

以外來入侵植物銀合歡製備磁性生物炭並應用於水產養殖水體中氨氮與硫化物吸附

SYNTHESIS OF *LEUCAENA LEUCOCEPHALA* DERIVED MAGNETIC BIOCHAR FOR AMMONIA AND SULFIDE ADSORPTIONS IN AQUACULTURE WATER

國立臺灣大學
環境工程學研究所
碩士

林 珍 雅
Warissara Phumimart

國立高雄科技大學
海洋環境工程系
助理教授

許 哲 榮*
Che-Jung Hsu

財團法人工業技術研究院中分院
科技農工系統技術組
生質材料技術部

黃 盈 賓
Ying-Pin Huang

財團法人工業技術研究院中分院
科技農工系統技術組
生質材料技術部

徐 煥 鈞
Huan-Chun Hsu

國立臺灣大學
環境工程學研究所
教授

席 行 正*
Hsing-Cheng Hsi

摘 要

氨氮 (NH_3) 及硫化氫 (H_2S) 對文蛤之危害為養殖業者長久以來所面對的重要問題，隨著放養密度提高，解決該問題的急迫性隨之上升。生物炭是生質材料所熱裂解而成的產物，半衰期可達 1000 年以上，為公認的碳封存產物。於生物炭表面建立磁鐵礦 (Fe_3O_4) 結晶為生物炭磁化 (magnetization) 的直接方法，磁化過的生物炭可在使用過後以磁吸方式進行回收。合併熱裂解及磁化可使生物炭的製備及官能化較傳統方法更加快速。銀合歡被視為許多熱帶及亞熱帶國家的入侵物種，其莖由纖維結構所組成，物理結構良好，非常適合做為生物炭的前驅物。有鑑於此，本研究的主軸在於利用銀合歡作為生物質原料以製備磁性生物炭 (MBC)，進一步利用 MBC 進行實驗室文蛤養殖池水質改善測試。實驗結果顯示，本研究採用的製備程序確實可將銀合歡製備成 MBC。此外，銀合歡於 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下所熱裂解而成的 MBC600 具有較高的 S_{BET} ($474.2\text{ m}^2/\text{g}$) 及微孔性 (0.727)，且對氨氮及硫化物的去除能力優於其他材料。MBC600 對於氨氮的去除機制偏向催化還原，對於硫化物的去除則傾向化學吸附。另外，在無鹽度干擾下，MBC600 對硫化物的去除效果優於對氨氮的去除；正常海水鹽度範圍有利於 MBC600 對氨氮的去除但不利於硫化物的吸附。整體而言，MBC600 對於改善文蛤養殖水質具有相當高的潛力。

關鍵詞：磁性生物炭、銀合歡、文蛤、吸附。

* 許哲榮 / 國立高雄科技大學海洋環境工程系助理教授
811213 高雄市楠梓區海專路 142 號 (大信樓 7308) · zachhsu@nkust.edu.tw

* 席行正 / 國立臺灣大學環境工程學研究所教授
106319 臺北市大安區羅斯福路四段 1 號 (納環館 307) · hchsi@ntu.edu.tw

SYNTHESIS OF *LEUCAENA LEUCOCEPHALA* DERIVED MAGNETIC BIOCHAR FOR AMMONIA AND SULFIDE ADSORPTIONS IN AQUACULTURE WATER

Warissara Phumimart

National Taiwan University
Graduate Institute of
Environmental Engineering

Che-Jung Hsu*

National Kaohsiung University
of Science and Technology
Department of Marine
Environmental Engineering

Ying-Pin Huang

Industrial Technology Research
Institute
Central Region Campus
Engineering Technology
Application Division
Biomass Materials Technology
Department

Huan-Chun Hsu

Industrial Technology Research Institute
Central Region Campus
Engineering Technology Application Division
Biomass Materials Technology Department

Hsing-Cheng Hsi*

National Taiwan University
Graduate Institute of Environmental Engineering

ABSTRACT

With the increasing density of aquaculture, the damage caused by ammonia and hydrogen sulfide to the hard clam (*Meretrix lusoria*) aquaculture has become a significant concern, highlighting the urgent need for techniques to improve water quality. Biochar, a porous carbonaceous adsorbent typically derived from waste biomass or organic matter, is an exceptional renewable material for pollution control. Due to its long-term stability (lasting over 1000 years), biochar is also recognized as a carbon sequestration product. Incorporating magnetic material (such as nano/microscale magnetite, Fe_3O_4) into biochar facilitates its separation from water after use. The method of combining carbonization and impregnation into a single heating step is faster and simpler than traditional biochar pyrolysis followed by functionalization and metal impregnation. *Leucaena leucocephala*, a small tree native to Mexico, is known for aggressively colonizing disturbed vegetation across the Americas and has been identified as a major invasive species in many countries in tropical Africa, Asia, and Oceania. The stem of *Leucaena leucocephala* is well-suited for use as a biochar precursor due to its physical properties and cellulose structure. This study aims to use *Leucaena leucocephala* biomass to prepare magnetic biochar (MBC) for the removal of ammonia and sulfide, thereby improving the water quality in hard clam farming ponds. The findings of this study demonstrate the effectiveness of the preparation procedure in producing MBC from *Leucaena leucocephala*. Specifically, the sample (MBC600) prepared at 600 °C exhibits a high specific surface area (S_{BET}) of 474.2 m^2/g and significant microporosity (0.727). Notably, MBC600 shows superior removal capacity for both ammonia and sulfide compared to materials prepared under other conditions. The removal of ammonia is likely driven by its reduction to N_2 gas, while sulfide is

chemically adsorbed on the surface of MBC600. Furthermore, without salinity interference, sulfide removal is higher (16.8%) than ammonia removal. However, at the typical salinity level of seawater (30‰), MBC600 effectively removes ammonia but does not significantly adsorb sulfide. Overall, these results suggest that MBC600 holds great potential for improving the water quality in *Meretrix lusoria* aquaculture.

Keywords: Magnetic biochar, *Leucaena leucocephala*, *Meretrix lusoria*, Adsorption.

