

東海大學環境科學與工程研究所碩士論文

回收集塵灰製備六價鐵及其應用於處理有害廢棄
物

Preparation of Novel Oxidant from Recycled
Electric Arc Furnace Dusts and Application for
Treating Hazardous Wastes

研究生：劉佳宏

指導教授：魏玉麟 博士

中華民國 一〇五年 四月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系劉佳宏君所提之論文

題目：回收集塵灰製備六價鐵及其應用於處理有害廢棄物

Preparation of Novel Oxidant from Recycled Electric Arc
Furnace Dusts and Application for Treating Hazardous Wastes

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授：魏玉麟（簽章）

105年03月17日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班劉佳宏君所提之論文

題目：回收集塵灰製備六價鐵及其應用於處理有害廢棄物

Preparation of Novel Oxidant from Recycled Electric Arc
Furnace Dusts and Application for Treating Hazardous Wastes

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 張瓊芬 (簽章)

委員 陳淑玲

張時獻

喻家駿

魏玉麟

中華民國105年03月17日

謝誌

在東海大學念碩士班的時間，首先特別感謝指導教授魏玉麟博士，在老師細心指導下，讓自己不管在課業上、個性養成抑或是處事態度上都獲益匪淺，尤其是老師不斷培養學生如何有著獨立思考的能力，我想這是極其重要的。

口試期間，承蒙本校魏玉麟老師、張瓊芬系主任、陳玟伶老師及逢甲大學喻家駿老師、中山醫學大學張時獻老師給予寶貴之意見與指導，讓我更了解自己之想法上之缺失，最終並加以改進。僅此獻上由衷地謝忱。

研究論文期間，感謝本系所學姊鄭淑燕、學長彭彥勳、柯冠瑋、王禹舜、歐坤典、賴彥博、碩班同屆學生尹彥智、學弟黃耀霆、翁少笛、陳柏君、郭博然、鍾岱亨給予實驗上之指導與輔助，特別感謝上準環境科技股份有限公司層析組組長陳貝貞小姐給予指教與提點，使論文能夠順利完成，並且感謝助理李淑瓊小姐平日生活大小之照顧，給予鼓勵及扶持，衷心地感謝。

最後，特別感謝父母之栽培與照顧，讓我能夠順利地完成我的課業，並且繼續往人生中下一個目標邁進。

中文摘要

本研究將我國規範之有害事業廢棄物-集塵灰(A-7101)作為合成六價鐵之來源，透過濕式冶金法將其有害成分進行逐步分離、淨化，因其含有高量之鐵元素，故可作為合成六價鐵之鐵源，初步成果能夠合成純度達 91 %。六價鐵為具多功能之淨水藥劑，故本研究以亞甲基藍與雙酚 A 作為目標污染物進行除污降解試驗，在不同濃度下測試，其兩者能在極短時間內大幅地降低目標物之濃度，並自身迅速地還原成無害之 Fe(III)。

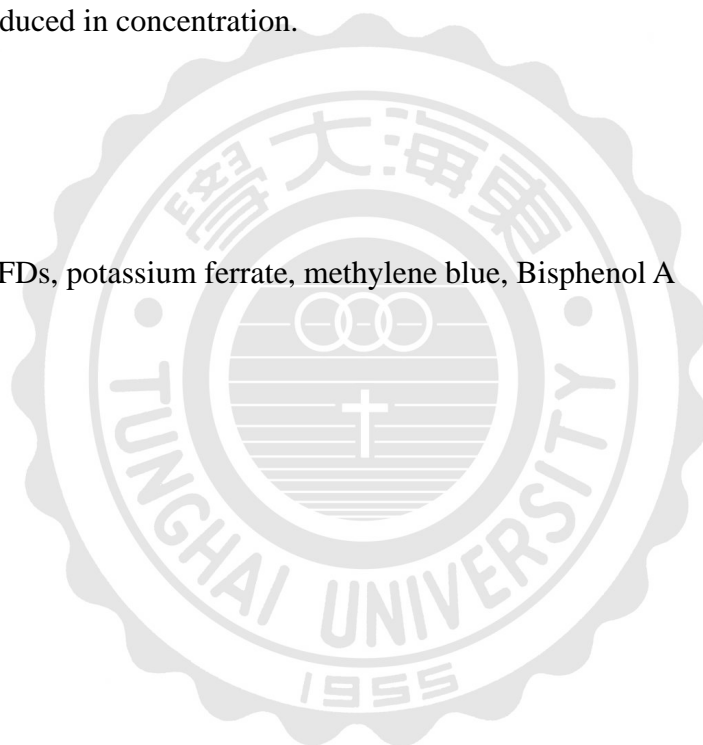
關鍵字：電弧爐集塵灰、六價鐵、淨水藥劑、亞甲基藍、雙酚 A



Abstract

This study focuses on preparation of potassium ferrate (Fe(VI)) from hazardous steel-making wastes, electric arc furnace dust (EAFDs), and its application for treating different-concentration methylene blue (MB) and Bisphenol A. Results indicate that K_2FeO_4 of high purity level ($\geq 90\%$) can be successfully prepared from EAFD through hydrometallurgical method. Within 30 second reaction time, methylene blue (MB) is completely de-colored and Bisphenol A (BPA) is significantly reduced in concentration.

Keywords: EAFDs, potassium ferrate, methylene blue, Bisphenol A



目錄

第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的與內容	3
第二章 文獻回顧	4
2.1 電弧爐集塵灰	4
2.1.1 電弧爐集塵灰之簡介	4
2.1.2 電弧爐集塵灰之基本性質	4
2.2 台灣目前處理電弧爐集塵灰之現況	6
2.3 冶金技術之起源與概述	7
2.3.1 乾式冶金法	9
2.3.2 濕式冶金法	11
2.4 六價鐵	14
2.4.1 六價鐵之概述	14
2.4.2 六價鐵之結構特徵	16
2.4.3 六價鐵在不同 pH 值範圍內之物種分布	17
2.4.4 六價鐵之穩定度	18
2.4.5 六價鐵之基礎應用	19
2.4.5.1 消毒藥劑之比較	20
2.4.5.2 污染物之應用	21
2.4.6 六價鐵之合成方法	23
2.4.6.1 乾式氧化法	23
2.4.6.2 濕式氧化法	24
2.4.6.3 電解法	25
2.4.6.4 臭氧合成法	27
2.4.7 六價鐵之定量與定性測定方法	28
2.4.7.1 光譜儀分析法 (UV/Vis)	28
2.4.7.2 鉻滴定法	29
2.4.8 有機溶劑之選擇	29
第三章 研究設備與方法	30
3.1 實驗材料與設備	30
3.1.1 實驗材料	30
3.1.2 實驗藥品	30
3.1.3 分析儀器	31
3.2 實驗流程與方法	33
3.2.1 鐵源合成方法	33

3.2.2 高鐵酸鉀(VI)合成方法	34
3.3 實驗分析方法	35
3.3.1 紫外-可見光光譜儀 (UV/Vis Spectrophotometer)	35
3.3.2 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (SEM)	35
3.3.3. 雷射粒徑分析儀 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer).....	35
3.3.4 X 射線繞射分析 (XRD)	36
3.3.5 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)	37
3.3.6 熱重-卡量計雙重分析儀 (TG/DTA)	37
3.3.7 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)	38
3.3.8 火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS).....	38
3.3.9 事業廢棄物毒性特性溶出程序(TCLP) 【NIEA R201.14C】	38
3.4 亞甲基藍氧化測試	39
3.5 雙酚 A 氧化測試.....	40
第四章 結果與討論	41
4.1 電弧爐集塵灰之基本成分分析	41
4.1.1 化學組成.....	41
4.1.2 物理特性.....	43
4.1.3 熱重分析/差示熱分析	44
4.1.4 晶相物種.....	45
4.2 濕式冶金	46
4.2.1 水洗.....	46
4.2.2 酸洗.....	47
4.2.2.1 酸洗條件之選擇	47
4.2.2.2 酸洗後殘渣之晶相物種分析	49
4.2.3 鐵源成份分析	51
4.2.3.1 鐵源之化學組成	51
4.2.3.2 鐵源之晶相物種	52
4.3 六價鐵(高鐵酸鉀)之分析.....	53
4.3.1 化學組成.....	53
4.3.2 晶相物種分析	54
4.3.3 微結構型態分析 (SEM)	55
4.3.4 光譜分析 (UV/Vis).....	57
4.3.5 FTIR 光譜分析	58
4.3.6 保存期效測試	59
4.3.7 降解能力測試	60
4.3.7.1 亞甲基藍降解效果測試	60
4.3.7.2 酚甲烷(雙酚 A) 降解效果測試.....	63
4.3.7.3 六價鐵降解亞甲基藍與雙酚 A 之中間產物物種鑑定.....	69

第五章 結論與建議	70
5.1 結論	70
5.2 建議	71
參考文獻	72
附錄	80
附錄 1、本研究所使用之 JCPDS 資料	81
附錄 2、200 ppm 亞甲基藍溶液所含之背景物種分析	86
附錄 3、亞甲基藍經六價鐵降解 10 分鐘後所測得物種分析	90
附錄 4、100 ppm 雙酚 A 溶液所含之背景物種分析	96
附錄 5、雙酚 A 經六價鐵降解 10 分鐘後所測得物種分析	102



表目錄

表 1. 製成有害事業廢棄物之定義	4
表 2. 不同文獻中所列出集塵灰之基本組成份	5
表 3. 一般商業化用來處理電弧爐集塵灰之方法	8
表 4. 工業級與試藥級氧化鋅價格之比較	10
表 5. 文獻中使用水性萃取之萃取百分比(%).....	11
表 6. 常用於萃取之溶劑價格表	12
表 7. 不同文獻以濕式冶金法處理集塵灰之效果比較	13
表 8. 不同形式化合物之鐵及其礦物相名稱	15
表 9. 六價鐵三種型態之反應式與其對應 pK_a 值	18
表 10. 六價鐵在酸性條件及鹼性條件下之氧化還原電位與反應式	19
表 11. 常用於處理污染物之不同試劑氧化還原電位與其對應反應式	20
表 12. 集塵灰之基本化學組成	42
表 13. 鋅鐵氧體之 JCPDS 圖譜(22-1012)	50
表 14. 鐵源之基本化學組成	51
表 15. 以集塵灰合成高鐵酸鉀與其高鐵酸鉀標準品之化學組成比對	53

圖目錄

圖 1. 電弧爐集塵灰歷年聯單申報量(處理+再利用)及貯存申報量(103 年度止)....	6
圖 2. 六價鐵在水相中之三種共振結構	16
圖 3. 六價鐵在不同 pH 值中之物種分布	17
圖 4. 文獻所列雙酚 A 之建議降解機制.....	22
圖 5. 電解法合成高鐵酸鉀之示意圖	26
圖 6. 集塵灰之粒徑分佈比例與累積百分比	43
圖 7. 集塵灰之熱分析	44
圖 8. 集塵灰之 XRD 晶相物種圖譜.....	45
圖 9. 以水洗法去除集塵灰所含鈉成份之效果	46
圖 10. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鋅回收率	48
圖 11. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鐵回收率	48
圖 12. 酸洗殘渣之晶相物種分析	49
圖 14. 鐵源之晶相物種	52
圖 15. 高鐵酸鉀自行合成與市售之晶相物種分析	54
圖 16. 放大 10000 倍率之標準品(左)與合成樣品者(右)比對	56
圖 17. 放大 1000 倍率之標準品(左)與合成樣品者(右)比對	56
圖 18. 放大 250 倍率之標準品(左)與合成樣品者(右)比對	56
圖 19. 六價鐵之 UV/Vis 光譜	57
圖 20. 六價鐵之 FTIR 光譜分析	58
圖 21. 六價鐵保存期限效果測試	59
圖 22. 六價鐵對亞甲基藍降解圖 (Fe: C mole ratio = 1:0.5 ; [MB] =16 ppm)....	61
圖 23. 六價鐵對亞甲基藍降解圖 (Fe:C mole ratio = 1:4 ; [MB] = 40000 ppm).	61
圖 24. 不同 pH 值對亞甲基藍降解圖(Fe:C mole ratio =1:3 ; [MB] = 140 ppm)	62

圖 25. 六價鐵降解雙酚 A 圖 (Fe : C mole ratio= 1:2; GC-MS)	63
圖 26. 降解時間為 30 秒時殘存之雙酚 A 濃度 (7.78 ppm)	64
圖 27. 降解時間為 1 分鐘時殘存之應雙酚 A 濃度 (7.61 ppm)	65
圖 28. 降解時間為 2 分鐘時殘存之雙酚 A 濃度 (6.04 ppm)	66
圖 29. 降解時間為 3 分鐘時殘存之雙酚 A 濃度 (5.56 ppm)	67
圖 30. 降解時間為 4 分鐘時殘存之應雙酚 A 濃度 (5.43 ppm)	68
圖 31. 六價鐵降解 100 ppm 雙酚 A (Fe : C mole ratio= 1:2; LC-MS).....	69



第一章 前言

1.1 研究緣起

伴隨著工業快速的成長，廢棄物也逐年增加。在電弧爐煉鋼過程中，許多揮發性之成分伴隨著高溫與氧反應結合而形成氧化物，而當溫度逐漸降低時凝結成顆粒，在尾氣清潔系統中被集塵設備所蒐集，金屬熔融的過程中，其溫度可高達1600°C，成分中許多的元素(例如:鐵、鋅、鉛、鎘、鎳)被轉換至氣相之狀態，而經冷卻後且蒐集得到之大量灰塵，稱為集塵灰【Martins *et al.*, 2008】。

2008年，全球生產超過13億3千萬噸之粗鋼，產出者為大陸(37.6%)、歐洲(14.9%)、日本(8.9%)、美國(6.9%)以及俄羅斯(5.2%)等【Havlik *et al.*, 2012】；2013年，粗鋼在全球年產量達到16億噸，其中約30%之粗鋼為電弧爐所產

【Worldsteel Association, 2012】，此一趨勢仍逐漸成長。在電弧爐煉鋼過程中，每噸鋼約有10到20公斤之粉塵產生，其具有危害性之重金屬元素，被許多國家認定為是一種有害廢棄物【Havlik *et al.*, 2012; Martins *et al.*, 2008; Oustadakis *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2014; Pickles *et al.*, 2008; EPA】，反之，也因其所含大量鋅與鐵，集塵灰可透過不同的冶金方法來回收這些金屬，而被當作是一種有用之二次來源【Havlik *et al.*, 2012; Martins *et al.*, 2008; Oustadakis *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2014; Pickles *et al.*, 2008】。在台灣，煉鋼業區分為一貫煉鋼作業廠與以廢鋼為原料之電弧爐煉鋼廠兩者，中鋼公司為一貫作業廠，其餘皆為電弧爐煉鋼廠。103年聯單申報量總計296,437噸，貯存申報量為103,382噸【環保署，2014】，因此迫切需要能夠妥善處理其廢棄物且運行回收之技術。電弧爐煉鋼廠之集塵灰顆粒較細，成分主要以鐵及鋅為主，及含有微量之重金屬(如:鉛、鎘、鎳、銅等)，經毒性特性溶出試驗(TCLP)得知，其重金屬含量皆超出法定溶出標準，而被我國環保署認定為製程有害事業廢棄物【環保署，2006】，處置集塵灰之費用相對昂貴。

以美國為例，每年平均約有 2 億美元之集塵灰處置費用【Oustadakis *et al.*, 2010; Al-Zaid *et al.*, 2010】，由於其所含之毒性金屬物質，使其須要有較特殊之貯存場或是傾倒場，故處理費用由相對提升。而在處置這些集塵灰的過程中，因其毒性金屬物質所具有之流動性，對環境易造成負擔及影響【Oustadakis *et al.*, 2010】，故若能有效地回收其所含之物質並且有效地善加利用，不僅可達到廢棄物資源化甚至是永續之指標。

一般處理廢水的方法有許多種(例如:生物降解池、消毒劑、氧化劑等)，但由於部分處理方法較為複雜且冗長，若能找到有效地以一單元簡單之處理流程，且能針對不同廢水中之污染物進行處理，不僅能大幅降低其對環境之危害性，更能夠減輕政府抑或是廠商處理時成本昂貴之問題。

以氧化劑/消毒劑處理廢水為例，常使用之媒介如氯氣、臭氧與過錳酸鉀【Jiang *et al.*, 2007; Sharma, 2002】等，而高鐵酸鉀相較於其他媒介，隸屬於較強之氧化劑，且在處理後，不會形成有毒之副產物，在不同的酸性及鹼性條件下，具有 2.20 Volt 及 0.7 Volt 之氧化還原電位【Audette *et al.*, 1971; Sharma, 2002; Wei *et al.*, 2014; Delaude *et al.*, 1996; Lim *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2002; Sharma *et al.*, 2011; Sharma *et al.*, 2005; Sharma *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2006】，高鐵酸鉀(六價鐵)不僅能夠有效地應用在降解無機物(例如:氰化物、氨、硫化物和金屬等【Jiang *et al.*, 2007】)，且經報導證實能有效地去除許多之有機化合物【Lim *et al.*, 2010】，即便其為一種有效之多功能之藥劑，但由於其價格非常昂貴，處理污染物所耗費之成本往往過高，為了改善此問題，若能將廢棄物中所能利用之成分提煉出來，進行簡單的步驟合成高鐵酸鉀，不僅可減少廢棄物堆棄之問題抑或是成本較高之主因，也可以達到資源化再利用之目標，達到最佳之經濟效益。

1.2 研究目的與內容

本研究主要是將集塵灰進行了資源化且再利用，其實驗工作及分析的技術方法包括原灰之化學組成、粒徑分佈、熱重損失變化、重金屬溶出試驗等。

經處理後之原灰透過不同冶金方法逐步將雜質分離後，取得鐵源，並利用溼式方法在次氯酸鈉在氫氧化鉀溶液的環境下合成六價鐵，並以亞甲基藍與雙酚 A 做濃度衰減與降解途徑研究，探討其利用廢棄物合成六價鐵之處理效能。



