2015.
- Wang, S.-Y., M.-H. Tsai, S.-F. Lo, and M.-J. Tsai. Effects of manufacturing conditions on the adsorption capacity of heavy metal ions by Makino bamboo charcoal. *Bioresour. Technol.*, 99: 7027–7033,2008.
- WHO (World Health Organization). *Guidelines for Drinking-Water Quality*. 4th ed. GenevaWHO, 2011.
- Wuana, R.A. and Okieimen, F.E. *Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation*. ISRN Ecology, 20 , 2011.
- Xu, J., Bravo, A.G., Lagerkvist, A., Bertilsson, S., Sjöblom, R. and Kumpiene, J. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. *Environment International* 74(0), 42-53 , 2015.
- Xu, R.-k., Xiao, S.-c., Yuan, J.-h., & Zhao, A.-z. (2011). Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology*, 102(22), 10293-10298.
- 王聖瑋，台灣西南沿海地區地層環境中砷之來源與釋出機制，國立臺灣大學生物環境系統工程學系，碩士論文， 2007。
- 行政院環境保護，土壤及地下水污染整治網，2020。



參考文獻

- 袁中新，「臺灣地區雨水水質特性研究」，碩士論文，國立臺灣大學環境工程研究所，1986。
- 許藝騰，以奈米級零價鐵處理實廠含鉻電鍍廢水之研究，國立暨南國際大學土木工程學系，碩士論文，2011。
- 陳谷汎、彭彥彬、張育禎、王靖翔，環境友善型聚麩胺酸清洗受重金屬污染土壤之模場試驗，行政院環境保護署，2017。
- 黃任偉，2002，粒狀氫氧化鐵吸附地下水中砷之研究，碩士論文，國立成功大學，環境工程學系，台南，第 14-32 頁。
- 楊英傑，「以球狀活性碳吸附水溶液中甲苯及其脫附方法之研究」，碩士論文，國立成功大學化學工程研究所，1992。
- 經濟部工業局，重金屬土壤及地下水污染預防與整治技術手冊，經濟部工業局，2006。
- 廖宜塘，以茭白筍殼製備生物碳應用於水中污染物之去除，碩士論文，國立暨南國際大學土木工程學系，2020。
- 賴宜欣，奈米級零價鐵應用於含氯有機物污染源整治之案例，中興工程顧問股份有限公司，2007。
- 羅煌木、巫昌逸、盧道詳、卓秋姍、蔡淑清、黃晨漢，零價鐵去除水中砷之研究，中華民國環境工程學會 2011 廢水處理技術研討會。
- 羅錦泉，職業性砷中毒認定參考指引，2016。
- 廖崇億、廖倍滋、陳琦玲，降低地下水中砷含量之方法比較，台灣農業研究 65 卷 第四期 420-429 頁 2016。