一、前言

銀合歡 (*Leucaena leucocephala*) 為典型高侵略性外來樹種，入侵台灣的森林生態系，銀合歡屬豆科植物，原始生長地為中美洲一帶，多集中於墨西哥、瓜地馬拉、宏都拉斯與薩爾瓦多等國家，因繁殖生育能力強，故廣泛被栽培於熱帶與亞熱帶國家。最初引進至臺灣的時間已不可考，惟由歷史文獻記載，1645年荷蘭人拓展殖民地的時代，曾於臺灣建立起統治區域，期間駛往臺灣的帆船中，攜運著充當牛馬飼料之銀合歡種子前往，因此，可能就是由當年荷蘭人所引進，由於其對環境適應能力強，本島許多低山地區皆能廣泛地生長。早年因文明尚未發達，恆春半島居民因生活型態之所需，銀合歡具有多種用途潛能，例如其木材可被製作成防風籬，抵抗沿海一帶之強風侵襲；其枝條可被作為薪炭材；嫩枝、葉可被充作飼養牲畜，當時銀合歡處於恆春半島時具備許多功能利用的價值。然而，至1980年代起，該區之民生經濟發展有所提升，電力、煤炭與天然氣等燃料日漸普及，居民不用再依靠銀合歡當薪炭材。政府為推動速生樹種作為造紙原料，引進巨型銀合歡進行大規模造林，後因病蟲害影響，以及紙漿工業改用進口木片而喊停；位於恆春半島境內之墾丁國家公園於1984年成立，使原本主要的農業生產朝觀光服務業轉變。綜合以上各重大事件，銀合歡於該區之利用價值減少，加上早期所經營的瓊麻地與銀合歡造林地等相繼遭受遺棄的命運，因此，這些土地皆成為了銀合歡入侵的重災區而形成如今到處可見到的銀合歡林地。銀合歡有紀錄種植面積為2007年的8,553.44公頃，銀合歡繁殖力強大，每年每平方公尺可生產8,000顆種子，種子發芽，密密麻麻形成單一林相，除了一些伴生植物，絕多數原生樹種無法生長，形成類似純林狀態而不會被其他樹種取代，因為它的有性生殖能力強且種子具休眠性可形成土壤種子庫，可觀的種子產量使得銀合歡天然更新材料不虞匱乏。外來植物的入侵已受到全球重視，為避免環境惡化，應多加選擇利用，提升銀合歡之價值。

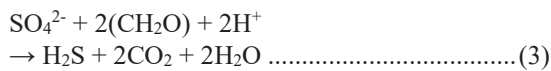
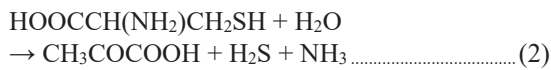
生物炭 (biochar) 是由有機生物質 (如農業廢棄物) 在無氧或缺氧條件下熱裂解產生的固體產物，為多孔炭材的一種，也是公認的環境友善材料，具碳封存能力，亦可改善酸化土質並能留住營養物質、增加作物產量，而過量營養物質進入水體，如氨氮，造成藻類大量繁殖，導致水中溶氧耗盡，造成優養化，影響水體生態環境。黃氏的碩士論文選用木頭、椰殼纖維、稻殼、松果、蔗渣、玉米芯、竹子、

菱角殼、龍眼殼及銀合歡共十種農業廢棄物，以550°C熱解溫度下製成生物炭做為吸附劑，去除水溶液中的氨氮，結果顯示生物炭對氨氮吸附量範圍介於0.5至2.2 mg/g，而其中以銀合歡吸附效果最好(2.15 mg/g)，菱角殼次之(1.94 mg/g)，椰殼纖維吸附能力最差(0.53 mg/g)。另外，利用林業廢棄物—銀合歡木材於厭氧高溫下燒製成之生物炭，添加5%至酸性紅壤中，孵育3個月，結果顯示酸性紅壤土pH值由4.0提升至5.1、有機碳含量顯著增加至少7.0 g/kg，而鹽基飽和度顯著增加2倍以上，且增加幅度與生物炭添加量呈正相關。此外，土壤微生物活性隨時間漸達穩定平衡，土壤中可交換性氮與有效磷含量顯著增加。施用生物炭至酸性紅壤中，不僅可有效改善土壤品質，亦可達到保持土壤肥力的效用。

Meretrix lusoria 為臺灣文蛤主要養殖種類，俗稱粉蟻或蛤仔，外型呈卵三角型，腹緣鈍圓，以黃褐色為主，其色彩及斑紋隨成長與棲地環境有很大的變化。目前臺灣文蛤主要養殖地區為彰化、雲林、嘉義、臺南等縣市，2016年文蛤總養殖面積合計7,171公頃，佔全台水產養殖總面積15.8%；然而，文蛤產量自2000年產量26,700公噸，產值9.3億元，至2020年產量增加至約5~6萬公噸，產值約40多億元。近年來因為消費者對文蛤需求日增，促使養殖產業規模不斷擴大，業者開始大幅提高放養密度；但臺灣的文蛤養殖區域的進排水系統大都不甚完善，放養密度不斷提高的結果導致魚塭嚴重老化，加上近年來極端氣候發生頻率日益增加，以致西部沿岸文蛤大量死亡的事件頻傳，除造成養殖成本的增加外，受到產量下滑的影響，也導致文蛤價格持續攀升。

為了文蛤養殖產業的永續發展，培育優質蛤苗以及發展因應氣候變遷的養殖方式與管理技術應是未來重要的課題。文蛤屬二枚貝斧足綱，一般的習性會潛入砂中，並利用進排水管來進水和排水，由鰓部過濾其中的懸浮有機物質再送入口中，是濾食性動物。文蛤成長及存活的pH、鹽度及溫度範圍別是5~8、16~36‰與25~35°C。營養鹽濃度對於文蛤的存活及生長巨大，以氨氮而言，池水氨氮主要來自底泥有機物分解、飼料殘留與文蛤屍體分解，氨氮在酸性條件以NH₄⁺存在，鹼性則以NH₃為主，NH₃容易進出細胞膜，對文蛤毒性較強，當池水氨氮濃度高於500 µg/L時會導致文蛤死亡 (FRI, 2019)。此外，如式1，氨氮經亞硝酸菌 (nitrosomonas) 作用會轉換成毒性更強的亞硝酸鹽氮 (NO₂-N)，當亞硝酸鹽氮濃度高於300 µg/L即造成文蛤危害，因此，氨氮的去除可有效降低整體氮化合物對文蛤的危害 (FRI,