第二章 文獻回顧

2.1 電弧爐集塵灰

2.1.1 電弧爐集塵灰之簡介

臺灣每年從電弧爐煉鋼過程中所產出之集塵灰約有 21 萬噸，而最主要的產源以碳鋼集塵灰為最大宗，其每年約有 15 萬噸所產出【許氏，2014】。集塵灰含有豐富之鐵、鋅、錳、鉻、鎳等有價之金屬可將其進行回收【許氏，2014；陳氏，1994】，國內處理集塵灰之方法多以自行回爐處理或是委託處理為主，將其處理後之殘渣參雜在瀝青中以用來鋪路【陳氏，1994】，或是將其經燒製後混和於其他原料內製磚，但運用前必須將重金屬去除、降低其濃度或是抑制其在不同條件下溶出之可能性，以確保對於環境是無害的【楊氏，2003】。

2.1.2 電弧爐集塵灰之基本性質

依我國環保署「有害事業廢棄物認定標準」第三條：集塵灰列屬為有害事業廢棄物，如表1所示【ROC EPA，2009】。

表1. 製成有害事業廢棄物之定義

行業別	製程產生之廢棄物	成分	危害性
鋼鐵冶煉業及其他具有又列製程產生之廢棄物之行業	電爐製鋼過程污染控制之集塵灰或污泥(廢棄物代碼為 A-7101)	六價鉻、鉛、鎘、2,3,7,8-氯化戴奧辛及呔喃同系物	(T)：毒性

電弧爐集塵灰即為電弧爐煉鋼過程中所產生之副產物，若是依照其原料來源的不同，可分為兩類，第一為冶煉碳鋼或是低合金鋼 (carbon steel or low alloy steel，簡稱 CS)所產之集塵灰，第二則為冶煉之不銹鋼 (stainless steel，簡稱 SS)所產生之集塵灰【陳氏，2010】；或依其冶煉過程之不同，區分為氧化渣及還原渣【陳氏，1994】。電弧爐集塵灰外觀為褐色或黑色，其產量大並且顆粒

極為細小，若無妥善規劃及處理，易造成環境之污染，成分上主要以鐵、鋅、鉛為主，通常鋅的含量約為7% - 40%，主要取決於煉鋼過程中使用鍍鋅廢料的多寡，在煉鋼過程中，部分的鋅會因高溫汽化而以蒸汽的形式存在，透過降溫及經空氣不段的吹送，氣態形式之鋅蒸氣會與空氣或其他化合物結合形成像是氧化鋅或是鋅鐵氧體之存在【Havlik *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2014】。集塵灰之基本組成如表2，鉛的含量通常約為0.3% - 6%，主要是來自煉鋼時廢鋼上之油漆；鈣、鎂與鉀元素主要來自所選用之造渣劑【陳氏，1994; Oustadakis *et al.*, 2010】；而鉻、鎳、錳、鈹為微量之元素，其主要源自於重熔的合金鋼【Havlik *et al.*, 2012】。由於每座煉鋼廠之煉鋼過程與型式不同，其所產之集塵灰成分或礦物相將也有所差異，如表2所示【Havlik *et al.*, 2012; Morcali *et al.*, 2012; Martins *et al.*, 2008; Oustadakis *et al.*, 2010; Pickles *et al.*, 2008; Sedláková *et al.*, 2006; Sun *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2014】。

表2. 不同文獻中所列出集塵灰之基本組成份 (wt.%)

Zn	Fe	Ca	Pb	Cr	Mn	Si	Cd	Ni	Cu	Source
20.9	27.8	4.30	2.70	0.77	3.20	2.10	0.03	0.06	0.36	【Havlik <i>et al.</i> , 2005】
33	26.5	0.90	2.17	0.20	2.30	-	-	0.10	0.20	【Havlik <i>et al.</i> , 2006】
29.2	26.9	0.92	3.16	-	2.72	2.85	0.04	-	-	【Morcali <i>et al.</i> , 2010】
33.0	26.0	2.90	3.05	0.24	1.83	1.47	0.05	-	3.15	【Orhan, 2005】
20.3	17.3	13.3	5.58	0.07	1.90	0.54	-	-	0.36	【Oustadakis <i>et al.</i> , 2010】
27.0	29.0	3.10	2.50	0.50	2.30	1.30	0.10	-	0.30	【Suetens <i>et al.</i> , 2015】
29.1	24.0	1.08	3.64	0.14	4.11	1.57	0.11	-	0.25	【Shawabkeh, 2010】
32.0	30.0	2.96	1.69	0.21	1.37	1.87	-	0.02	-	【Wei <i>et al.</i> , 2014】
32.3	24.4	1.12	2.47	0.23	1.23	2.05	0.03	0.03	0.20	【歐氏，2014】

2.2 台灣目前處理電弧爐集塵灰之現況

圖 1 行政院環保署事業廢棄物管制網統計資料顯示【ROC EPA】，隨著近年來環保意識抬頭，集塵灰之處理量逐漸地提升，而相對之貯存量有降低趨勢。截至 103 年度止，貯存量仍有 103,382 噸【ROC EPA，2014】，該方法不僅無法妥善的處理其廢棄物，也造成了其所含之有價金屬之浪費且造成環境上的負擔，故若能有效地以資源回收再利用之方式處置，便能達到其永續之經營【Zhang *et al.*, 2014】。

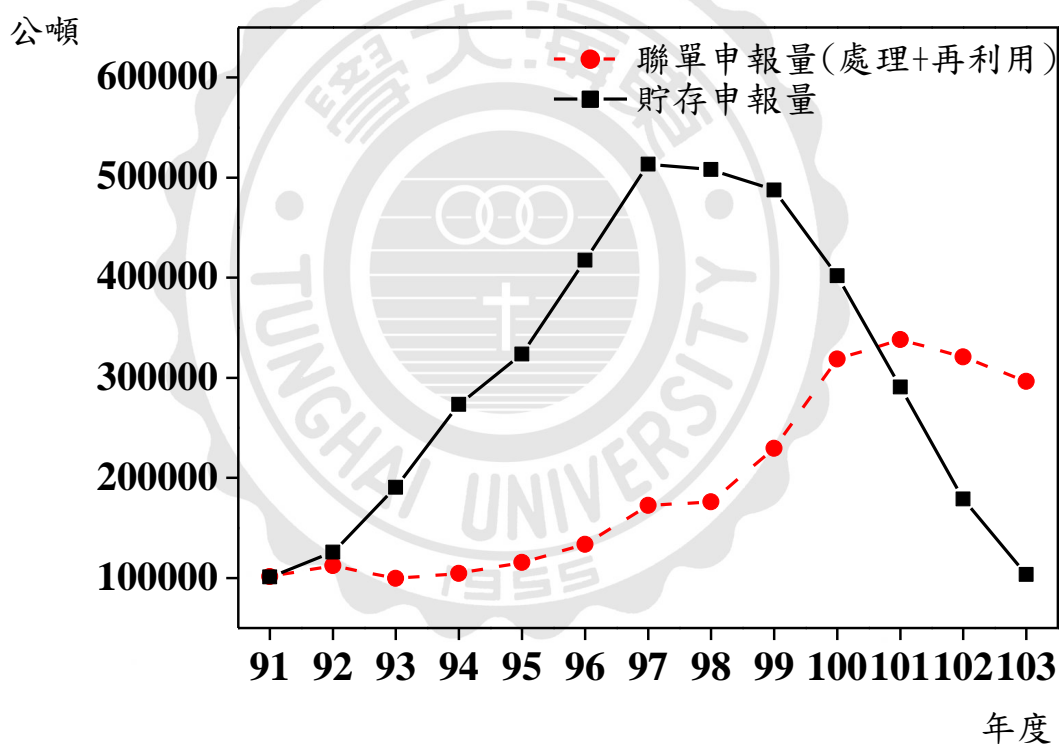


圖 1. 電弧爐集塵灰歷年聯單申報量(處理+再利用)及貯存申報量(103 年度止)

2.3 冶金技術之起源與概述

冶金技術顧名思義為從礦物中提煉出有用之金屬，其在現代工業中佔有了相當大的席位，冶金技術又可分為物理方式及化學方式兩部分，物理方式冶金為利用一些物理性質或是機械性質，透過熱處理、機械加工等方法來進行；化學方式冶金為利用化學反應或是一些機制，將金屬從礦物中提煉再將其經過精煉等【**中華百科全書，1983**】。化學冶金又可分為乾式冶金法及濕式冶金法，乾式冶金法需要較高的溫度以及還原劑，故其過程中需要較高的能耗，以及容易產生較無價值之殘留物或是價值較低的氧化物(例如:氧化鋅)；濕式冶金法是指從溶液中萃取其金屬或化合物，例如:從集塵灰中利用酸浸萃取其鐵、鋅、鉛等重金屬，而後利用電解沉積或化學反應沉澱等方法回收金屬錠，其能夠有效回收之比例較高，且技術較為純熟穩定，故為較常被利用之回收技術【**傅氏，2014；Zhang *et al.*, 2014；Pickles *et al.*, 2008；Roca *et al.*, 2010；Stefanova *et al.*, 2012**】，一般商業化常用於處理集塵灰之冶金方法舉例如表 3 所示【**Sofilic *et al.*, 2011；Turan *et al.*, 2011；Morcali *et al.*, 2012；Memad *et al.*, 2003；Mordogan *et al.*, 1999**】：

表3. 一般商業化用來處理電弧爐集塵灰之方法

技術	冶金方法	含鐵產物	含鋅產物	其他產物
Waelz Kiln (stage 1)	Pyro. ^a	Fe (0)/Fe _x O _y ^c	ZnO	-
Waelz Kiln (stage 2)	Pyro.	-	ZnO	PbCl ₂ /CdCl ₂
Shaft Furnace	Pyro.	Fe (0)/Fe _x O _y ^c	ZnO	-
Rotary Heart	Pyro.	Fe (0)/Fe _x O _y ^c	ZnO	-
Plasma Furnace	Pyro.	Fe (0)/Fe _x O _y ^c	ZnO	-
Electro Thermal	Pyro.	Fe (0)/Fe _x O _y ^c	Zn (0)	-
Ezinex (with electrolysis)	Hydro. ^b	Slag residue	Zn (0)	-
Leaching in H ₂ SO ₄ (with electrolysis)	Hydro.	Slag residue	Zn (0)	-
Leaching in NaOH (with electrolysis)	Hydro.	Slag residue	Zn (0)	-
Leaching in (NH ₄) ₂ CO ₃ (with electrolysis)	Hydro.	Slag residue	ZnO	-
Leaching in NH ₄ Cl (with electrolysis)	Hydro.	Slag residue	ZnO	-

^a : pyrometallurgy

^b : hydrometallurgy

^c : FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄

2.3.1 乾式冶金法

目前處理煉鋼廠集塵灰所使用之技術以乾式冶金為主要之，而乾式冶金所使用之儀器如旋轉窯、等離子體、火焰反應器等【Oustadakis *et al.*, 2010】。世界各地鋼鐵廠最常使用乾式冶金之方法為華爾滋旋轉窯(Waelz kiln)，歐洲每年鋼鐵廠所產之集塵灰約為100萬噸，而其透過威爾茲旋轉窯所產生之粗氧化鋅約為25萬噸，而爐渣約為80萬噸【Mombelli *et al.*, 2015】。Waelz kiln 被定義為最佳可行性參考技術價值且最常被使用之方法【Morcali *et al.*, 2012; Pickles *et al.*, 2008】，其中心目的為將其廢棄物中金屬提煉出來，並且使之進一步被利用，進而變得富有價值（例如：將大量產出之氧化鋅直接賣出或再送回鋅冶煉廠精煉，以提升其附加價值及達到再利用之目標）。

首先將清運到廠房不同來源之集塵灰與焦炭粉末或是添加劑(如:石灰、矽砂)進行混和造粒之過程，其所添加之目的為使其產生還原反應以及穩定其化學性質所用，經混和後之集塵灰推送至窯內，窯內初步以600°C去除其濕氣及所含部分有機物，第二階段以1100°C之溫度下，將氯化物進行揮發並將其內鋅鐵氧體開始逐漸破壞其結構，鋅、鉛及鐵氧化物也開始被還原，最終以1300°C將其約95%之鋅以及鉛大幅地還原為金屬，因其熔點較低，在高溫下汽化形成鋅與鉛之蒸氣，於氣相中與通入之氧氣反應氧化形成氧化物，透過空氣污染防制設備及其降溫設備經冷凝後由濾袋所蒐集，蒐集下來之氧化物為粗氧化鋅（又名為華爾滋氧化物），其氧化鋅含量約為50~60%【Mombelli *et al.*, 2015; Morcali *et al.*, 2012】。經熔融後之殘留物，於旋轉窯之尾端利用水冷使其降溫後，形成顆粒狀之爐渣(又名為華爾滋爐渣)【Mombelli *et al.*, 2015】，其爐渣中含有高比例的鐵，為了讓其更加地資源化，殘渣不僅能夠使用在公路之路盤基材、水泥之製造原料抑或是進一步製成加工品【Ho *et al.*, 2011; Mocellim *et al.*, 2015; Mombelli *et al.*, 2015; Pickles *et al.*, 2008; Serbent, 1975; Stefanova *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2014】。

然而，乾式冶金法常面臨許多問題，由於其優點在於能夠同一時間處理大量

之集塵灰，為了達到其經濟效益，進料口之設計會較為龐大，而此大規模之廠房通常都與鋼鐵廠之位置相對較遠，無法鄰近於其所產集塵灰之廠房，故此多了份運送費之開銷。燃燒過程時氯化物及氟化物的存在，通常會腐蝕建材，故其所選之建材必須含有較貴之合金以抗其腐蝕性，為了能夠在同一時間處理大量之集塵灰及減少排出之氣體對環境產生的危害，必須消耗大量的能量，並且需要良好的集塵設備以及氣體清潔系統以防止戴奧辛的產生【Stefanova *et al.*, 2012】。此外，若集塵灰中鋅的含量不高，並且需要添加還原劑輔佐及相對較高之鍛燒溫度，而產生較低價值之氧化鋅，此是較不合乎經濟效益的【Havlík *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2014】，價格如下表4。分離效果也無法都如預期般好，燃燒後之殘渣仍保有部分之鋅以及許多之雜質【Mombelli *et al.*, 2015】，因此若能尋找一個適當的處理過程或解決方案，對環境而言是相當重要的。

表4. 工業級與試藥級氧化鋅價格之比較

廠牌	純度	級別	價格(NTD/kg) ^a	出處
濰坊恒丰	99.7 %	工業級	66.6	阿里巴巴 ^b
双力	99.7 %	工業級	64.0	阿里巴巴 ^c
Alfa Aesar	99.9995%	試藥級	132000	Alfa Aesar ^d
Alfa Aesar	99.99 %	試藥級	19100	Alfa Aesar ^d
Alfa Aesar	99.999 %	試藥級	74700	Alfa Aesar ^d
Merck	99.8%	試藥級	2688	Merck
Sigma-Aldrich	> 99.0 %	試藥級	3960	Sigma-Aldrich ^e
Alfa Aesar	98 %	試藥級	795	Alfa Aesar ^d

^a: 人民幣匯率(5.12)與美元匯率(33.1553994)，經四捨五入後以有效位數三位數表示

^b: <http://detail.1688.com/offer/1182567563.html?spm=a261b.2187593.1998088710.29.mWkbpl&tracelog=p4p> (5.12)

^c: <http://detail.1688.com/offer/733909781.html?spm=a261b.2187593.1998088710.49.mWkbpl&tracelog=p4p> (5.12)

^d: <https://www.alfa.com/zh-cn/search/?q=zinc+oxide> (33.1553994)

^e: [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=zinc+oxide&interface=All&N=0&mode=match%](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=zinc+oxide&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=en®ion=TW&focus=product)

[20partialmax&lang=en®ion=TW&focus=product](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=zinc+oxide&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=en®ion=TW&focus=product) (33.1553994)

2.3.2 濕式冶金法

濕式冶金法即便是透過不同酸與鹼之介質將所需要的金屬溶出。

相較於乾式冶金法，濕式冶金擁有較好的操作性、較低之操作成本與較少產出之揚塵與噪音。一般來說，用來處理集塵灰之濕式冶金法可分為水性萃取、鹼性萃取及酸性萃取，常使用之媒介可分為去離子水、氫氧化鈉、鹽酸、硝酸與硫酸等。

進行鹼性或酸性萃取前，其可透過簡單之水性萃取將其部分鹼土金屬萃出，以及絕大部分之氯離子及少部分之重金屬【*Delalio et al., 1999*】(如表 5)，水萃後，便可再進行進一步之酸或鹼萃取流程，其常用之溶劑價格與萃取方法如下(表 6、表 7)。鹼性萃取相較於酸性萃取，雖然能有較少之鐵金屬伴隨溶出，但卻往往需要較高濃度之媒介，而酸性萃取因硫酸價格較為便宜，故大部分採取以硫酸作為浸出液來進行溶出【*Zhang et al., 2014; Grillio et al., 2014; Havlik et al., 2005; Havlik et al., 2006; Havlik et al., 2012; Kukurugya et al., 2015; Langová et al., 2007; Langová et al., 2010; Orhan, 2005; Oustadakis et al., 2010*】。

表5. 文獻中使用水萃取之萃取百分比(%)【*Delalio et al., 1999*】

L/S ratio ^a	Na	K	S	Cl	Ca	Pb
20	> 99	92	38	97	5	28
10	> 99	91	36	97	8	25
5	> 99	92	14	97	<2	21
3	> 99	92	14	96	<2	16

^a: 液固比例

表6. 常用於萃取之溶劑價格表

藥劑	單位	NTD (元) ^a / NTD (元) ^{bc}	純度 ^a	來源
NaOH	kg	880 / 133	> 98 %	Merck / 阿里巴巴 ^d
NH ₄ OH	liter	945 / 51.2	32 %	Merck / 阿里巴巴 ^e
KOH	kg	880 / 37.4	> 98 %	Merck / 阿里巴巴 ^f
HCl	liter / kg	758 / 30.7	37 %	Merck / 阿里巴巴 ^g
HNO ₃	liter / ton	1151 / 2820	65 %	Merck / 阿里巴巴 ^h
H ₂ SO ₄	liter / ton	1044 / 230	95 - 97 %	Merck / 阿里巴巴 ⁱ
HF	liter / ton	2200 / 2662	48 %	Merck / 阿里巴巴 ^j
FeCl ₃ · 6H ₂ O	kg	3360	-	Merck