2019)。除了氨氮，硫化氫 (H₂S) 對文蛤也有所毒性，可輕易通過細胞膜並進一步阻礙細胞色素 c 氧化酶 (cytochrome c oxidase) 的活性作用而使文蛤死亡 (FRI, 2019)。硫化氫的來源可分為有機硫化物及無機硫化物，以有機硫化物而言，硫化氫來自於飼料蛋白質所含胺基酸中硫官能基 (如-SH、-S-S-、及-S 等) 的分解 (式 2)；以無機硫化物而言，硫酸鹽還原菌會將硫酸鹽 (SO₄²⁻) 還原成硫化氫 (式 3)。硫化氫在 25 °C 下對文蛤之 96 小時的半數致死濃度為 1.5 mg/L (周昱翰 *et al.*, 2017)。



磁化 (magnetization) 主要是在生物炭表面建立磁鐵礦 (magnetite, Fe₃O₄) 結晶，藉由磁鐵礦本身的順磁性使生物炭具備磁性，以利使用之後的回收 (Hsu *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2017; Liang, 2019; Xiang *et al.*, 2020; Xin *et al.*, 2016)。另外值得關注的是，過去已有研究指出生物炭可有效吸附水中氨氮，不僅如此，鐵氧化物能藉由氧化或是吸附降低水中的硫化氫濃度改善水質 (Kao and Chang, 2002; Park *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2013)。

綜上所述，本研究的主軸在於利用銀合歡作為生物質原料，以製備磁性生物炭，進一步利用磁性生物炭進行實驗室規模的文蛤養殖池水中有害物質去除測試。以實驗室規模之初期試驗結果評估未來實場應用及商業化之成本及可行性。本研究之產出不僅可有效減少外來植物，更可賦予入侵外來植物產品新的商業價值，同時解決文蛤養殖業者當前水質及產量的困境。

二、研究方法

2.1 銀合歡合成磁性生物炭

銀合歡樹枝由財團法人工業技術研究院所提供，製備程序主要參考 Hsu 等人 (2021) 的研究，首先將銀合歡樹枝至於烘箱，以 60 °C 乾燥 12 小時。接著將乾燥後的銀合歡樹枝破碎成顆粒或粉末狀 (50-100 mesh)，破碎後秤取 6 g 粉末浸泡於 100 mL

的檸檬酸鐵溶液 (0.37 M) 24 小時。浸泡完成後再次進行 60 °C 乾燥 12 小時，乾燥後將粉末置於管式高溫爐 (MC-2438P, 登盈)，並持續通入高純度氮氣 (50 mL/min)，分別以 400、500、600、700 與 800 °C 進行 1 小時之熱裂解，成品即為磁性生物炭 (MBC400、MBC500、MBC600、MBC700 及 MBC800) (Hsu *et al.*, 2021)。為了比較磁鐵礦的存在對材料物化特性及後續水質改善的差異，本計畫根據上述 MBC 合成程序並省略檸檬酸鐵溶液浸泡，在 600 °C 下合成一般生物炭 (BC600) 以進行後續比較。考量後續商業化量產程序，將已經浸泡檸檬酸鐵的顆粒狀銀合歡，以節能快速碳化爐進行炭化程序，製備大量磁性生物炭，作為後續力量使用。

2.2 材料物化特性分析

為詳細探討銀合歡所製備而成之 BC 及 MBC 的物化特性差異，本研究對兩種材料進行下列儀器分析：

1. 比表面積分析 (ASAP 2420, Micromeritics)
2. 掃描式電子顯微鏡 (SEM, S-4800, Hitachi)
3. 能量散布分析儀 (EDS, FQ5060, Bruker)
4. 氮、碳、氫、硫及氧之元素分析 (EA, Vario EL cube, Elementar)
5. 氧元素分析 (EA, VFlash 2000, Thermo Fisher)
6. 感應耦合電漿光學發射光譜儀之鐵含量分析 (ICP-OES, 710, Agilent)
7. 振動樣品磁化儀 (VSM, MPMS 3, Quantum Design)

2.3 文蛤養殖池水水質改善測試

由文獻可得知氨氮及硫化氫為對文蛤造成毒性的主要化合物，有鑑於此，本計畫將藉由批次實驗比較 BC 及 MBC 之氨氮及硫化物去除並在不同操作參數下 (劑量、pH、溫度、反應時間及鹽度) 測試 MBC 對水樣中氨氮及硫化物之去除。藉由模擬水樣中的實驗結果獲取最佳操作參數後，進一步採集實際文蛤養殖池水進行 BC 及 MBC 之水質改善測試。批次實驗操作參數設定如下：

1. 水樣體積：50 mL
2. 生物炭劑量：5、10、15、25 及 30 mg
3. pH 值：5、6、7、8 及 9
4. 溫度：25、30 及 35 °C
5. 鹽度：0、20 及 30‰
6. 接觸時間：0.17、0.5、1、2、4、8、12、24 及 48 h

水樣中氨氮依照環境檢驗所之水中氨氮檢測方法—靛酚比色法 (NIEA W448.52B) 以分光光度計 (Prove 600, Spectroquant®) 進行量測, 其檢量線範例如圖 1 所呈現, R^2 以高於 0.995 為原則。水樣中硫化物則依照環境檢驗所之水中硫化物檢測方法—甲烯藍/分光光度計法 (NIEA W433.52A) 以分光光度計進行量測, 其檢量線範例如圖 2 所呈現, R^2 以高於 0.995 為原則。