^a: 試藥級

^b: 工業級

^c: 以人民幣匯率(5.12)換算後，經四捨五入後以有效位數三位數表示

^d: <https://detail.1688.com/offer/530594039071.html?tracelog=p4p>

^e: <https://detail.1688.com/offer/37707961613.html?tracelog=p4p>

^f: <https://detail.1688.com/offer/527642479627.html?tracelog=p4p>

^g: <https://detail.1688.com/offer/528377766484.html?tracelog=p4p>

^h: <https://detail.1688.com/offer/525239684199.html?tracelog=p4p>

ⁱ: <https://detail.1688.com/offer/904818288.html?tracelog=p4p>

^j: <https://detail.1688.com/offer/393148755.html?tracelog=p4p>

表7. 不同文獻以濕式冶金法處理集塵灰之效果比較

來源	萃取劑	液固比	濃度 (M)	溫度 (°C)	時間 (min)	壓力	鋅回收 率(%)	鐵回收 率(%)
Havlik et al., 2006	H ₂ SO ₄	12.5	0.5	70 ~ 90	60	Atmospheric	60 ~ 65	5 ~ 10
Havlik et al., 2012	H ₂ SO ₄	50	1	80	60	-	95	66
Havlik et al., 2012	H ₂ SO ₄	50	0.1	60	60	-	65	5
Havlik et al., 2015	H ₂ SO ₄	50	1	80	60	Atmospheric	87	60
Langova et al., 2007	H ₂ SO ₄	5	3	80	360	Atmospheric	~ 100	~ 90
Langova et al., 2007	H ₂ SO ₄	10	0.1 - 0.3	-	360	Atmospheric	30	~ 90
Langova et al., 2010	H ₂ SO ₄	50	0.3	260	100	Elevated	> 92	18
Orhan, 2005	NaOH	7	10	95	120	Atmospheric	85	-
Oustadakis et al., 2010	H ₂ SO ₄	10	1.5	60	-	Atmospheric	80	45
Shawabkeh et al., 2010	H ₂ SO ₄	-	0.1	50	10 ~ 20	Atmospheric	72	-

2.4 六價鐵

2.4.1 六價鐵之概述

鐵為自然界中常見之金屬元素，主要以零價鐵、二價鐵和三價鐵的化合物形式存在；礦物相方面，常見之形式為方鐵礦、赤鐵礦、磁鐵礦及針鐵礦等【**Tiwari et al., 2011**】(如表 8)，而這些常用於許多不同之領域，舉其小至錄音室之特定磁性材質、建材之基本結構材料抑或是擴大到工業及國防業上，皆為不可缺少之，而近年來，其奈米顆粒大小之形式甚至被許多先進技術所採之應用【**Wikipedia; 百度百科**】。

1702 年由德國科學家 Georg Stahl (1659~1734) 首先進行一項混合硝酸鉀和鐵粉點燃的實驗中，意外地發現一種紫黑色之產物，且將其溶於水中產生紫色，此也就是初期之高鐵酸鹽【**Jiang et al., 2002 ; Tiwari et al., 2011**】；1834 年由學者 Eckenber 及 Becquerel 在鐵礦與氫氧化鉀的混合實驗中也製作出相同顏色的產物；1841 年由學者 Fremy (1814~1894) 發現以氫氧化鉀及三氧化二鐵之共同熔融反應下，成功的合成出高铁酸鉀，1893 年學者 Grory 發表對高铁酸鉀分析研究之文章，由於其具有之獨特性，而後許多不同領域之學者便開始對高铁酸鉀進行性質研究及處理各式樣的污染物分析【**Delaude et al., 1995 ; Jiang, 2007 ; Tiwari et al., 2011**】。

表8. 不同形式化合物之鐵及其礦物相名稱

名稱	礦物相/鹽類	化合物
Ferrous oxide	Wustite	FeO
Ferric oxide hydroxide	Akaganeite	FeOOH
Ferric Oxide	Hematite	Fe ₂ O ₃
Ferric oxide monohydrate	Goethite	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O
Ferrosferric oxide	Magnetite	Fe ₃ O ₄
Hypo-ferrite	Na ₂ FeO ₂	-
Ferrite	NaFeO ₂ , KFeO ₂	-
Ferrate(IV)	Na ₂ FeO ₃	-
Ferrate(IV)	Na ₄ FeO ₄	-
Ferrate(V)	K ₃ FeO ₄	-
Ferrate(VI)	Na ₂ FeO ₄ , K ₂ FeO ₄	-
Ferrate(VIII)	Na ₂ FeO ₅	-

- :與礦物相/鹽類相同。

2.4.2 六價鐵之結構特徵

依據 X 光繞射分析(X-ray powder pattern)發現，其組態在固狀晶體時(例如 K_2FeO_4)為四個等價氧原子以共價鍵結方式連結中心之鐵(VI)原子，而其離子型態由同位素交換研究證實為一四面體型態，文獻中測定此分子結構體時，將其溶於水相測量時，證實其包含四個等動力面積的原子型態【Yoon *et al.*, 2004 ; Jiang *et al.*, 2001】，並發現當其溶於水溶液中時，會有三種共振結構模式的存在，如圖 2【Delaude *et al.*, 1995 ; Tiwari *et al.*, 2011 ; Yoon *et al.*, 2004】。

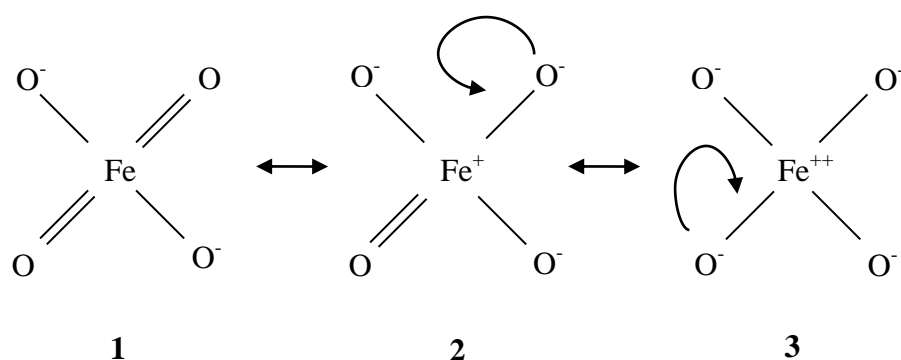


圖 2. 六價鐵在水相中之三種共振結構

2.4.3 六價鐵在不同 pH 值範圍內之物種分布

在 0-14 之 pH 範圍中，六價鐵以四種離子型態存在，分別為 H_3FeO_4^+ 、 H_2FeO_4^- 、 HFeO_4^- 、 FeO_4^{2-} ，而在偏鹼環境下，以 HFeO_4^- 和 FeO_4^{2-} 為主要離子型態；在偏酸性環境下，以 H_3FeO_4^+ 和 H_2FeO_4^- 為主要離子型態，說明了我們所製備高鐵酸鉀 (K_2FeO_4) 之鐵酸根 FeO_4^{2-} 在鹼性水溶液中較為穩定【Li *et al.*, 2005; Tiwari *et al.*, 2011】，其示意圖及各階段 pK_a 值如圖 3 與表 9(六價鐵濃度為 1mM)。

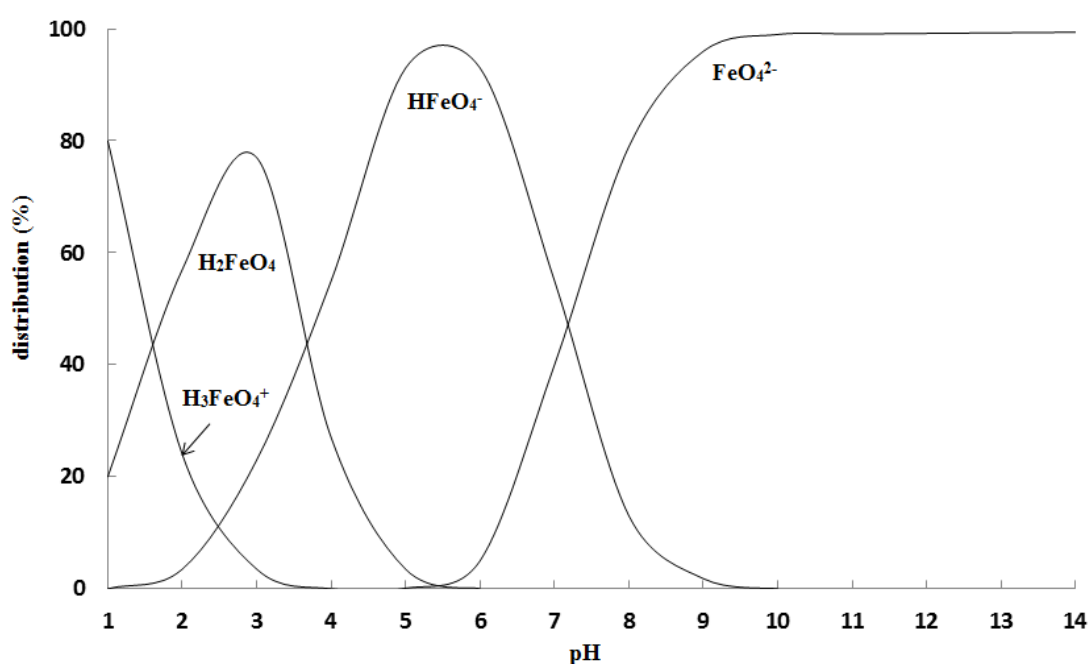


圖 3. 六價鐵在不同 pH 值中之物種分布【Sharma *et al.*, 2002; Sharma *et al.*, 2013; Tiwari *et al.*, 2011】

表9. 六價鐵三種型態之反應式與其對應pK_a值【Chen et al., 2005;

Sharma et al., 2002; Sharma et al., 2013; Tiwari et al., 2011】

離子型態	反應式	pK _a 值
H ₃ FeO ₄ ⁺	H ₃ FeO ₄ ⁺ → H ⁺ + H ₂ FeO ₄ ⁻	pK ₁ = 1.6±0.2
H ₂ FeO ₄ ⁻	H ₂ FeO ₄ ⁻ → H ⁺ + HFeO ₄ ⁻	pK ₁ = 3.5
HFeO ₄ ⁻	HFeO ₄ ⁻ → H ⁺ + FeO ₄ ²⁻	pK ₁ = 7.3±0.1

2.4.4 六價鐵之穩定度

六價鐵曝露在水氣及空氣中非常不穩定，易從鄰近之水氣搶奪電子，還原成較為穩定之三價鐵離子；而固態的六價鐵，透過真空箱隔絕掉水氣時，能長時間維持穩定狀態不易降解【Sharma et al., 2002】。接觸到水氣時，六價鐵容易和水反應產生氫氧化鐵、氧氣和氫氧化鉀。

方程式如下式【Sharma et al., 2002】：



2.4.5 六價鐵之基礎應用

六價鐵被認為是一種有前途之氧化劑，它能應用於電化學、化學、以及環境應用上(如:高能量密度之可循環充電之電池、對環境友好之清潔綠色氧化劑抑或是香菸之濾嘴等)【Sharma *et al.*, 2009 ; Tiwari *et al.*, 2011】。

六價鐵不僅為一強而有力之新型綠色淨水藥劑，且其具有混凝、吸附、殺菌、消毒、除臭和氧化之多功能，在污水淨化(氧化反應)進行的同時，能夠還原成三價鐵，而後進行混凝作用增加去除污染物之效果，為一具有雙重效果之氧化劑。相對於使用氯氣等氧化劑來處理污染物，其具有較佳之殺菌效果並不會有二次污染物之產生【Doong *et al.*, 2004】。由於集許多功能於一體，且經處理後本身並不會對環境產生危害，故被稱之為是一種對環境友善之綠色氧化劑【Sharma *et al.*, 2002 ; Jiang *et al.*, 2002 ; Tiwari *et al.*, 2011】。在酸性和鹼性條件下，氧化還原電位高達 2.20 V 和 0.7 V，其反應式如表 10【Chen *et al.*, 2005; Delaude *et al.*, 1996; Guan *et al.*, 2014; Gombos *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2005; Sharma *et al.*, 2002; Tiwari *et al.*, 2011】。

表10. 六價鐵在酸性條件及鹼性條件下之還原電位與反應式

	酸性條件 (2.20 V)	鹼性條件 (0.7 V)
反應式	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{OH}^-$

2.4.5.1 消毒藥劑之比較

常見處理廢水中有害抑或是無害物質之消毒劑，如臭氧、氯氣及過氧化氫【Jiang *et al.*, 2002】等，而這些藥劑用來處理污染物時，有機會產出會導致人身體危害所使用藥劑之副產物，如溴酸鹽抑或是三鹵甲烷等，而其易造成環境上之負擔，與不良之健康影響。

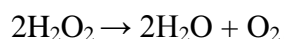
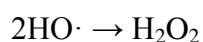
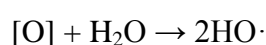
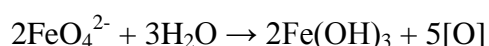
以六價鐵來處理污染物時，其本身經氧化後會形成三價鐵副產物，其三價鐵對人體並不構成危害性，且因其具有高於常見消毒劑之氧化電位，處理污染時也相對較為快速，而成本上，若能透過以資源再利用之目標進行合成，不僅能省下其相對成本，其常用之消毒劑與六價鐵之氧化電位表如下表11【Jiang *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2007; Sharma *et al.*, 2002】：

表11. 常用於處理污染物之各種試劑還原電位與其對應反應式

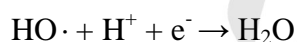
消毒劑/氧化劑	反應式	E° (V)
Ferrate(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.200
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	2.076
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
Hypochlorite	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
Chlorine	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841
Dissolved oxygen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Chlorine dioxide	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0.954

2.4.5.2 污染物之應用

六價鐵具有極強之氧化能力，其應用範圍相當廣泛。在原水之處理上，當 Fe(VI) 溶入水體時，其中間產物為 Fe(V)、Fe(IV)、氧氣與雙氧水等，最終形成 Fe(III) 型態存在，而氧原子會導致許多氫氧自由基之產生【Zhang *et al.*, 2012; Rush and Bielski, 1989】。氫氧自由基具有 2.80 V 之還原電位【Sharma, 2011; Zhang *et al.*, 2012】，反應式如下【Zhang *et al.*, 2012】：



氫氧自由基還原反應如下【Sharma, 2011; Zhang *et al.*, 2012】：



Fe(VI) 還原所生成之 Fe(III) 為無機之混凝劑，能夠進一步進行水體混凝作用，能有效地去除水中之重金屬、污染物及懸浮微粒等【Gombos *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2015; Jiang *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2008; Sharma, 2011】。

以內分泌干擾物雙酚 A 來說，文獻中提到，當六價鐵與雙酚 A 莫爾比值為 5 時，其可在不到五分鐘內，將雙酚 A 完全降解【Li *et al.*, 2008】；六價鐵與雙酚 A 比值為 4 時，約有 50% 之雙酚 A 至水中完全礦化【Zhang *et al.*, 2012】；當雙酚 A 濃度為 $4.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ，而六價鐵與雙酚 A 比值為 8、pH 值為 7.0 與溫度 298 K 時，反應 10 分鐘能有 97.5% 之雙酚 A 去除率，而在降解時所產生之中間產物方面，發現有著將近 12 種副產物出現，反應包含脫烴基化、C-C 斷鍵，直至達到最終礦化，其文獻所提出之降解途徑如下圖 4【Han *et al.*, 2015】。

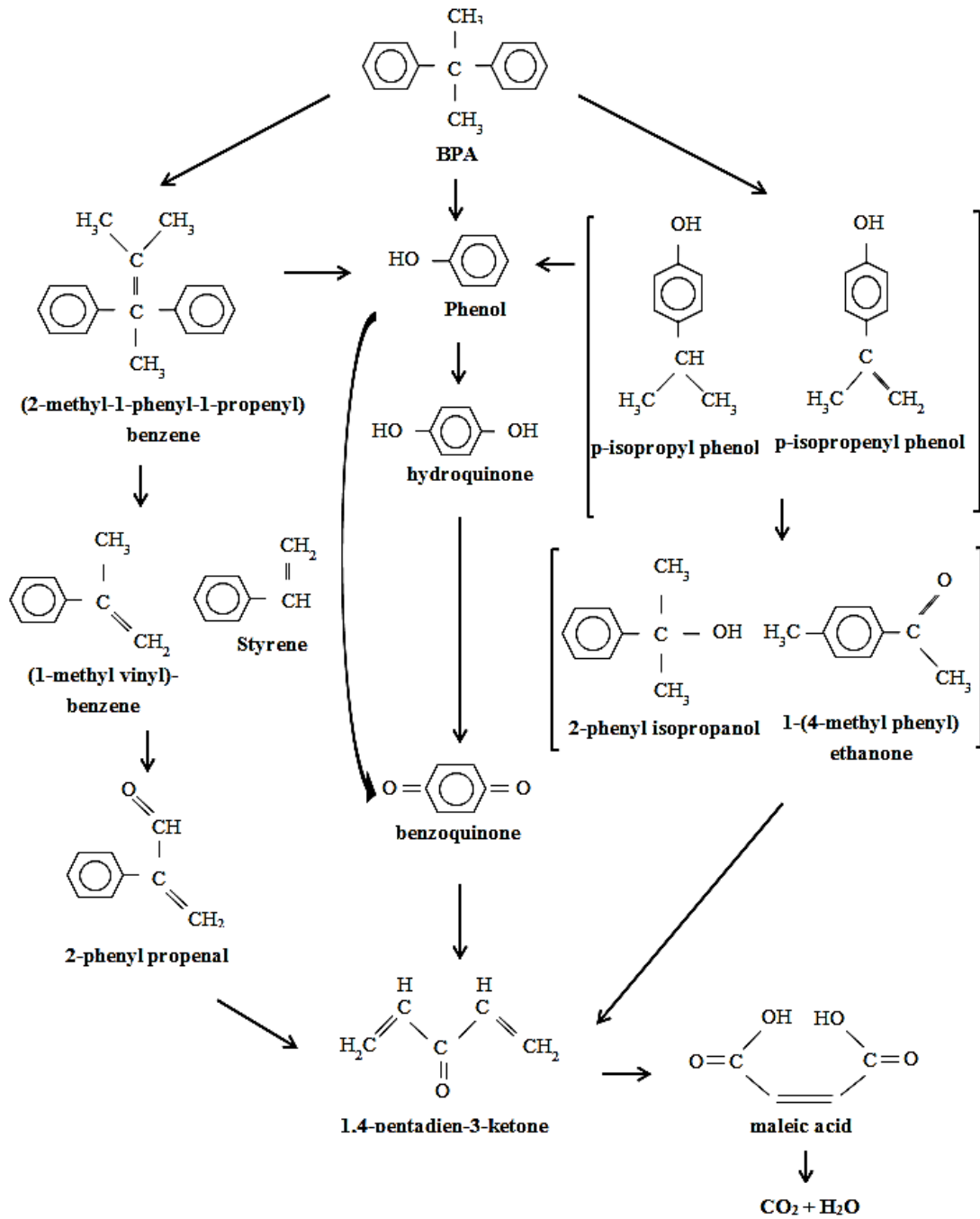


圖 4. 文獻所列雙酚 A 之建議降解機制

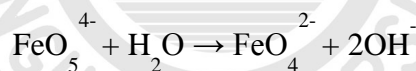
2.4.6 六價鐵之合成方法

目前合成高鐵酸鉀的方法主要以下列四種為主軸：乾式氧化法、濕式氧化法、電解法、臭氧法。

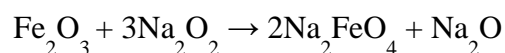
2.4.6.1 乾式氧化法

其最早期所使用之合成方法為乾式氧化法，將鐵氧化物與鹼性物質及硝酸鹽類共同加熱，最終產生六價鐵鹽類、副產物及剩餘之反應物，其溶於液相時為紫色。

其製備方法將氧化鐵與過氧化鈉或過氧化鉀進行混合，在 370°C 下進行氧化反應，透過不斷提供乾燥之氧氣，其產物為 FeO_5^{4-} ，而後加入水中行水解作用，形成紫色的六價鐵離子 FeO_4^{2-} 。由於需要不斷通入氧氣，故有爆炸之危險性疑慮。水解作用反應式如下【Jiang *et al.*, 2002；Tiwari *et al.*, 2011】：

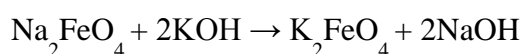
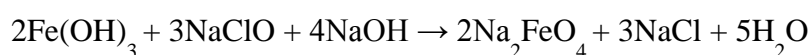
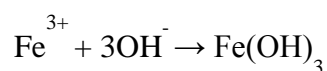


另一種方法則將鍍鋅之廢棄物與三氧化二鐵進行混合後，加熱至 800°C，樣品冷卻後與過氧化鈉混合攪拌，並加熱一段時間，最終混和物經冷卻後形成高鐵酸鈉(VI)，反應式如下【Cici *et al.*, 1998；Tiwari *et al.*, 2011】：



2.4.6.2 濕式氧化法

利用氯氣或次氯酸根在強鹼的狀態下將 Fe(III) 氧化成 Fe(VI)，再加入高濃度之氫氧化鉀使固態高鐵酸鉀沉澱，經過濾後脫水乾燥而成，反應式如下：



使用次氯酸根(OCl⁻)為氧化劑所得高鐵酸鉀之產率和純度均優於使用氯氣者，使用不同之鐵鹽先驅物，對於其在合成步驟中之反應性、純度與產率均有影響，目前多使用以硝酸鐵Fe(NO₃)₃·9H₂O 為主要之鐵源，因其兼具高反應性與高產率【Thompson *et al.*, 1951 ; Tiwari *et al.*, 2011】。

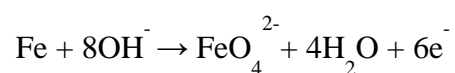
本研究利用煉鋼廠之集塵灰取代硝酸鐵，當成鐵源製備六價鐵，希望達到回收再利用和降低原料成本。濕式氧化法製作主要以形成Na₂FeO₄ 與K₂FeO₄ 兩種產品型態，Na₂FeO₄ 本身狀態相當不穩定，易在空氣中還原成三價鐵離子，故其製作過程中，使用次氯酸鈉來氧化鐵源，再加入高濃度之KOH來置換成K₂FeO₄，此種六價鐵化合物相較於Na₂FeO₄較為穩定。K₂FeO₄產物可用溶解再結晶予以純化，即是以高濃度之氫氧化鉀將其重新溶解，並且使用飽和氫氧化鉀溶液使六價鐵沉澱K₂FeO₄，接著使用有機溶劑來洗滌，得到高純度之K₂FeO₄【Williams and Riley *et al.*, 1974 ; Tiwari *et al.*, 2011】。

2.4.6.3 電解法

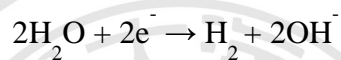
以電解法合成六價鐵即是以直流電為電源，以鐵合金作為其陽極，並以高濃度之氫氧化鈉或氫氧化鉀作為電解液，其陽極成分、電解液及電流密度種種條件，均易影響高鐵酸鉀之產率與純度【Tiwari *et al.*, 2011】，其示意圖為圖 5。

基本反應式如下：

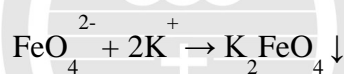
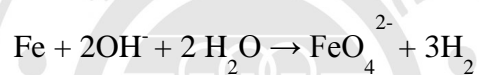
陽極反應



陰極反應



總反應



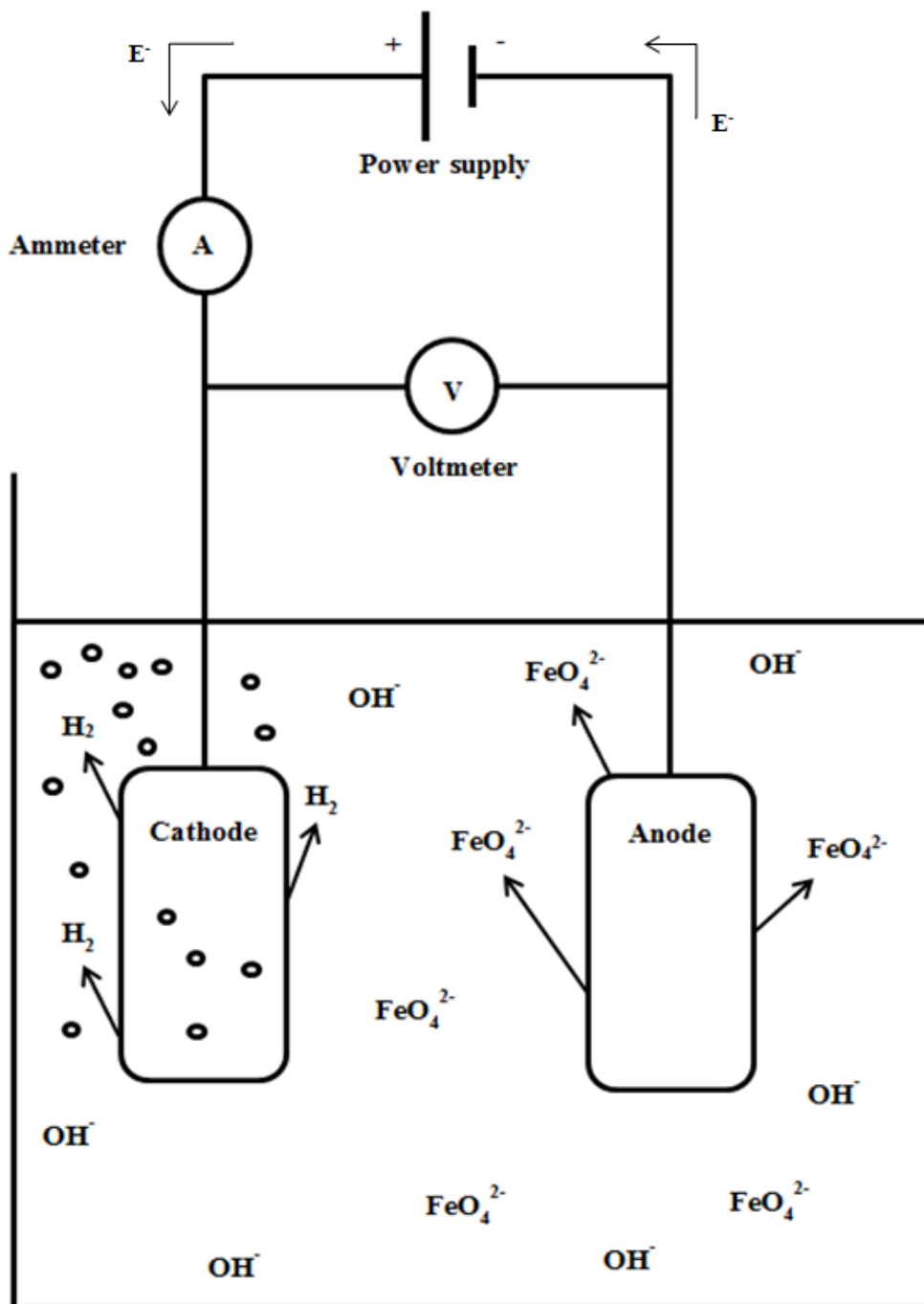
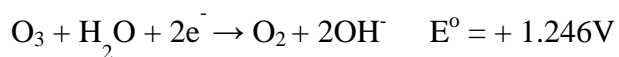
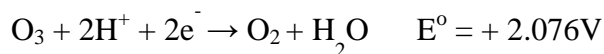


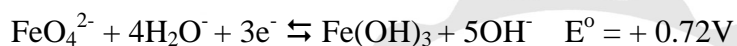
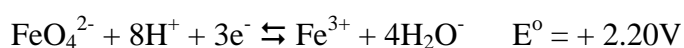
圖 5. 電解法合成高鐵酸鉀之示意圖【Tiwari *et al.*, 2011】

2.4.6.4 臭氧合成法

利用臭氧在強鹼的條件下，將 Fe(III)氧化成 Fe(VI)，臭氧擁有較高之氧化還原電位，其氧化還原電位在酸性及鹼性如下：

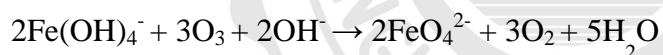


而六價鐵/三價鐵在酸性及鹼性溶液中之氧化還原電位如下：



Perfiliev 等人認為在鹼性條件下，因 O_3/O_2 對之還原電位比 $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ 對大，故假設在一定的鹼性條件下，能將三價鐵氧化成六價鐵。其所使用之鐵源為硝酸鐵(III)，在 10M 之氫氧化鉀溶液條件下，透過不斷通入臭氧催化，將其 Fe(III) 轉換成 Fe(VI)，初步成果能將溶液中 70 % 之 Fe(III) 氧化成 Fe(VI)，反應式如下

【Perfiliev *et al.*, 2011】：



2.4.7 六價鐵之定量與定性測定方法

目前六價鐵常用之測定方法以鉻滴定法(體積滴定分析)及UV/Vis(光譜儀分析)為主，相較之下，UV/Vis光譜儀分析法具有簡單快速且準確度高，比鉻滴定法更能精確地分析出水中六價鐵之濃度，故本研究採用UV/Vis光譜儀分析法來進行六價鐵的濃度測定及純度換算【Licht *et al.*, 2001】。

2.4.7.1 光譜儀分析法 (UV/Vis)

六價鐵離子在水體中之濃度能利用UV/Vis分析法來測定，六價鐵離子溶解於水中時呈暗紫色，在波長505nm處，會有最大的吸光值，而在此波長下六價鐵離子莫耳吸收係數(ϵ)為 $1070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 【Licht *et al.*, 2001; You *et al.*, 2009】。六價鐵離子的濃度可由下列公式計算得知：


$$\epsilon = A/bc$$

$\epsilon = 1070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (莫耳吸收係數)

A = 吸光值

b = 六價鐵離子濃度 (M)

c = 石英槽光徑 (cm)

因此導出六價鐵純度的計算公式如下：

$$K_2FeO_4 (\%) = \frac{A}{1070} \times 0.1 \times \frac{198.04}{\text{sample weight}} \times 100 \%$$

2.4.7.2 鉻滴定法

鉻滴定法是以Fe(VI)之水溶液來滴定鉻(III)水溶液，是利用六價鐵強氧化能力，將鉻(III)氧化成鉻酸根離子(VI)，而六價鐵離子因轉移了三個電子而還原成三價鐵離子，再以磷酸和硫酸進行酸化，使溶液呈酸性，以二苯胺磺酸鈉作為指示劑，最終以硫酸亞鐵銨溶液(還原劑)滴定鉻酸根離子，當顏色由紫色轉換為綠色時，即達滴定終點，其主要反應式如下【Schreyer *et al.*, 1950 ; Licht *et al.*, 2001】。



2.4.8 有機溶劑之選擇

高鐵酸鉀最終純化之步驟，是利用有機溶劑去除 Fe(VI)樣品中之水分和硝酸鉀、氯化鉀及氫氧化鉀等雜質。其溶劑分為以下：

1. 正戊烷或苯取代過濾過程時濾紙上的水分
2. 甲醇或乙醇溶解氫氧化物、氯化物、硝酸鹽等雜質
3. 乙醚用以加度樣品之乾燥

純化過程中，較少使用甲苯，因甲苯為致癌物，對人體易造成危害【Delaude and Laszlo, 1996】。相較於乙醇來說，甲醇是一個更好之有機溶劑，可用來溶解氫氧化物、氯化物、硝酸鹽等雜質【Delaude and Laszlo, 1996】。利用溶劑洗去樣品中之水分是重要的，因其若含水分，易導致 Fe(VI)還原成 Fe(III)，【Delaude and Laszlo, 1996】。

第三章 研究設備與方法

3.1 實驗材料與設備

3.1.1 實驗材料

本研究之鋼鐵廠集塵灰取自某煉鋼廠集塵設備之集塵灰，採集完成後，以 105°C 乾燥並經研磨過篩 50 mesh 後，置於 PE 瓶備用。

3.1.2 實驗藥品

1. 硝酸 HNO_3 ，65 %，G.R.級，Merck，Germany。
2. 氫氟酸 HF ，48 %，G.R.級，Merck，Germany。
3. 鹽酸 HCl ，37 %，G.R.級，Merck，Germany。
4. 過氧化氫 H_2O_2 ，30 %，G.R.級，Merck，Germany。
5. 冰醋酸 CH_3COOH ，99.8 %，G.R.級，Merck，Germany。
6. 硫酸 H_2SO_4 ，試藥級，Merck，Germany。
7. 氫氧化鉀 KOH ，> 98 %，試藥級，Sigma-Aldrich，USA。
8. 氫氧化鈉 NaOH ，> 98 %，試藥級，Sigma-Aldrich，USA。
9. 次氯酸鈉溶液， NaOCl ，6~14%，試藥級，Sigma-Aldrich，USA。
10. 正戊烷 C_2H_{12} ，99%，試藥級，Merck，Germany。
11. 甲醇 CH_3OH ，> 98 %，試藥級，Merck，Germany。
12. 乙醚 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ，99.5 %，試藥級，Merck，Germany。
13. 高鐵酸鉀標準品 K_2FeO_4 ， $\geq 90\%$ ，Sigma-Aldrich，USA。

3.1.3 分析儀器

1. 感應耦合電漿原子發射光譜儀
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES : Optima 3000DV, Perkin Elmer, USA ◦
2. 火焰式原子吸收光譜儀
Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FAAS : Z-6100 Hitachi, Japan ◦
3. 環境掃描式電子顯微鏡
Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM : Quanta 400 F, FEI USA ◦
4. X 光粉末繞射機
X-ray Powder Diffractometer, XRD : RIGAKU Geigerflex, Japan ◦
5. 熱重-卡量計雙重分析儀
Thermogravimetry and Differential Thermal Analyzer, TG/DTA : Prys Diamond TG/DTA PerkinElmer, USA ◦
6. 雷射繞射粒徑分析儀
Laser Diffraction Particle Analyzer : LS230, Beckman Coulter, Germany ◦
7. 離子層析儀
Ion Chromatography, IC : DX-100, Dionex, USA ◦
8. 紫外-可見光光譜儀
UV/Vis Spectrophotometer : UV-2450 Shimadzu Corporation, Japan ◦
9. 傅立葉轉換紅外線光譜儀
Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR : JAS.CO 460plus, Japan ◦
10. 高解析氣相層析質譜儀
High Resolution Gas Chromatograph Mass Spectrometer, GC-MS : JEOL, AccTOF GCX, USA ◦

11. 離心機

Centrifuge : KN-70, Table-Top RS-4 Swing Rotor, max.speed 5,000rpm,
KUBOTA, Tokyo, Japan ◦

12. 高速離心機

Centrifuge : BECKMAN COULTER Allegra 21/R, max.speed 15,300 rpm,
USA ◦

13. 微波消化器

Microwave Oven : MWS-4, Berghof Laborprodukte GmbH, Germany ◦

14. 恆溫烘箱

Hot Air Rapid Drying Oven : CON-545, max. temperature $220\pm 5^{\circ}\text{C}$, Young
Chenn, Taiwan ◦

15. 天平

Balance : 可精秤至 10^{-4} 克, LIBROR AEX-200B, SHIMADZU Corp. , Japan ◦

16. pH 測定儀

pH meter : pH/mV/temp.meter SP-701, SUNTEX, Taipei, Taiwan ◦

17. 真空乾燥箱

Vacuum Oven : PANCHUM VO-2000, Taiwan ◦

18. 濾紙 : (1) 定性濾紙 Grade NO.41, 90 mm ψ , Whatman Co. , England ◦

(2) 有機溶劑定量濾紙 Grade NO.540, 90 mm ψ , Whatman Co. ,
England ◦

(3) 玻璃纖維濾紙 Grade GF/A, 70 mm ψ , Whatman Co. , England ◦

(4) 玻璃纖維濾紙 Grade GF/A, 47 mm ψ , Whatman Co. , England ◦

3.2 實驗流程與方法

3.2.1 鐵源合成方法

鐵源經下列步驟而得：

1. 將取得之集塵灰以 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘乾 24 小時，均勻破碎並過篩(50 mesh)。
2. 以液固比為 1 進行水萃。
3. 萃取後進行過濾，將其殘渣以 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘乾 24 小時並均勻破碎。
4. 配置 4M 硫酸，以液固比 3.75 進行酸萃。
5. 酸萃後進行過濾，留下濾液。
6. 配置已知濃度氫氧化鈉，調 pH 值直至 4。
7. 將其調整後之濾液進行過濾，留下殘渣。
8. 殘渣經 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘乾 24 小時並均勻破碎，其烘乾物為鐵源。