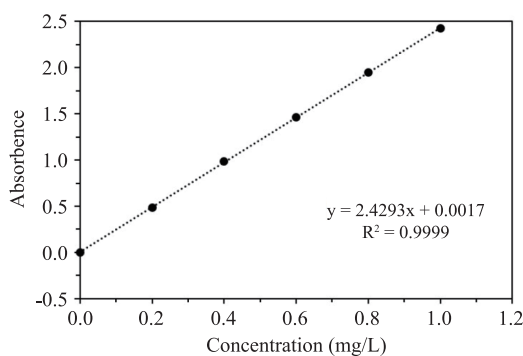


圖 1 氨氮檢量線

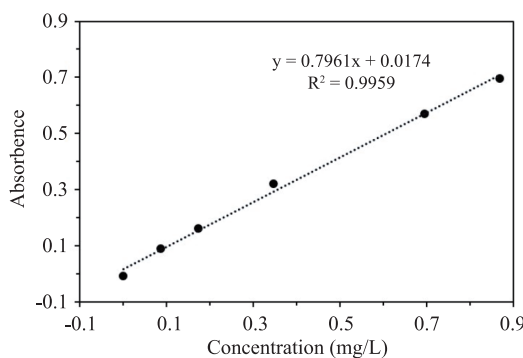


圖 2 硫化氫檢量線

三、結果與討論

3.1 生物炭樣品物化特性分析

生物炭樣品物理及元素分析結果呈現於表 1, 由該表可得知當熱裂解溫度由 400 °C 提高至 500 °C 及 600 °C, S_{BET} 比表面積 (S_{BET}) 由 2.352 m^2/g 上升至 57.48 m^2/g 及 474.2 m^2/g 。然而, 當熱裂解溫度持續提高至 700 °C 及 800 °C, S_{BET} 則降為 432.5 m^2/g 及 277.7 m^2/g 。比照微孔性 (microporosity) 之結果可發現相同趨勢, 600 °C 之熱裂解溫度可得最佳 S_{BET} 及微孔性, 高於 600 °C 則可能導致表面無定型碳結構的燒結及重組, 進一步使孔隙崩壞。此外, 600 °C 下所熱裂解而成之 BC 的 S_{BET} (125.1 m^2/g) 明顯低於相同溫度熱裂解的 MBC, 證實磁鐵礦的形成確實有助於 CO_2 及 CO 的逸散, 進一步達到活化的效果。飽和磁矩 (saturation magnetization) 則以 700 °C 下所熱裂解而成的 MBC 最高, 可能該溫度所形成的磁鐵礦結構較為完整。產率 (yield) 則隨熱裂解溫度的提高而下降, 這呼應了前述的 CO_2 及 CO 的逸散。

利用市售磁鐵可對材料樣品進行簡易磁性測試, 測試結果照片呈現於圖 3。由該圖可發現不含鐵化合物之 BC600 無法被磁鐵所吸引, 而 MBC600 則完全被磁鐵吸引至瓶壁上, 該結果證實檸檬酸鐵確實可用以銀合歡生物質之熱裂解及磁化。該結果至關重要, 它證明了不具生物毒性的檸檬酸鐵可完全取代具腐蝕性的氯化鐵以合成 MBC 磁性生物炭。

表 1 生物炭樣品物理及元素分析結果

	MBC400	MBC500	MBC600	MBC700	MBC800	BC600
S_{BET} (m^2/g)	2.352	57.48	474.2	432.5	277.7	125.1
S_{micro} (m^2/g)	n.d	40.99	379.6	285.2	196.0	101.4
V_{total} (cm^3/g)	0.017	0.074	0.241	0.229	0.260	0.050
V_{micro} (cm^3/g)	n.d	0.039	0.175	0.110	0.053	0.039
Microporosity (V_{micro}/V_{total})	n.a.	0.532	0.727	0.478	0.203	0.783
N (%)	2.364	1.812	1.522	0.897	0.311	0.515
S (%)	0.316	0.232	0.090	0.297	0.256	0.220
H (%)	3.325	0.232	2.874	1.995	1.403	2.959
O (%)	31.35	20.62	15.22	11.41	8.95	14.56
C (%)	55.07	68.51	76.38	75.47	80.44	80.15
Fe (%)	19.89	12.85	18.51	16.37	10.91	0.360
Saturation magnetization (emu/g)	3.938	4.973	3.921	10.02	8.643	0.027
Yield (%)	30.15	26.35	24.45	23.37	23.24	28.25

*Fe 含量由 SEM-EDS 所測定

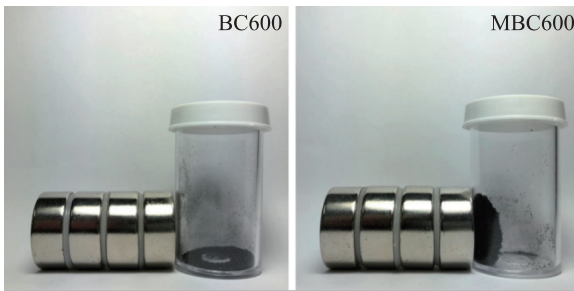


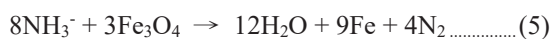
圖 3 BC600 及 MBC600 之簡易磁性測試

3.2 MBC 之氨氮去除

3.2.1 不同吸附材之氨氮去除

不同吸附材包含 MBC400、MBC500、MBC600、MBC700、MBC800、BC600 及磁鐵礦於 pH 8.8、劑量 5 g/L、氨氮初始濃度 5 mg/L 及溫度 30 °C 條件下之氨氮去除效果呈現於圖 4。

於該圖中可發現氨氮去除效果的高低與 S_{BET} 結果一致，以 MBC600 較佳，然而磁鐵礦對氨氮的去除顯然高於所有 BC 及 MBC 樣品，這證明磁鐵礦的存在對氨氮的去除扮演著重要的角色。如式 4 及 5 所示，磁鐵礦的存在有助於氨氮轉換成氮氣，氮氣難溶於水且為氣態，可進一步逸散至空氣中，這也可能為 MBC 或磁鐵礦對氨氮去除的主要機制。