3.2.2 高鐵酸鉀(VI)合成方法

高鐵酸鉀經濕式氧化法合成，其步驟如下：

1. 取已知濃度之氫氧化鈉與次氯酸鈉混和，經磁石攪拌器攪拌使其完全溶解。
2. 抽氣馬達抽濾。
3. 加入上述之鐵源，持續加溫並以磁石攪拌器均勻攪拌。
4. 抽氣馬達抽濾，留下濾液。
5. 將濾液添加至飽和之氫氧化鉀，並且以磁石攪拌器均勻攪拌。
6. 經離心機離心後，留下所屬殘渣。
7. 以已知濃度之氫氧化鉀沖洗使其溶解，並經離心機離心後留下濾液。
8. 將濾液倒入飽和之氫氧化鉀，並且以磁石攪拌器均勻攪拌。
9. 溶液經抽氣馬達抽濾後，留下所屬殘渣。
10. 將殘渣以有機溶劑進行洗滌純化。
11. 保存至真空箱中待至使用。

3.3 實驗分析方法

3.3.1 紫外-可見光光譜儀 (UV/Vis Spectrophotometer)

運用紫外光和可見光對分子所產生作用，而當分子吸收後，使得其產生電子躍遷，由能量較低的軌域躍遷至較高之能量，並且記錄其強度及相對應之波長，進而檢測其官能基，其構造可分為光源、偵測器、容器平台，通常將樣品置入於 cell 中，其性質多屬於玻璃或石英材質，由於其玻璃性質之 cell 在紫外光區會有吸收，故在測量大部分之有機物時會選用石英材質之 cell。

3.3.2 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (SEM)

電子光學系統將其所產生之電子束並掃描試片的表面，利用表面產生的二次電子訊號來對應樣品表面之形狀。

電子源為冷陰極電子槍，其解析度可高達 1.5 nm (15 kV)、5 nm (1 kV)、試片尺寸為 15mm(diameter) x 10mm(thickness)、放大倍率 10 倍至 50 萬倍(依試片本身而定)、二次電子解析度 1.5nm (15 kV)下操作，具直接觀察非導體之功能，相較於一般光學之顯微鏡，其受限於波長繞射，解析度通常只能達 300 nm 左右。

3.3.3. 雷射粒徑分析儀 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer)

雷射粒徑分析儀(Laser Diffraction Particle Size Analyzer)是利用雷射光入射懸浮於載體之樣品中粒子，大粒子之繞射角度小，小粒子之繞射角度大之差異來計算其粒徑之分佈，可量測0.04 μm ~ 2000 μm 樣品粒子粒徑分佈。本研究所使用載體為水，每個樣品重覆性為三次。

3.3.4 X 射線繞射分析 (XRD)

XRD 是一種用來鑑定固體晶體結構之方法工具。其是一種較短波長之電磁波，當高能量之電子撞擊金屬銅靶時，其靶材中 K 層 (1s) 電子被撞出，電子經游離後形成電洞，由 L 層 (2p) 電子填補並隨 X 射線之釋出，此時，從銅靶可產生 $K_{\alpha 1}$ 與 $K_{\alpha 2}$ 兩種射線，波長分別是 1.5406 \AA 與 1.5444 \AA 。當 X-ray 通過一物質有長程有序排列 (long-range order) 時，特定一組 (hkl) [(hkl) 為米勒指數] 平面上之各個原子，將對此光進行散射，散射波之間的建設性與破壞性干涉即構成繞射光束，藉此可以偵測出物質表面之晶格面，從而判定物質之種類及晶型結構。

布拉格定律(Bragg's law)：

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

λ ：X-光波長； d ：晶格間距離； θ ：繞射角度

實驗中之操作電壓為 30 kV、電流為 20 mA、靶的材質為銅、產生的 X-ray 波長 λ 為 1.54056 \AA ，掃描角度(2θ)為 $20\sim 80^\circ$ ，掃描速率為 $3^\circ/\text{min}$ ，掃描後，經粉末繞射標準聯合委員會 (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) 資料庫之圖譜來判別其晶型之結構。

3.3.5 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)

經微波消化過後之樣品(溶液)，由氬氣帶入三個同心圓管的石英管，經 Tesla coil 將 Ar 激發為 Ar^+ 和 e^- 。在冷水管的 induction coil 經 27 MHz 交流電 (radio frequency generator) 的振動，產生一個磁場，可產生高溫 (約 6000—8000 K) 之電漿，當化合物被分解為元素態後，此電漿可將週期表上約 90% 的元素激發，當各元素由激發態回到基態時，放出不同之能量與波長，藉由發射之強度可作為定量用，而不同的發射波長可作為定性及區別用。

本研究條件之設定：

- I. coolant、pump、nebulizer、power 分別為 18 L/min、1.2 mL/min、50 psi、1.1kw。
- II. 將檢量線配製以 1000 mg/L 之混合金屬標準品稀釋至濃度 0.1~10 mg/L。
- III. 儀器檢量線製作前先以 10 mg/L 各金屬標準品混合液確認金屬波長選定範圍是否有完整波峰。
- IV. 製作檢量線，確認各元素檢量線 r^2 達到 0.996-0.999 以上，即可測定樣品。

3.3.6 熱重-卡量計雙重分析儀 (TG/DTA)

本儀器可用於量測樣品在不同溫度條件下所產生之重量變化以及吸/放熱之現象，廣泛地使用在材料及基礎研究。樣品在升溫時發生之變化(包括結晶、氧化、熔化、分解與玻璃轉化等反應)，伴隨著吸熱或放熱現象，測定樣品在不同溫度時之熱量差異，繪製成溫度與熱流量關係圖，並藉此來判定其加熱過程中發生的反應種類。本研究條件之設定：

- I. 樣品重量為 10 mg、空氣流量 100 mL /min、升溫速率 10 °C/min、最高溫度為 1200 °C。

3.3.7 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

本儀器為使用干涉儀所產生之圖譜經過傅利葉轉換後，形成 IR 之光譜，由此可得知不同有機物之官能基的振動光譜，並進行各種定量分析抑或是定性之比對，本研究所使用在六價鐵之標準品與自行合成樣品之比對，其每個樣品之重複性為三次。

3.3.8 火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS)

樣品經微波消化後，通以氬氣後進行燃燒，透過適當之條件將特定元素原子化，其自由之原子吸收由中空陰極管所發射出之特定波長光源，並透過測量其吸收度來得知其所含特定元素之濃度，其所適用之範圍為測定水溶液或是樣品經特定程序處理後所檢測，本次研究所使用之重複性為兩次。

3.3.9 事業廢棄物毒性特性溶出程序(TCLP)【NIEA R201.14C】

自中華民國98年11月15日起實施，針對事業廢棄之毒性特性進行其重金屬溶出之測試，且記錄其值。首先決定萃取液之種類，取樣5 g 加入 96.5 mL去離子水，以表玻璃覆蓋，透過磁石攪拌器攪拌五分鐘，測量其之 pH值，若pH值 < 5.0 ，使用A萃取液；若pH值 > 5.0 ，再加入3.5 mL 1.0 N 鹽酸，加熱至 50°C 並持溫10分鐘後，冷卻至室溫，測其pH值，pH值 < 5.0 ，使用A萃取液，而若當pH值仍 > 5.0 ，使用B萃取液。A萃取液為冰醋酸、試劑水及氫氧化鈉之混合液，溶液pH為 4.93 ± 0.05 ；B萃取液為冰醋酸及水之混和液，溶液pH值為 2.88 ± 0.05 。量取20倍樣品重之萃取液(即液固比為20)，以每分鐘 30 ± 2 之轉速進行 18 ± 2 小時之萃取，溶出液經過濾後分離其固相和液相，收集濾液後，以ICP-AES分析其所含之重金屬濃度，若其無法立即分析時，應以 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保存。

3.4 亞甲基藍氧化測試

配置已知濃度之亞甲基藍 MB 與檢量線，計算 Fe/C 莫耳比例後，將已知重量之高鐵酸鉀從真空保存箱內取出，置入溶液中進行降解 MB 之測試，每隔固定時間取樣，取完樣之溶液加入亞硫酸鈉使高鐵酸鉀停止反應，透過離心機以 250 rpm 進行離心後，取出澄清液，利用 UV/Vis 進行不同時間萃取濃度分析，將離心液利用二氯甲烷進行萃取試驗，將萃取瓶靜置約 15–30 分鐘，蒐集下層液體（重複性 n=3），送樣至貴儀中心進行 GC–MS 中間產物分析與資料庫比對。

其 GC–MS 參數設定條件如下–

Column : Rxi-5MS (30m) (I.D. : 0.25mm, film : 0.25um). Carrier gas : He, flow rate : 1ml/min, splitless. Sample volume : 1.5ul, inlet temperature : 300 °C. MS transfer temperature : 250 °C. Temperature program : initial temperature 50°C, rate 10°C/min, final temperature 300 °C holding for 10 min). Solvent delay : 2.5 min. Mass range : 35–550 °C.

3.5 雙酚 A 氧化測試

配置已知濃度之雙酚A與檢量線，計算Fe/C莫耳比例後，將已知重量之高鐵酸鉀從真空保存箱內取出，置入溶液中進行降解雙酚A測試，每隔固定時間取樣，取完樣之溶液加入亞硫酸鈉使高鐵酸鉀停止反應，透過離心機以250rpm進行離心後，取出澄清液，將離心液利用二氯甲烷進行萃取試驗，將萃取瓶靜置約15-30分鐘，蒐集下層液體 (重複性 n=3)，送樣至貴儀中心進行GC-MS中間產物與降解濃度分析及資料庫比對。

其GC-MS參數設定條件如下：

Column : Rxi-5MS (30m)(I.D. : 0.25mm, film : 0.25um). Carrier gas : He, flow rate : 1ml/min, splitless. Sample volume : 1.5ul, inlet temperature : 300 °C. MS transfer temperature : 250 °C. Temperature program : initial temperature 50 °C, rate 10 °C/min, final temperature 300 °C holding for 10min). Solvent delay : 2.5 min. Mass range : 35-550 °C

第四章 結果與討論

4.1 電弧爐集塵灰之基本成分分析

電弧爐集塵灰經由不同消化參數(溫度、消化液、升溫速率與持溫時間)，達到幾乎完全消化後，再由 ICP-AES 分析其金屬成分，以離子層析儀(IC)分析 Cl^- 與 SO_4^{2-} 之含量。另外，二氧化矽(SiO_2)之含量以公告方法矽定量 (CNS11393 石灰石化學分析法) 分析得知。

4.1.1 化學組成

表 12【歐氏，2014】將電弧爐集塵灰以 105°C 烘乾 24 小時，經破碎、過篩，並經微波消化後，最後使用 ICP/AES(感應耦合電漿-原子放射光譜)分析成份組成。

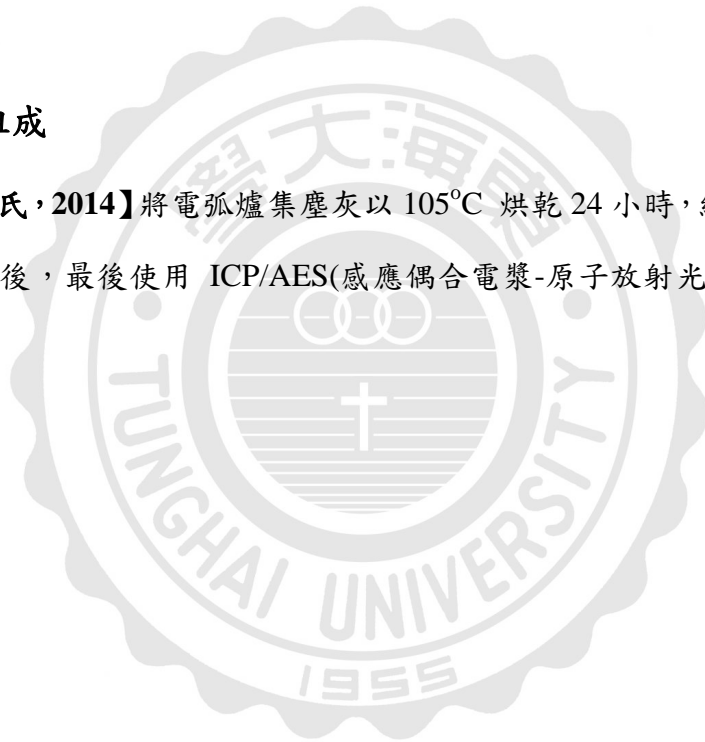


表12. 集塵灰之基本化學組成【歐氏，2014】

	EAFD ^f (% , wt)	添加回收率 ^d (%)
ZnO ^a	34.14±0.54	118
Fe ₂ O ₃ ^a	43.08±0.74	81
SiO ₂ ^b	4.40±0.03	N.D
PbO ^a	3.20±0.06	83
Cl ^{-c}	2.10±0.28	-
MnO ₂ ^a	2.32±0.01	84
MgO ^a	2.66±0.04	70
CaO ^a	1.76±0.09	89
Na ₂ O ^a	1.80±0.01	82
K ₂ O ^a	1.73±0.01	78
Tl ₂ O ₃ ^a	1.72±0.01	70
Al ₂ O ₃ ^a	1.40±0.12	84
SO ₄ ^{2-c}	0.86±0.03	-
Cr ₂ O ₃ ^a	0.37±0.00	90
CuO ^a	0.26±0.00	93
Bi ₂ O ₃ ^a	0.10±0.02	88
NiO ^a	0.05±0.00	73
CdO ^a	0.03±0.00	92
CoO ^a	0.02±0.00	76
BaO ^a	0.02±0.00	97
Li ₂ O ^a	0.01±0.20	101
AgO ^a	0.01±0.00	84
SrO ^a	N.D	-

^a : 樣品微波消化後，將消化液以ICP-AES進行金屬濃度測量 (n=2)。

^b : 以矽定量 (CNS11393石灰石化學分析法) 之方法測得 (n=2)。

^c : 樣品微波消化後，將消化液以IC進行金屬濃度測量 (n=2)。

^d : 添加回收率：先將樣品進行微波消化後以ICP-AES測得之金屬濃度，再添加1-5倍的金屬標準液至樣品進行微波消化，再以ICP-AES測其金屬濃度。公式為：(添加後濃度-原金屬濃度)/添加倍數*100%(n=2)。

^e : N. D. 表示檢測值低於儀器偵測極限<0.01 mg/kg

^f : corrected by recovery yield

4.1.2 物理特性

圖6【歐氏，2014】將電弧爐集塵灰通過50號標準篩(297 μm)後，經「粒徑分析儀」分析其粒徑分佈與累積百分比，其結果如圖5所示。電弧爐集塵灰之平均粒徑 D_{50} 約為11.75 μm 。

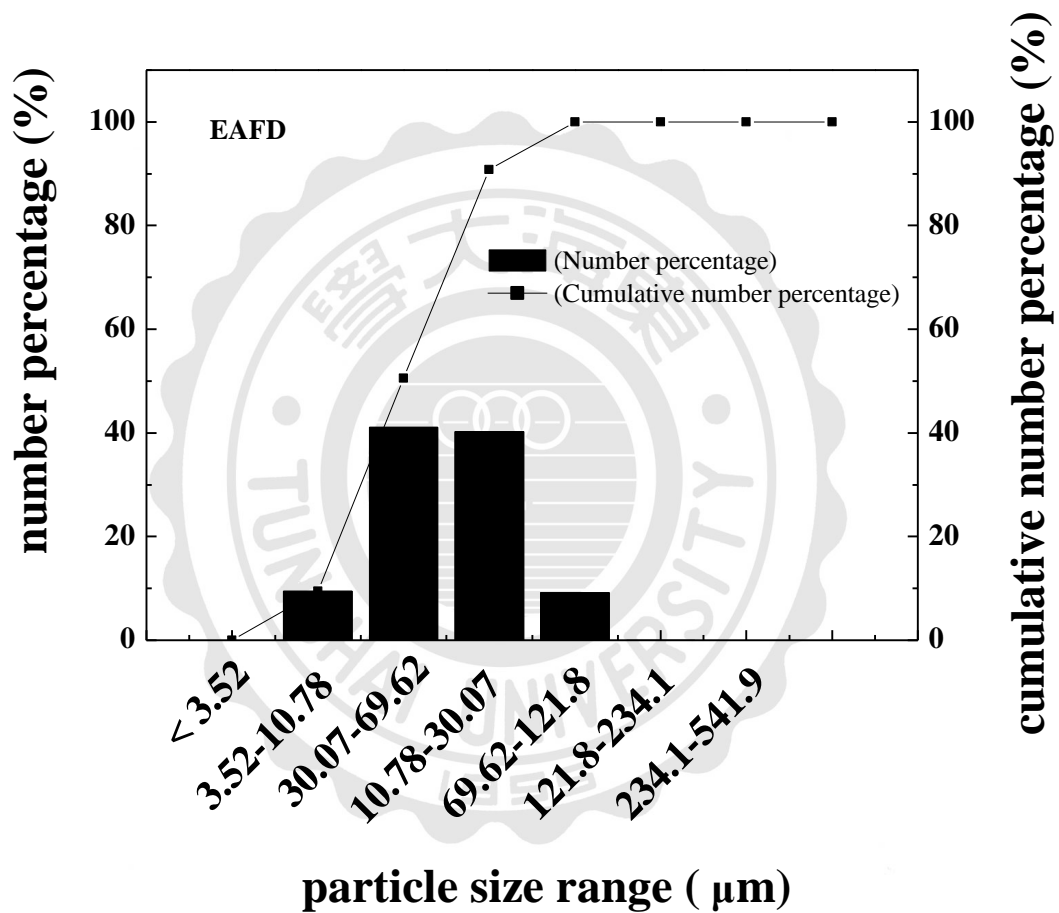


圖 6. 集塵灰之粒徑分佈比例與累積百分比

4.1.3 熱重分析/差示熱分析

圖 7【歐氏，2014】針對集塵灰進行 TGA/DTA 之分析。

根據文獻指出，有機物質在 200~500°C 會氧化分解而產生 CO₂【Swarnalatha *et al.*, 2009；González-Corrochano *et al.*, 2009；Xu *et al.*, 2008】；而在 500~1200 °C，碳酸鈣會分解產生 CO₂【Chopra *et al.*, 1964；Bethanis *et al.*, 2002；González-Corrochano *et al.*, 2009】、硫酸鹽類的分解會產生 SO₂【González-Corrochano *et al.*, 2009；Wei *et al.*, 2009；Huang *et al.*, 2007】。

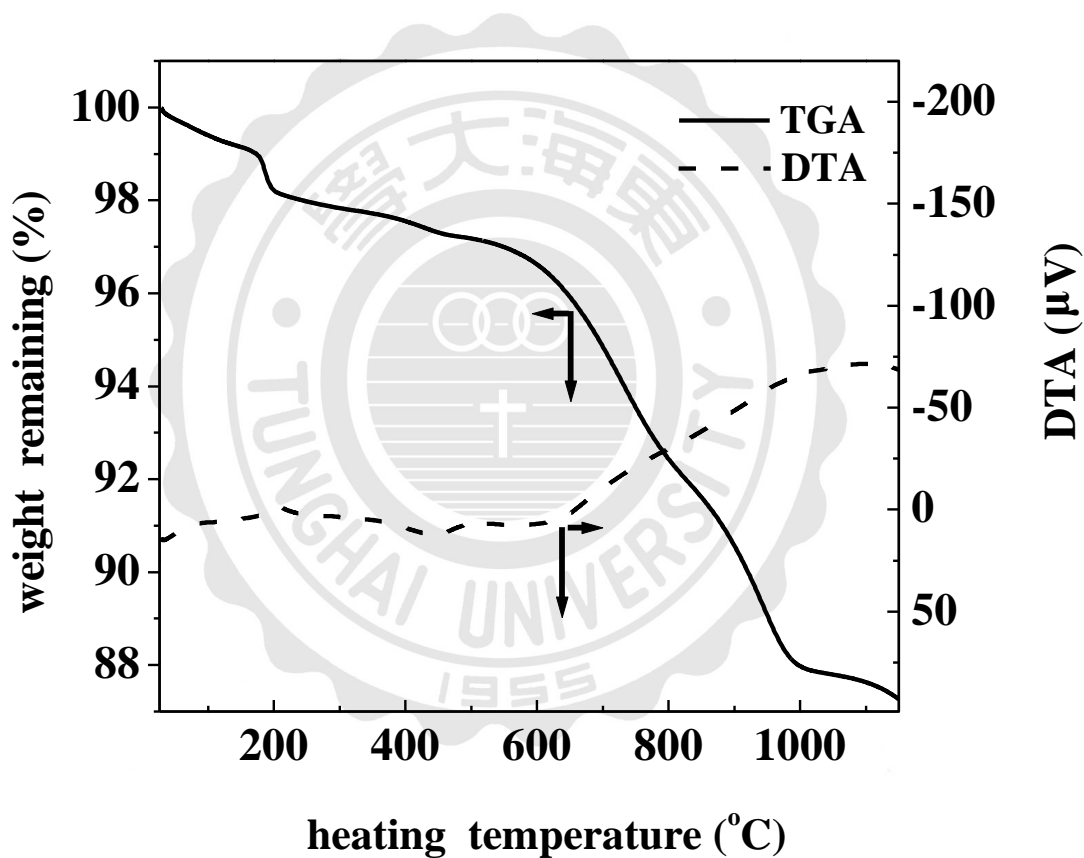


圖 7. 集塵灰之熱分析

4.1.4 晶相物種

電弧爐集塵灰經 105 ± 5 °C 烘乾 24 小時，破碎及過篩(50 mesh)後，以 XRD 觀察晶相物種，其掃描角度 2θ 為 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。

圖 8 顯示，電弧爐集塵灰所含之結晶物種有 Fe_2O_3 (Maghemite-C, syn)、 Fe_2O_3 (Maghemite-Q, syn)、 Fe_3O_4 (Iron oxide)、 ZnFe_2O_4 (Franklinite, syn)、 ZnO (Zinc oxide)、 PbO (Litharge, syn)、 MgO (Periclase, syn)、 MnO_2 (Pyrolusite, syn)、 Na_2O (Sodium oxide)。

電弧爐集塵灰中因含有大量的 Zn 與 Fe，部分鋅以鋅鐵氧磁體 ZnFe_2O_4 (franklinite) 存在，其結構較難被破壞，故通常處理集塵灰所使用之方法為高溫燃燒(乾式冶金)或是以高濃度之酸與鹼(濕式冶金)來破壞之【Zhang *et al.*, 2014】，其餘之晶相物種包括 ZnO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等【Menad *et al.*, 2003; Fern´andez-Olmo *et al.*, 2007; Pickles *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2014】。

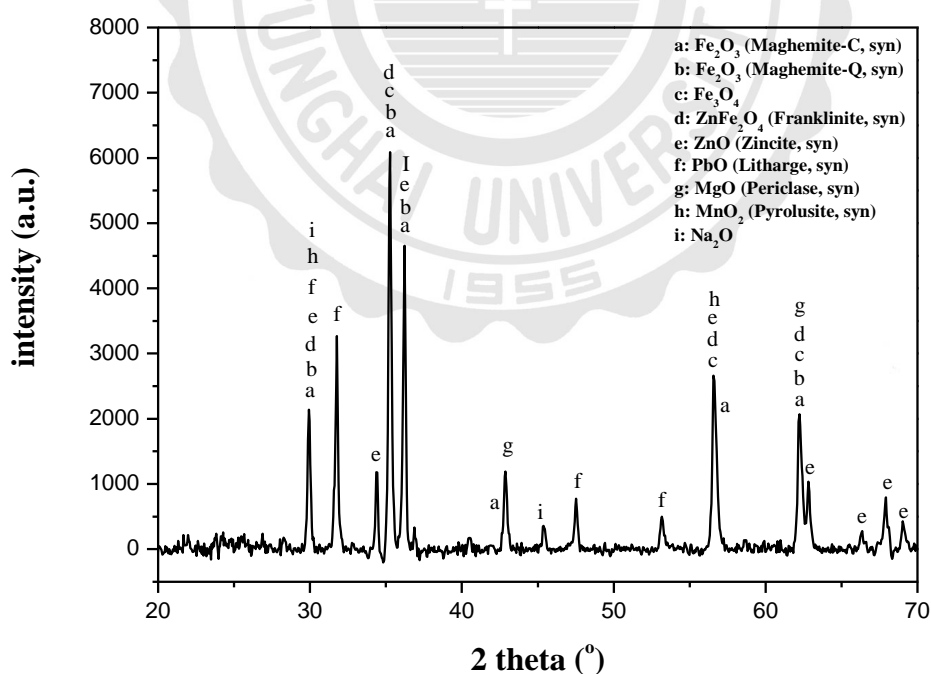


圖 8. 集塵灰之 XRD 晶相物種圖譜

4.2 濕式冶金

4.2.1 水洗

在進行鹼性或酸性萃取前，可透過簡單之水洗將其大部分 1A 族金屬萃出【Delalio *et al.*, 1999】。本研究將集塵灰先經過水洗，去除集塵灰成分(表一)中之 1A 族金屬，進而以其他步驟之去除其餘雜質，以利後續合成六價鐵。

水洗過程為集塵灰與蒸餾水在室溫下混合。為了探究使用水量多寡是否影響其萃取效果，進行不同液固比之試驗。如圖 9 所示，鈉之去除率約在 95% 左右，對應於文獻上【Delalio *et al.*, 1999】，水的用量多寡對於鈉之去除效並沒有較大明顯之差異，故選定液固比 1 為後續實驗，經水洗後之集塵灰，大部分的鐵與鋅仍保留在殘渣中，將進一步進行酸洗之步驟。

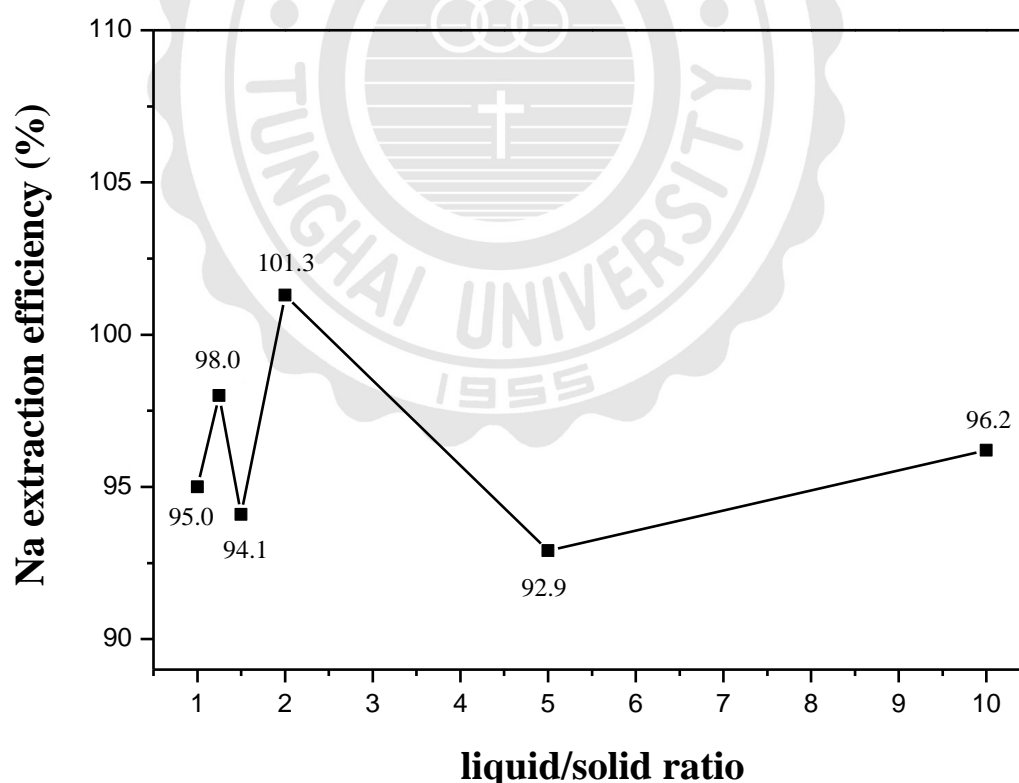


圖 9. 以水洗法去除集塵灰所含鈉成份之效果

4.2.2 酸洗

4.2.2.1 酸洗條件之選擇

如同表 6 所列，酸洗以硫酸進行，因其相較於其他的酸，有著較低的成本。由圖 10 與圖 11 可知，在常壓下，硫酸濃度為 4M、液固比為 3.75 時對於鐵及鋅具有最佳的浸出效果，相較於其他文獻上之使用，絕大部分所採用之液固比為 5~50，酸液上之濃度為 0.1~10M【Havlik *et al.*, 2006; Havlik *et al.*, 2012; Havlik *et al.*, 2015; Langova *et al.*, 2007; Langova *et al.*, 2010; Orhan, 2005; Oustadakis *et al.*, 2010; Shawabkeh *et al.*, 2010】，本研究所採用之較低濃度與低配比，在不妨害酸洗之效果下，成本較低。洗後之酸洗液與集塵灰經過濾後，將液相加入鹼，便可形成氫氧化鐵沉澱，過濾後將其保留下來，經 105 ± 5 °C 烘乾 24 小時磨碎均勻後，作為六價鐵合成時所使用之鐵源。

圖 9 及圖 10 之回收量定義為“經萃取後液體所含鋅或鐵濃度”/“原集塵灰所含之濃度”。

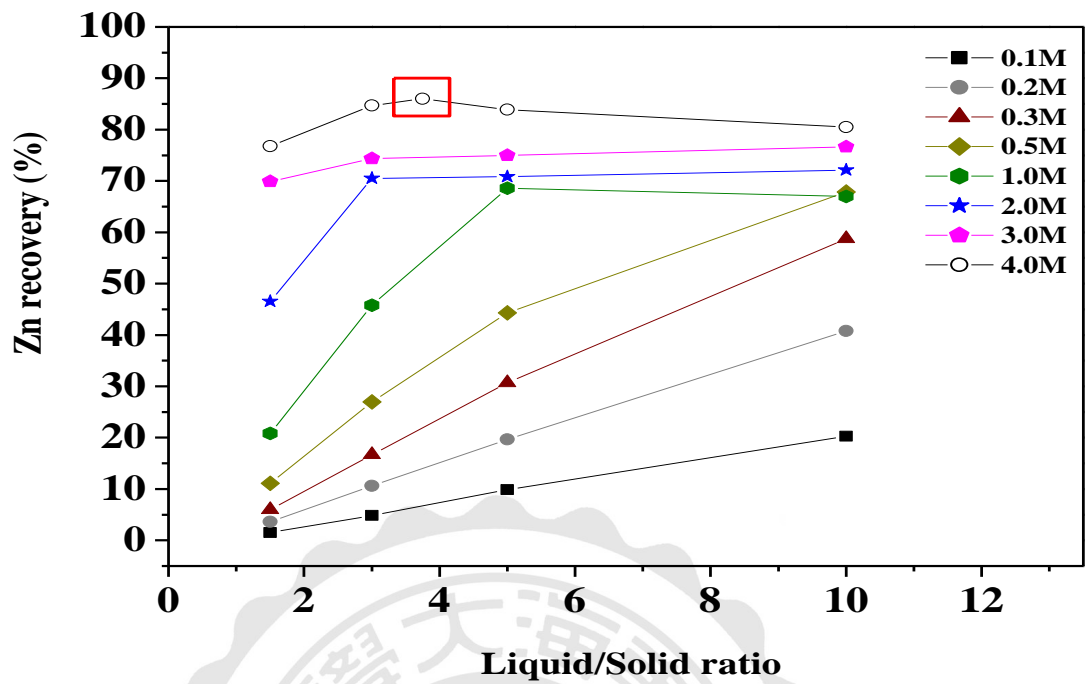


圖 10. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鋅回收率

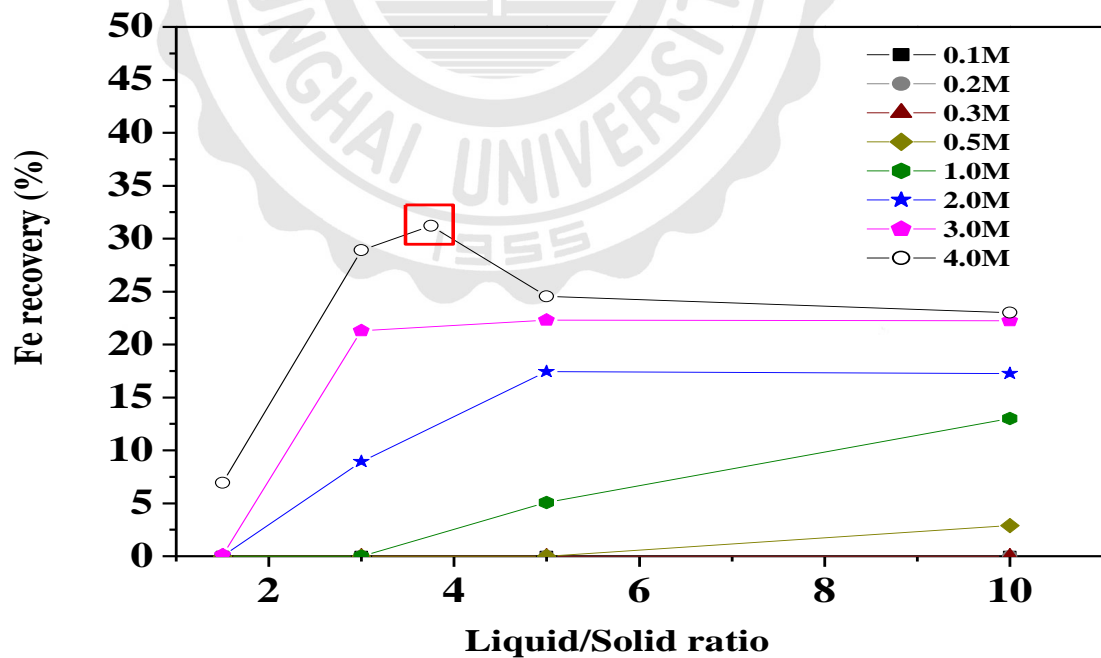


圖 11. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鐵回收率

4.2.2.2 酸洗後殘渣之晶相物種分析

集塵灰經硫酸洗後，其殘渣經 $105\pm 5^\circ\text{C}$ 烘乾 24 小時，破碎及過篩(50 mesh)，以 XRD 觀察晶相物種。

圖 12 顯示，所含之結晶物種為 ZnFe_2O_4 (Franklinite, syn)、 $\alpha\text{-CaSO}_4$ (α -Calcium sulfate)、 CaSO_4 (Anhydrite, syn)、 CaSO_4 (Calcium sulfate)、 PbSO_4 (Anglesite, syn)、 SiO_2 (Quartz, syn)、以及 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Bassanite, syn)。

由表 13 與圖 13 得知，原先集塵灰所含難處理之“鐵鋅氧體”有著較高且顯著之波峰，經硫酸洗後，可發現其波峰強度被削弱，表示其能將原先含有大量之鐵鋅氧體結構破壞【Havlik *et al.*, 2005；Havlik *et al.*, 2006；Havlik *et al.*, 2012；Havlik *et al.*, 2015；Langová *et al.*, 2007；Oustadakis *et al.*, 2010；Shawabkeh *et al.*, 2010；Tsakiridis *et al.*, 2010】，而大部分沉澱為原集塵灰所含之硫酸鈣、硫酸鉛與二氧化矽。