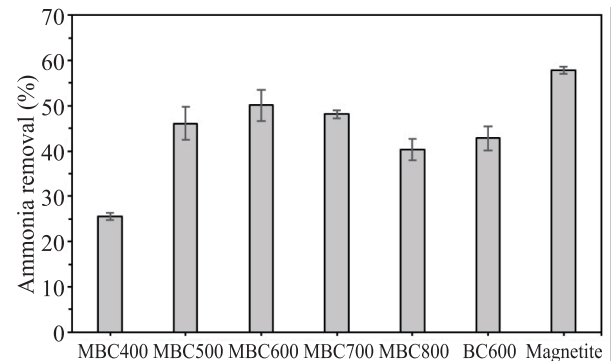


3.2.2 吸附材劑量對氨氮去除之影響

吸附材劑量為污染物去除的重要操作因子，藉由劑量的改變可有效提高污染物的整體去除效率。本階段實驗於 pH 8.8、反應時間 24 h、初始濃度 5 mg/L 及 30 °C 之參數下測試不同 MBC600 劑量 (1、5、10 及 15 g/L) 對水中氨氮的去除效果。由圖 5 之實驗結果可發現，隨著 MBC600 劑量提升，當添加 15 g/L 之 MBC600 時，約有 70% 之氨氮可有效被去除。

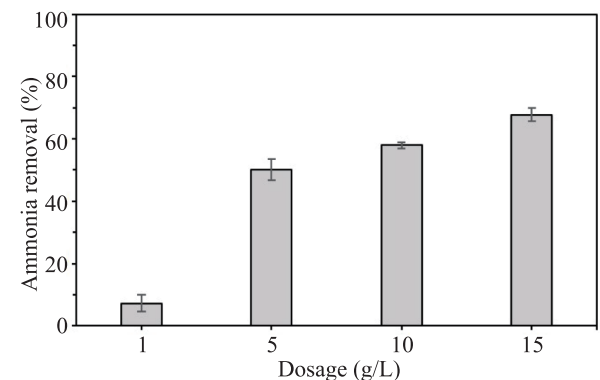
3.2.3 鹽度對氨氮去除之影響

水中鹽度為影響吸附行為的重要因子，一般而言，海水鹽度為 30‰ 左右，文蛤養殖池之鹽度則介於 16~36‰，本實驗分別以 0、15、25、30 及 35‰ 之鹽度在 pH 8.8、劑量 5 g/L、氨氮初始濃度 5 mg/L 及溫度 30 °C 條件下進行 MBC600 的氨氮去除實驗，實驗結果呈現於圖 6。



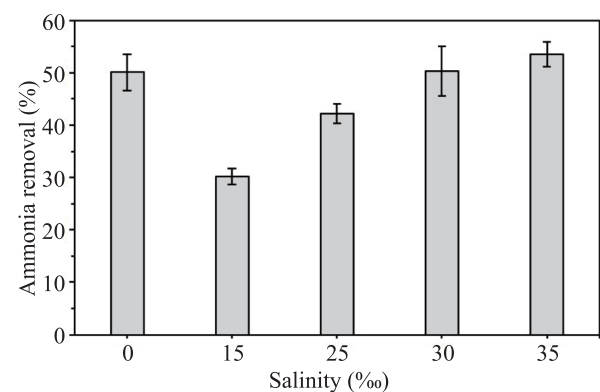
(pH : 8.8、時間 : 24 h、劑量 : 5 g/L、 C_0 : 5 mg/L、溫度 : 30 °C)

圖 4 不同吸附材之氨氮去除



(pH : 8.8、時間 : 24 h、 C_0 : 5 mg/L、溫度 : 30 °C)

圖 5 不同 MBC600 劑量之氨氮去除

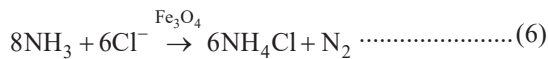


(pH : 8.8、時間 : 24 h、劑量 : 5 g/L、 C_0 : 5 mg/L、溫度 : 30 °C)

圖 6 不同鹽度之氨氮去除

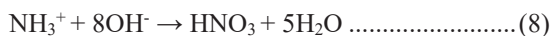
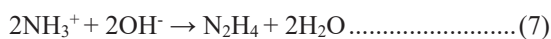
由該圖可發現，當鹽度由 0‰ 提高至 15‰ 時，氨氮去除效果由 50% 下降至 30%。然而，當鹽度由 15‰ 分別提高至 25、30 及 35‰ 時，氨氮去除效果呈現上升的趨勢。造成如此實驗結果的原因可能為氨氮與氯離子間的錯合及還原。首先，氯離子為鹽度的主要成分，鹽度越高，氯離子濃度越高。在低氯離子

濃度時，氯離子可能阻礙氨氮與磁鐵礦之間的反應(式 4 及 5)，造成氮氣的生成比例下降。隨著水中的氯離子濃度提高，過剩的氯離子可藉由磁鐵礦的催化與氨氮反應並產生氯化氨，甚至使部分的氨氮還原成氮氣並逸散至周界大氣，順帶提高水中氨氮的去除(式 6)。由此可知，過低的鹽度 (<30‰) 不利於氨氮的去除。



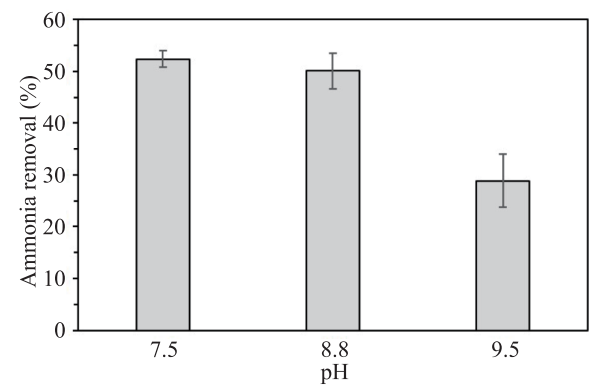
3.2.4 pH 對氨氮去除之影響

pH 為污水處理程序的重要操作參數，它可以決定水中化合物的物種及型態，進一步影響污染物去除的難易。於此階段實驗，本計畫分別於 pH 7.5、pH 8.8 及 pH 9.5 之條下測試 MBC600 對於氨氮的去除，其中 pH 8.8 為正常海水之 pH 值，實驗結果呈現於圖 7。由此圖可發現，隨著 pH 由 7.5 分別上升至 8.8 及 9.5，氨氮去除效果呈現下降的趨勢，這可能歸因於氨氮與 OH⁻ 的反應。如式 7 及 8 所示，原先帶正電的氨氮離子可與 OH⁻ 形成電中性的 N₂H₄ 或 HNO₃，然而一般磁性生物炭於鹼性條件下帶負電，同性相斥的介入下會間接阻礙氨氮離子與 MBC600 表面的接觸，從而使吸附量下降。



3.2.5 氨氮去除動力

有鑑於了解 MBC600 對於氨氮的去除動力，本研究以 Pseudo-first-order、Pseudo-second-order、



(時間：24 h、劑量：5 g/L、C₀：5 mg/L、溫度：30 °C)

圖 7 不同 pH 之氨氮去除

表 2 MBC600 之氨氮去除動力

Pseudo-first-order	
q _e (mg/g)	0.293
k ₁ (/min)	0.0034
R ²	0.8269
SSE	0.288
Pseudo-second-order	
q _e (mg/g)	0.512
k ₂ (mg/g/min)	0.035
R ²	0.9964
SSE	0.0144
Elovich equation	
a (mg/g/min)	0.042
b (g/mg)	13.569
R ²	0.9452
SSE	0.0121
Intra-particle diffusion	
k _d (mg/g/min ^{0.5})	0.012
C _i (mg/g)	0.115
R ²	0.8313
SSE	0.0422
Experimental data	
q _e (mg/g)	0.494

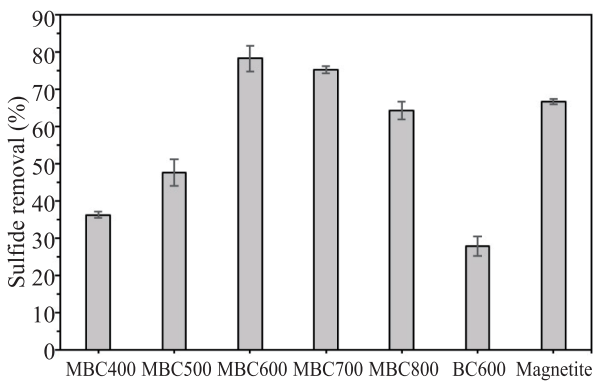
Elovich equation 及 Intra-particle diffusion 動力學方程式擬合實驗數據，整體動力參數彙整於表 2。由表 2 可發現，MBC600 對於氨氮的去除以 Pseudo-second-order 的 R² 最高，這意味著該吸附行為傾向化學吸附，且一個分子的氨氮可能與 MBC600 表面的兩個吸附位置(官能基)進行化學鍵結(Hubbe *et al.*, 2019)。

3.2.6 氨氮去除之等溫線及熱力學

雖然前面章節所提供的觀點認為 MBC600 對氨氮的去除較可能為催化性的還原反應，然而利用不同的觀點對實驗數據進行計算及處理或許能得到別具價值的研究結果。有鑑於此，本研究以不同的等溫吸附曲線方程式如 Linear、Langmuir、Freundlich 及 Temkin 擬合實驗數據，等溫吸附曲線之擬合參數彙整於表 3。由此表可發現 Linear 的 R² 較高。其中，Linear 等溫線模式為以亨利定律為基礎之經驗式，該式所算得之常數 (K_H) 即為亨利常數，又稱為分配係數(partitioning coefficient, PC)，為平衡吸附量(q_e)除以平衡濃度(c_e)之值，該結果證明吸附質在系統中的液-固分配情形良好(Hu *et al.*, 2014; Vikrant and Kim, 2019)。此外，本研究另外計算熱力學參數以了解整體反應的型態。計算結果指出，ΔH° 為正值，

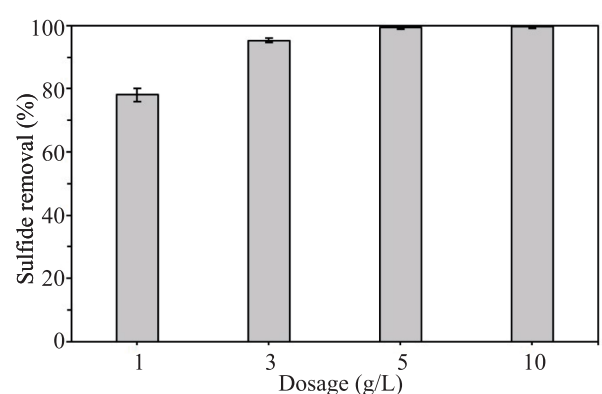
表 3 MBC600 之氨氮去除等溫線及熱力學參數

Temperature (°C)		30	40	50
Linear	R ²	0.976	0.966	0.963
	K _H (dm ³ /g)	0.050	0.064	0.073
Langmuir	R ²	0.783	0.839	0.860
	q _m (mg/g)	3.698	3.409	3.575
	K _L (dm ³ /g)	0.030	0.063	0.077
Freundlich	R ²	0.959	0.957	0.964
	n	1.243	1.527	1.583
	K _F (mg ^(1-1/n) L ^(1/n) /g)	0.120	0.248	0.306
Temkin	R ²	0.864	0.851	0.857
	β (J/mol)	0.458	0.501	0.538
	A _T (L/g)	0.993	1.675	1.981
ΔH° (kJ/mol)		0.227		
ΔS° (kJ/mol)		0.001		
ΔG (kJ/mol)		-0.143	-0.155	-0.167



(pH : 8.8、時間 : 24 h、劑量 : 1 g/L、C₀ : 5 mg/L、溫度 : 30 °C)

圖 8 不同吸附材之硫化物去除



(pH : 8.8、時間 : 24 h、C₀ : 5 mg/L、溫度 : 30 °C)

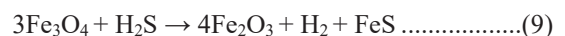
圖 9 不同 MBC600 劑量之硫化物去除

屬於吸熱反應；ΔS°亦為正值，代表系統的隨機性增加；ΔG 為負值，證明 MBC600 對氨氮的去除屬於自發性反應。

3.3 MBC 之硫化物去除

3.3.1 不同吸附材之硫化物去除

除了水中氨氮，硫化物 (如硫化氫) 亦是危害文蛤生長的重要因子，因此本研究特別探討 BC、MBC 及磁鐵礦對硫化物的去除。圖 8 為不同材料之硫化物去除實驗結果，由此圖可發現該實驗結果與表 1 之 S_{BET} 數據一致，MBC600 之硫化物去除效果最高，並且高於磁鐵礦約 10%，而磁鐵礦對於硫化物的去除可達約 70%，證明磁鐵礦本身對於硫化物仍有很高的去除效果。當前我們可初步推斷磁鐵礦可與硫化氫反應並生成硫化鐵，達到化學吸附的效果。