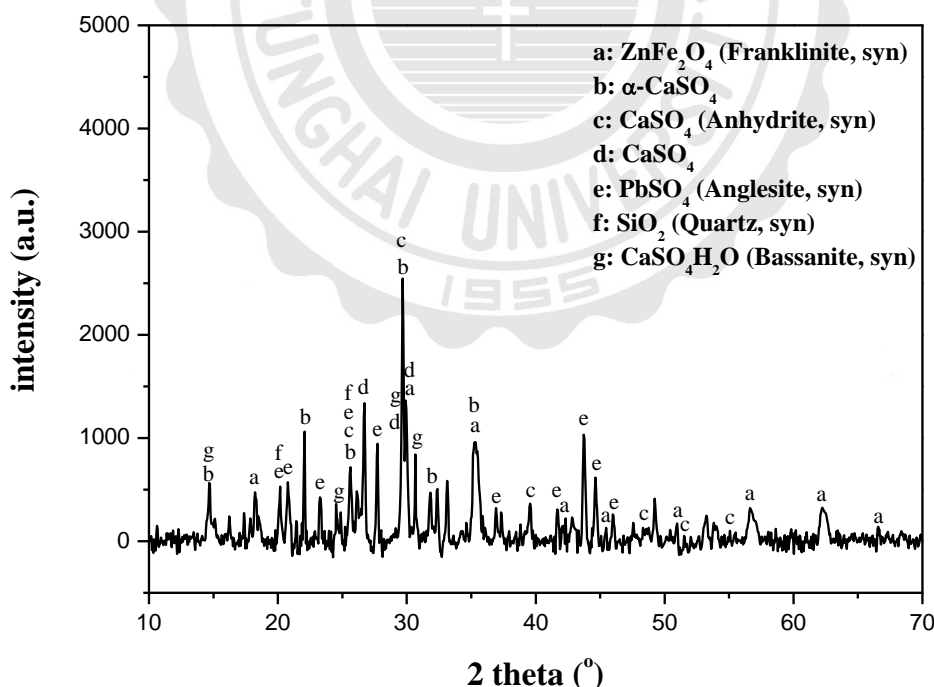


圖 12. 酸洗殘渣之晶相物種分析

表13. 鋅鐵氧體之JCPDS圖譜(22-1012)

ZnFe ₂ O ₄	
2 theta (°)	intensity (a.u.)
35.264	100
29.919	35
62.212	35
56.629	30
42.844	17
53.110	12

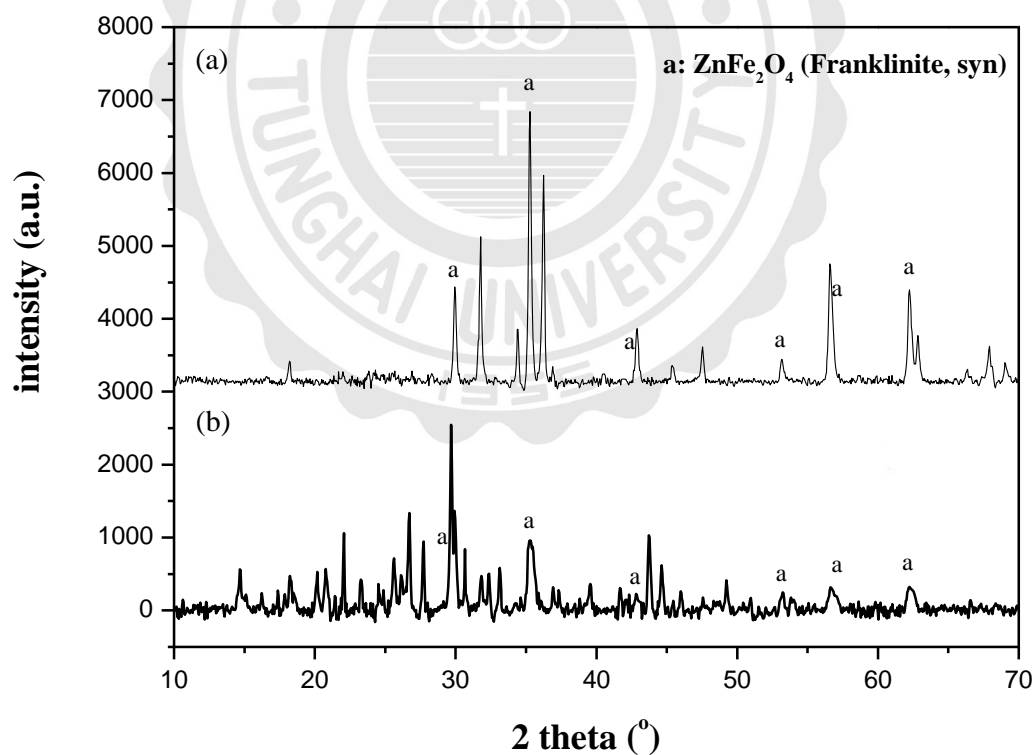


圖 13. (a)原集塵灰之 XRD 圖譜與(b)酸洗後殘渣之 XRD 圖譜對照

4.2.3 鐵源成份分析

4.2.3.1 鐵源之化學組成

本文之集塵灰經硫酸洗後，以氫氧化鈉調整其 pH 值使鐵源沉澱，經 $105\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘乾 24 小時後，作為 Fe(VI) 合成之鐵源。表 14 為鐵源之基本化學組成。

表14. 鐵源之基本化學組成

鐵源		
元素	重量百分比 ^d (%)	添加回收率 ^b (%)
Fe ^a	19.8±0.29	85.0±0.45
Zn ^a	12.4±0.10	96.4±0.10
Na ^a	15.3±0.45	91.4±2.45
K ^a	0.03±0.00	94.8±0.60
Ca ^a	0.05±0.00	103±1.55
Mg ^a	0.21±0.00	97.7±0.50
Mn ^a	0.20±0.01	95.2±0.90
Pb ^{ac}	N.D.	N.D.

^a：樣品微波消化後，將消化液以FAAS進行金屬濃度測量 (n=2)。

^b：添加回收率：先將樣品進行微波消化後以FAAS測得之金屬濃度，再添加1-5倍的金屬標準液至樣品中進行微波消化，再以FAAS測其金屬濃度。公式為： $(\text{添加後濃度}-\text{原金屬濃度})/\text{添加倍數}\times 100\%$ (n=2)。

^c：N.D.表示檢測值低於儀器偵測極限 $<0.1\text{ mg/kg}$

^d：corrected by recovery yield

4.2.3.2 鐵源之晶相物種

鐵源經 105 ± 5 °C 烘乾 24 小時，破碎及過篩(50 mesh)，以 XRD 觀察晶相物種。

結果如圖 14 所示，所含之結晶物種有：氫氧化鐵 $\text{FeO}(\text{OH})$ (Goethite, syn)、 $\text{FeO}(\text{OH})$ (Akaganeite-M, syn)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucite, syn)、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Ashoverite, syn)，而鈉物種之存在則因當初調整 pH 值所使用之調值劑為氫氧化鈉。

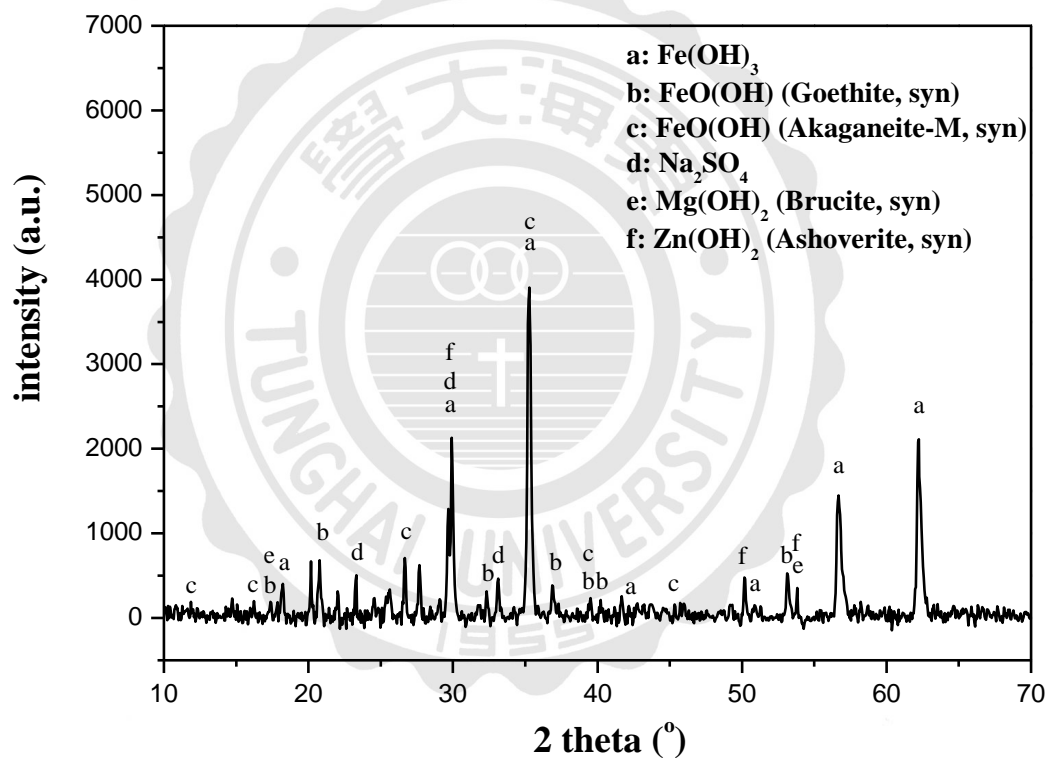


圖 14. 鐵源之晶相物種

4.3 六價鐵(高鐵酸鉀)之分析

4.3.1 化學組成

表 15 可發現高鐵酸鉀主要化學成分為鐵和鉀，比較市售高鐵酸鉀標準品和本實驗合成之高鐵酸鉀，其成份大致相同。

表15. 以集塵灰合成高鐵酸鉀與其高鐵酸鉀標準品之化學組成比對

元素	K ₂ FeO ₄ (成品)		K ₂ FeO ₄ (市售標準品)	
	重量百分比	添加回收率	重量百分比	添加回收率
	(%) ^d	(%)	(%) ^d	(%)
Fe ^a	21.1±0.28	82.3±1.05	21.3±0.54	82.8±0.35
K ^a	30.4±0.75	97.8±0.40	35.3±0.11	96.1±1.15
Na ^a	0.77±0.00	87.6±1.80	0.03±0.00	94.8±0.60
Ca ^a	0.03±0.00	113±2.25	0.00±0.00	114±1.20
Mg ^a	0.01±0.00	96.1±0.05	0.00±0.00	95.7±1.00
Mn ^a	0.16±0.00	103±10.9	0.13±0.00	90.9±1.20
Zn ^a	0.20±0.01	97.1±2.40	0.00±0.00	97.7±1.00
Pb ^a	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

^a：樣品微波消化後，將消化液以FAAS進行金屬濃度測量 (n=2)。

^b：添加回收率：先將樣品進行微波消化後以FAAS測得之金屬濃度，再添加1-5倍的金屬標準液至樣品中進行微波消化，再以FAAS測其金屬濃度。公式為：(添加後濃度-原金屬濃度)/添加倍數*100 % (n=2)。

^c：N. D. 表示檢測值低於儀器偵測極限<0.1 mg/kg

^d：corrected by recovery yield

4.3.2 晶相物種分析

XRD 圖譜可看出，本研究合成之高鐵酸鉀與市售者之比較，其兩者之特徵峰符合 K_2FeO_4 之 JCPDS (25-0652)標準圖譜。

透過圖 15 可以看出其雜質部分為其高鐵酸鉀還原成氫氧化鐵之物種及在合成過程中所使用大量之鉀離子產生之氧化鉀兩者為主。

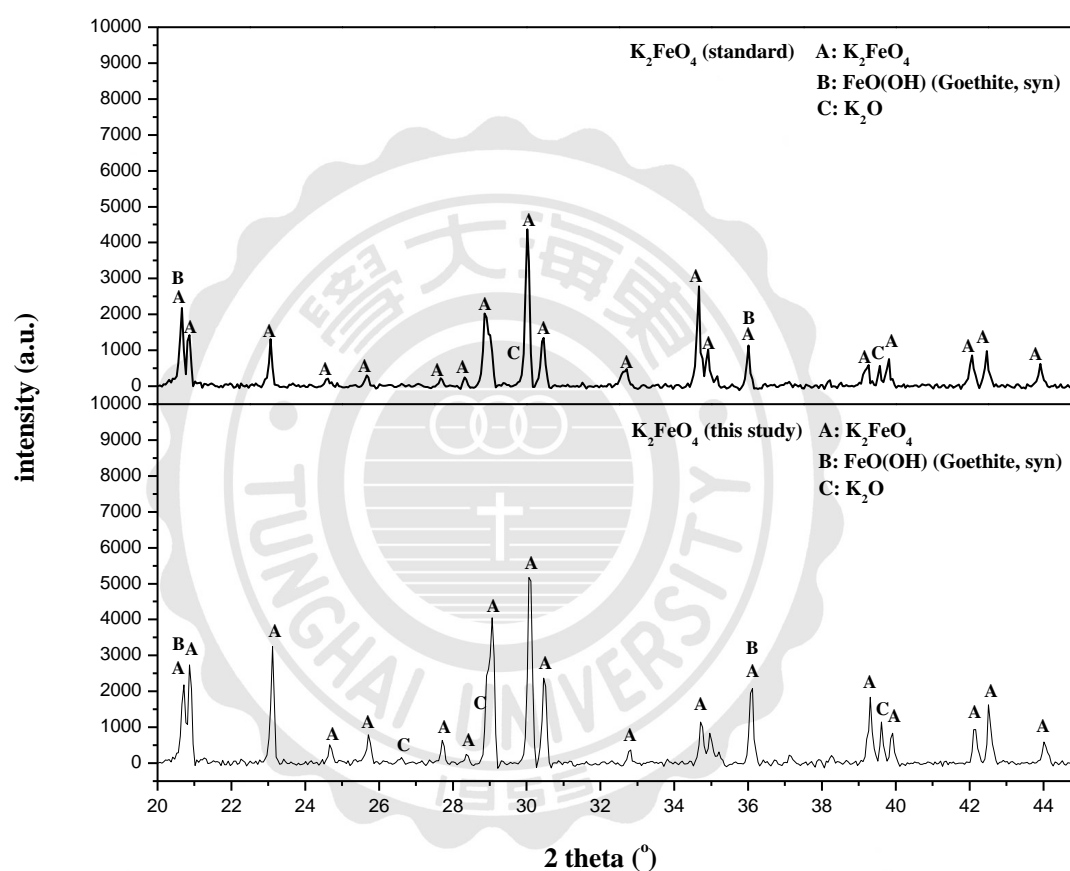


圖 15. 高鐵酸鉀自行合成與市售之晶相物種分析

4.3.3 微結構型態分析 (SEM)

圖 16 至圖 18 為高鐵酸鉀之標準品(左圖)與自行合成者(右圖)之晶態形貌比較圖，其放大倍率各為 10000 倍、1000 倍與 250 倍。由圖可知，合成樣品(右)之導電度較差，而呈現較多白色區域，可推測其；外觀上，兩者放大 10000 倍後，其顆粒樣品觀測上呈現多面體，長約為 7 μm 、寬約為 6 μm ，並發現其自行合成者(右圖)形態上有些較不完整，說明其部分晶體生長不太完全。



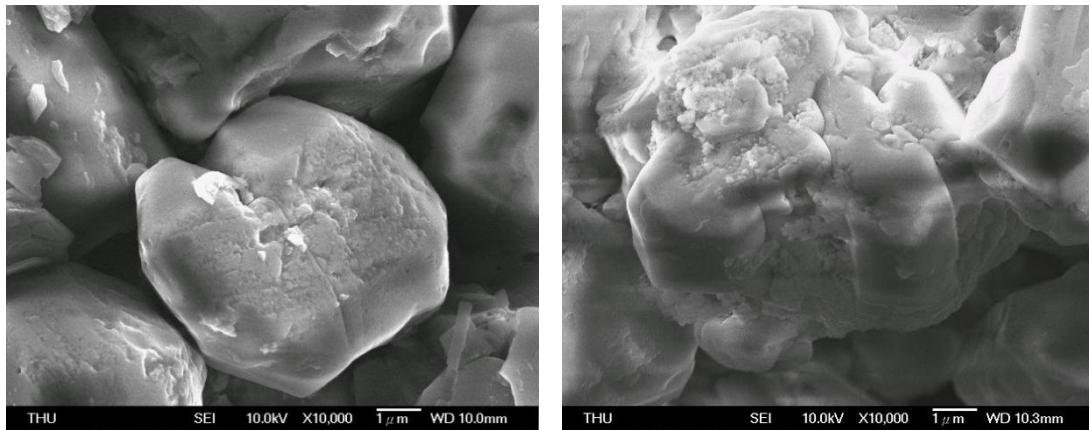


圖 16. 放大 10000 倍率之標準品(左)與合成樣品者(右)比對

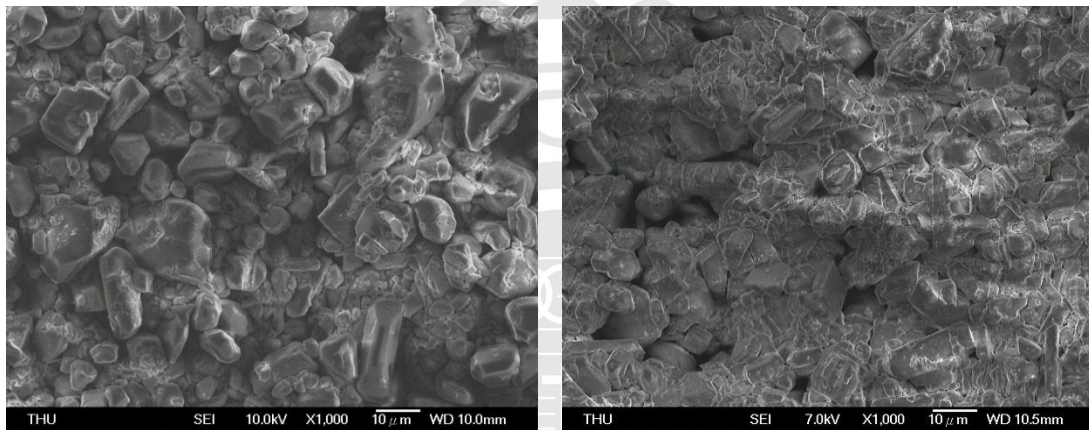


圖 17. 放大 1000 倍率之標準品(左)與合成樣品者(右)比對

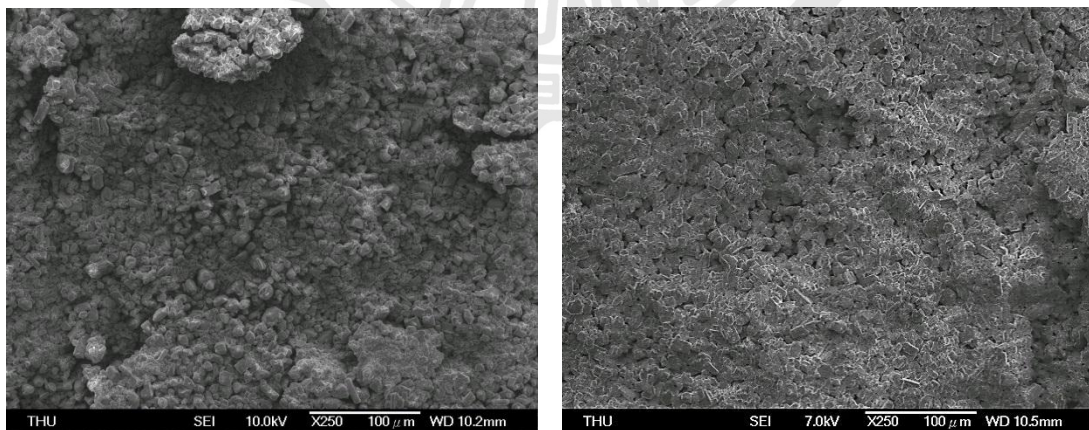


圖 18. 放大 250 倍率之標準品(左)與合成樣品者(右)比對

4.3.4 光譜分析 (UV/Vis)