3.3.2 吸附材劑量對硫化物去除之影響

由 3.3.1 節得知 MBC600 對硫化物的去除優於其他材料，因此本研究於此階段實驗測試不同 MBC600 劑量 (1、3、5 及 10 g/L) 對硫化物的去除，實驗結果呈現於圖 9。該圖指出，當 MBC600 劑量達 3 g/L 時，硫化物去除效果高達約 95%；當劑量提高至 5 g/L 時，硫化物去除效果約 99%。該實驗結果證明，在相同實驗條件下，MBC600 對硫化物的去除效果明顯優於氨氮。

3.3.3 鹽度對硫化物去除之影響

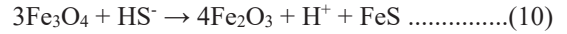
如同 3.2.3 節所提及，水中鹽度為影響吸附行為的重要因子，本階段實驗分別以 0、15、20、25 及 35‰之鹽度在 pH 8.8、劑量 1 g/L、硫化物初始濃度

5 mg/L 及溫度 30 °C 條件下進行 MBC600 的硫化物去除實驗，實驗結果呈現於圖 10。由該圖可發現硫化物去除效果隨鹽度提高而下降，下降幅度近乎呈現線性關係，當前僅能推測氯離子可能與硫化物競爭 MBC600 表面的吸附位置，進一步阻礙式 6 反應的進行。本研究建議提高 MBC600 劑量，以提高硫化物的去除效果。

3.3.4 pH 對硫化物去除之影響

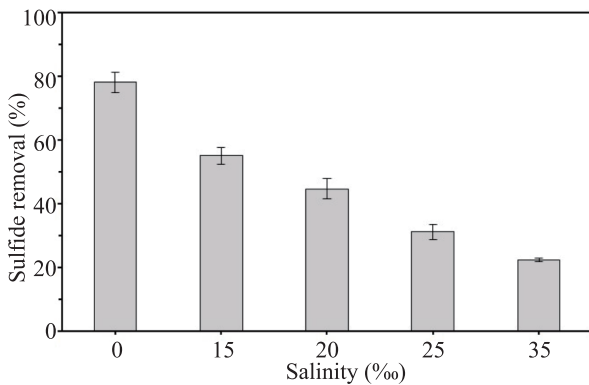
此階段實驗分別於 pH 7、pH 8.8、pH 9 及 pH 11 之條下測試 MBC600 對於硫化物的去除，實驗結果呈現於圖 11。由此圖可發現，隨著 pH 由 7 分別上升至 8.8、9 及 11，硫化物去除效果呈現上升的趨勢。為釐清硫化物去除機制，本研究以 IExFIT 水化學軟體模擬不同 pH 下的硫化物物種變化情形 (圖 12)。由模擬結果發現，當 pH 大於 7 時，HS⁻ 逐漸變成水中硫化物的主要物種，直至 pH 11，將近 100% 的硫化物以 HS⁻ 形式存在。相較於 H₂S，HS⁻ 為離子態且

僅與一個 S 進行配位，這意味著它有更多與磁鐵礦反應的配位位置，因此 HS⁻ 與磁鐵礦之間的親和力會比 H₂S 高 (式 10)。



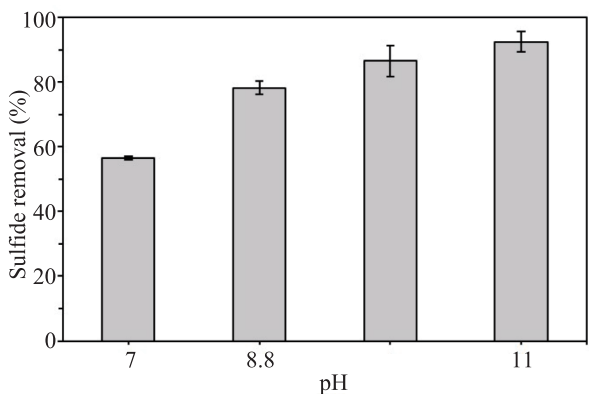
3.3.5 硫化物去除動力

本研究以 Pseudo-first-order、Pseudo-second-order、Elovich equation 及 Intra-particle diffusion 動力學方程式擬合 MBC600 對於硫化物去除動力的實驗數據，整體動力參數彙整於表 4。由表 4 可發現 Pseudo-first-order 及 Pseudo-second-order 的 R² 均高



(pH : 8.8、時間 : 24 h、劑量 : 1 g/L、C₀ : 5 mg/L、溫度 : 30 °C)

圖 10 不同鹽度之硫化物去除



(時間 : 24 h、劑量 : 1 g/L、C₀ : 5 mg/L、溫度 : 30 °C)

圖 11 不同 pH 之硫化物去除

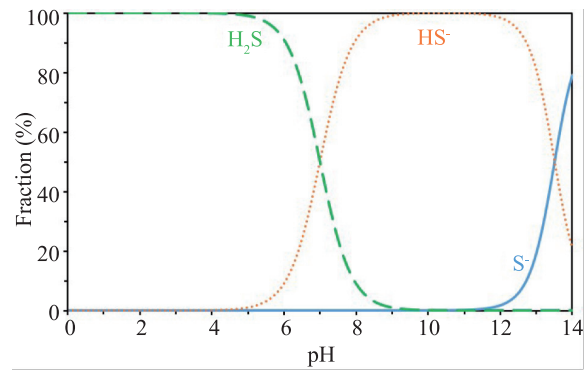


圖 12 不同 pH 之硫化物物種變化模擬結果

表 4 MBC600 之硫化物去除動力

Pseudo-first-order	
q _e (mg/g)	2.594
k ₁ (/min)	0.017
R ²	0.967
SSE	21.13
Pseudo-second-order	
q _e (mg/g)	4.122
k ₂ (mg/g/min)	0.021
R ²	0.996
SSE	1.176
Elovich equation	
a (mg/g/min)	1.592
b (g/mg)	1.885
R ²	0.929
SSE	3.023
Intra-particle diffusion	
k _d (mg/g/min ^{0.5})	0.052
C _i (mg/g)	2.173
R ²	0.803
SSE	10.73
Experimental data	
q _e (mg/g)	4.108

表 5 MBC600 之硫化物去除等溫線及熱力學參數

Temperature (°C)		30	40	50
Linear	R ²	0.821	0.872	0.902
	K _H (dm ³ /g)	0.706	0.895	1.166
Langmuir	R ²	0.928	0.892	0.830
	q _m (mg/g)	29.240	3.367	40.161
	K _L (dm ³ /g)	0.126	0.899	0.092
Freundlich	R ²	0.942	0.939	0.926
	n	1.320	1.335	1.361
	K _F (mg ^(1-1/n) L ^(1/n) /g)	2.330	2.710	3.360
Temkin	R ²	0.925	0.906	0.882
	β (J/mol)	4.586	4.942	5.503
	A _T (L/g)	2.255	2.509	2.973
ΔH° (kJ/mol)		0.215		
ΔS° (kJ/mol)		0.002		
ΔG (kJ/mol)		-0.282	-0.299	-0.315

於 0.95，這意味著該吸附行為傾向化學吸附，且單一硫化物分子可能與 MBC600 表面的一個或兩個的吸附位置（官能基）進行化學鍵結(Hubbe *et al.*, 2019)。

3.3.6 硫化物去除之等溫線及熱力學

本研究以不同的等溫吸附曲線方程式如 Linear、Langmuir、Freundlich 及 Temkin 擬合 MBC600 去除硫化物之實驗數據，等溫吸附曲線之擬合參數彙整於表 5。由此表可發現 Freundlich 的 R² 較高，證明該吸附程序較偏向多層吸附。對照上述結果與式 6 及 7 可以推測硫化物首先與磁鐵礦反應並形成第一層的吸附層，當吸附位置被完全填滿，剩餘的硫化物可能會物理性地附著在第一層外圍，形成第二層。

此外，本研究另外計算熱力學參數以了解整體反應的型態。計算結果指出，ΔH°為正值，屬於吸熱反應；ΔS°亦為正值，代表系統的隨機性增加；ΔG 為負值，證明 MBC600 對硫化物的去除屬於自發性反應。

四、結論

由本研究實驗結果得知，銀合歡確實可製備成生物炭之綠色材料。此外，本研究所採用的熱裂解程序確實能賦予銀合歡生物炭磁吸特性。銀合歡於 600 °C 下所熱裂解而成的 MBC600 具有較高的 S_{BET} 及微孔性。值得注意的是，MBC600 對氨氮及硫化物的去除能力優於其他材料。對此，本研究推測 MBC600 對於氨氮的去除機制偏向催化還原，對於

硫化物的去除則傾向化學吸附。在無鹽度干擾下，MBC600 對硫化物的去除效果優於對氨氮的去除。正常海水鹽度範圍有利於 MBC600 對氨氮的去除但不利於硫化物的吸附。整體而言，MBC600 對於改善文蛤養殖水質具有相當高的潛力。

參考文獻

1. FRI, "Scientific Management Practices in Hard Clam Aquaculture," *FRI Special Publication*, 26, pp. 95, 2019.
2. Hsu, C.-J., Cheng, Y.-H., Huang, Y.-P., Atkinson, J.D., Hsi, H.-C., "A Novel Synthesis of Sulfurized Magnetic Biochar for Aqueous Hg(II) Capture as a Potential Method for Environmental Remediation in Water," *Science of the Total Environment*, 784, pp. 147240, 2021.
3. Hu, H.-C., Chai, X.-S., Barnes, D., "Determination of Solid-liquid Partition Coefficient of Volatile Compounds by Solid Phase Ratio Variation Based Headspace Analysis," *Fluid Phase Equilibria*, 380, pp. 76-81, 2014.
4. Hubbe, M.A., Azizian, S., Douven, S., "Implications of Apparent Pseudo-second-order Adsorption Kinetics Onto Cellulosic Materials: A review," *BioResources*, 14, pp. 7582-7626, 2019.
5. Kao, Y.C., Chang, L.W., "Kinetic Reaction of Utilizing Potassium Ferrate (VI) to Remove Hydrogen Sulfide in

- Water,” *Journal of Taiwan Water Conservancy*, 50, pp. 7, 2002.
6. Li, H., Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q., “Mechanisms of Metal Sorption by Biochars: Biochar Characteristics and Modifications,” *Chemosphere*, 178, pp. 466-478, 2017.
 7. Liang, J., “Magnetic Nanoferrromanganese Oxides Modified Biochar Derived from Pine Sawdust for Adsorption of Tetracycline Hydrochloride,” *Environmental Science and Pollution Research International*, 26, pp. 5892-5903, 2019.
 8. Park, M.H., Jeong, S., Kim, J.Y., “Adsorption of NH₃-N onto Rice Straw-derived Biochar,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, pp. 103039, 2019.
 9. Sun, J.L., Shang, C., Kikkert, G.A., “Hydrogen Sulfide Removal from Sediment and Water in Box Culverts/storm Drains by Iron-based Granules,” *Water Science and Technology*, 68, pp. 2626-2631, 2013.
 10. Vikrant, K., Kim, K.H., “Nanomaterials for the Adsorptive Treatment of Hg(II) Ions from Water,” *Chemical Engineering Journal*, 358, pp. 264-282, 2019.
 11. Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., Gao, B., “Biochar Technology in Wastewater Treatment: A Critical Review,” *Chemosphere*, 252, pp. 126539, 2020.
 12. Xin, O., Yitong, H., Xi, C., Jiawei, C., “Magnetic Biochar Combining Adsorption and Separation Recycle for Removal of Chromium in Aqueous Solution,” *Water Science and Technology*, 75, pp. 1177-1184, 2016.
 13. 周昱翰、何雲達、葉信利：「文蛤池結合太陽能光電之新養殖模式研發」，水產試驗所年報，第 26 卷，第 75-82 頁，2017。

收稿日期：民國 113 年 08 月 31 日

修改日期：民國 113 年 10 月 23 日

接受日期：民國 113 年 10 月 25 日