六價鐵之 (UV/Vis)光譜, 在波長 505nm 處有一最大吸收【Jiang *et al.*, 2002】, 而有兩個最小吸收值在 390nm 和 675nm 【Licht *et al.*, 2001】，由圖 19 可見，利用集塵灰合成之高鐵酸鉀在波長 505nm 也有最大吸收值。

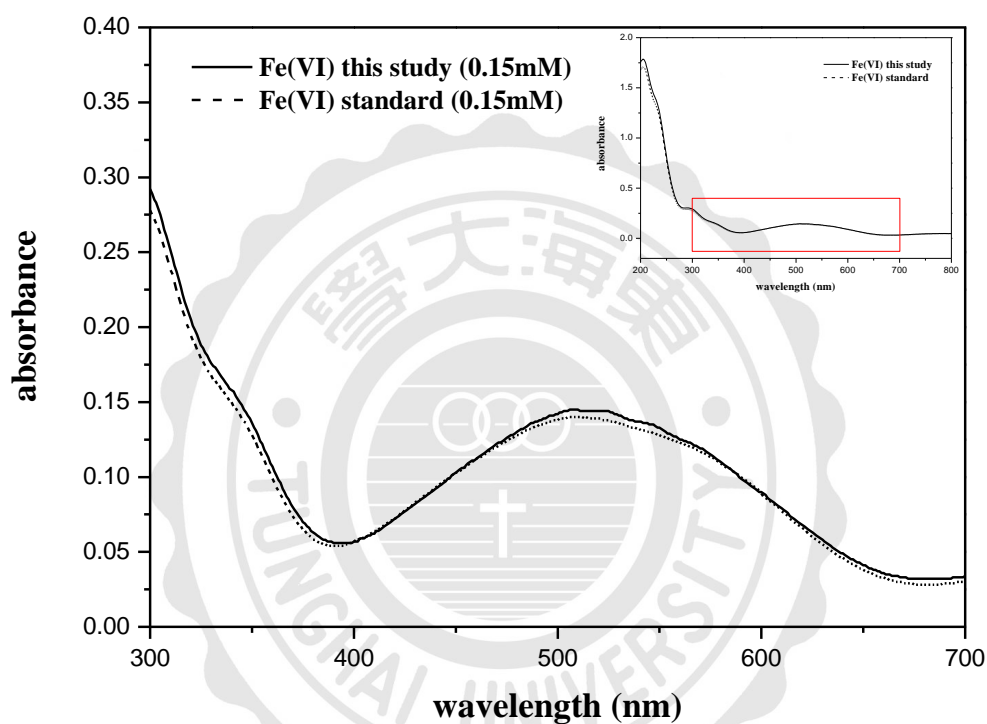


圖 19. 六價鐵之 UV/Vis 光譜

4.3.5 FTIR 光譜分析

文獻提出高鐵酸鉀 FTIR 光譜之特徵尖銳峰為 804cm^{-1} ，對應於其四個等價氧原子以共價鍵結方式連結中心之鐵(VI)原子，其在 804cm^{-1} 時為 Fe-O 鍵結，在 3430cm^{-1} 其寬峰推測其為當初 KBr 造粒時，吸收水份所造成。而在 1615cm^{-1} 、 1385cm^{-1} 、 1319cm^{-1} 為 O-H 鍵，推測部分之 K_2FeO_4 還原成 $\text{FeO}(\text{OH})$ 【Do *et al.*, 2013; Guan *et al.*, 2014; Licht *et al.*, 2001 ; Tiwari *et al.*, 2011】。圖 20 在 804cm^{-1} 處都有明顯之特徵峰，且其兩者之圖形極為相似。

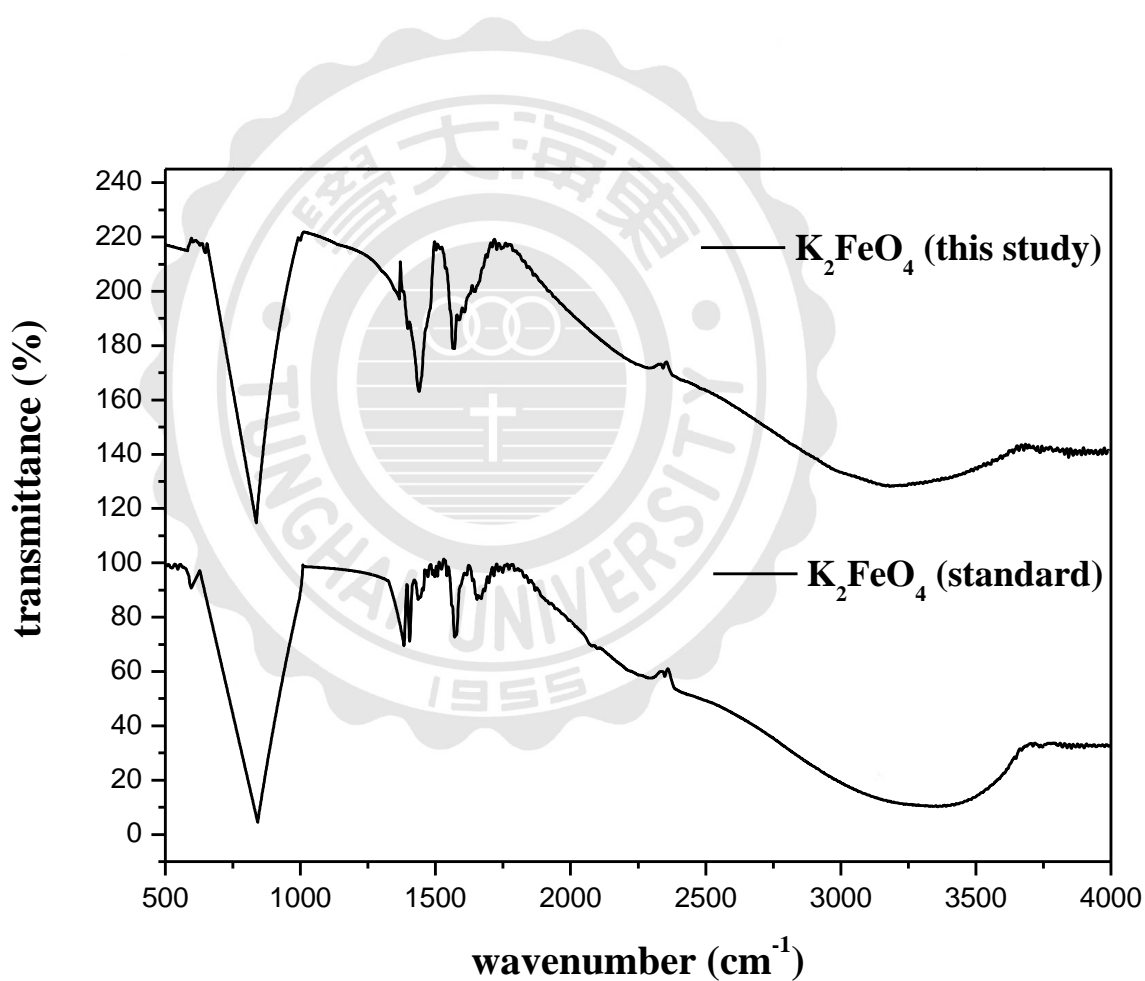


圖 20. 六價鐵之 FTIR 光譜分析

4.3.6 保存期效測試

如果能有效隔絕水氣及空氣，六價鐵能保存非常長的一段時間【Machala *et al.*, 2009】。

本研究為了測試所合成之六價鐵穩定度，在室溫下分別保存於乾燥箱內外，進行六價鐵自解之測試實驗，結果如圖 21。經過 24 小時的測試，高鐵酸鉀保存於乾燥箱時，不易被還原；而未保存於乾燥箱時，被還原率將近 20%，如能將高鐵酸鉀保存於乾燥箱中待使用，將能維持穩定一段時間。

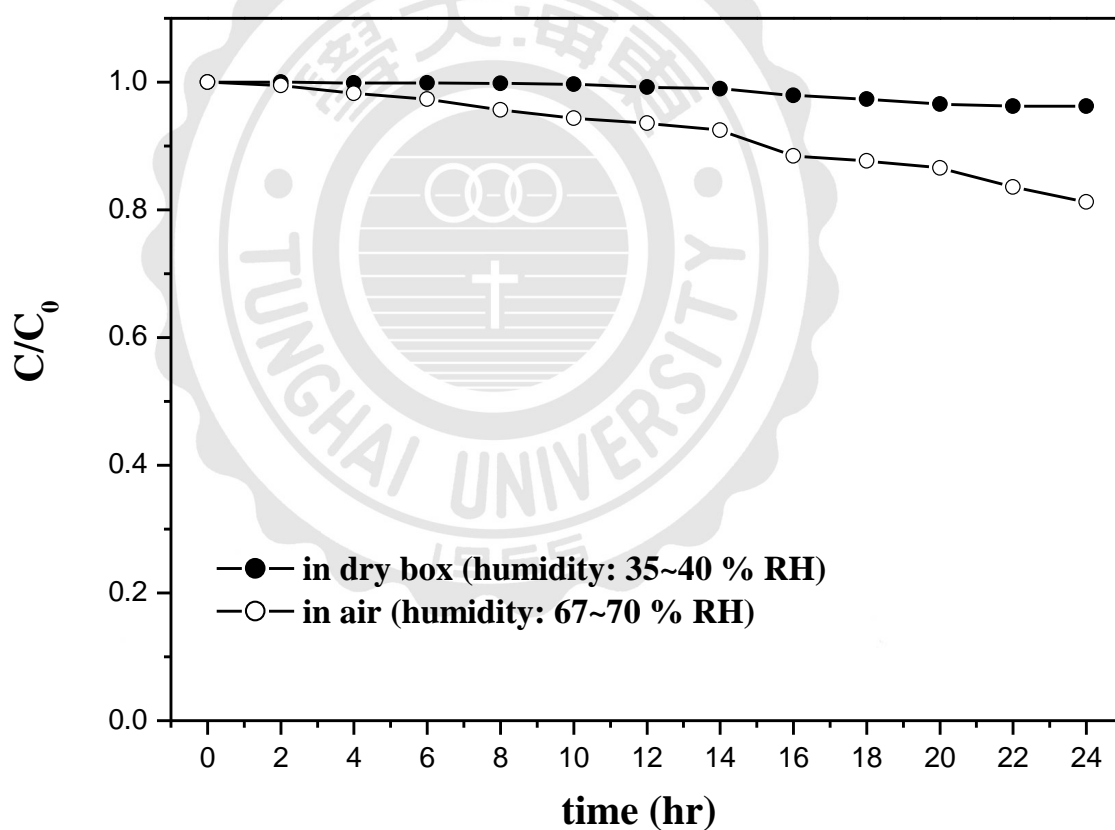


圖 21. 六價鐵保存期限效果測試

4.3.7 降解能力測試

4.3.7.1 亞甲基藍降解效果測試

亞甲基藍為芳香雜環化合物，常被用作染料、化學指示劑、藥物和生物染色劑使用，其水溶液在氧化性環境中呈現深藍色，但加入氧化劑後會變成無色，下圖為本研究利用鋼鐵廠集塵灰合成之高鐵酸鉀，對亞甲基藍之降解測試。

圖 22 顯示以合成之六價鐵（純度 91 %）與亞甲基藍進行降解反應測試（Fe : C 莫爾比為 1 : 0.5），發現不到 30 秒，亞甲基藍可被迅速地脫色，且其脫色的效率接近 100 %，而圖 23 顯示嘗試以少量之高鐵酸鉀處理高濃度之亞甲基藍溶液時（Fe : C 莫爾比為 1 : 4），亦可到達與上述相同效果。

圖 24 顯示在不同 pH 值(0.82、5.01、11.56)條件下，以 Fe 與 C 莫爾比值為 1/3 時，降解 140mg/L 亞甲基藍之效果，發現其在 pH 值 5.01 時有著最好之脫色效果。

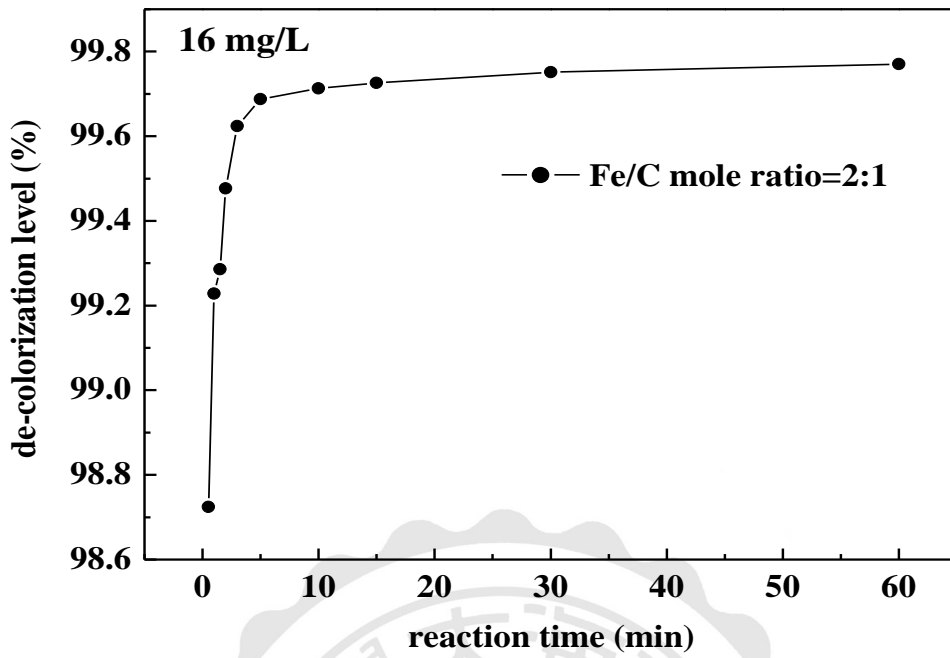


圖 22. 六價鐵對亞甲基藍降解圖 (Fe: C mole ratio = 1:0.5 ; [MB] = 16 ppm; UV/Vis)

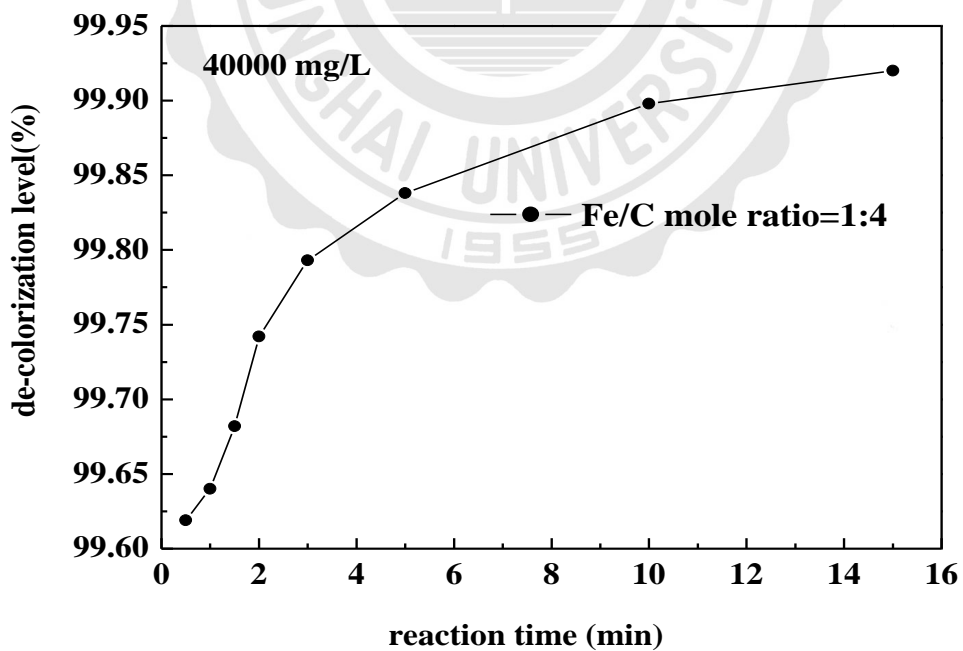


圖 23. 六價鐵對亞甲基藍降解圖 (Fe:C mole ratio = 1:4 ; [MB] = 40000 ppm; UV/Vis)

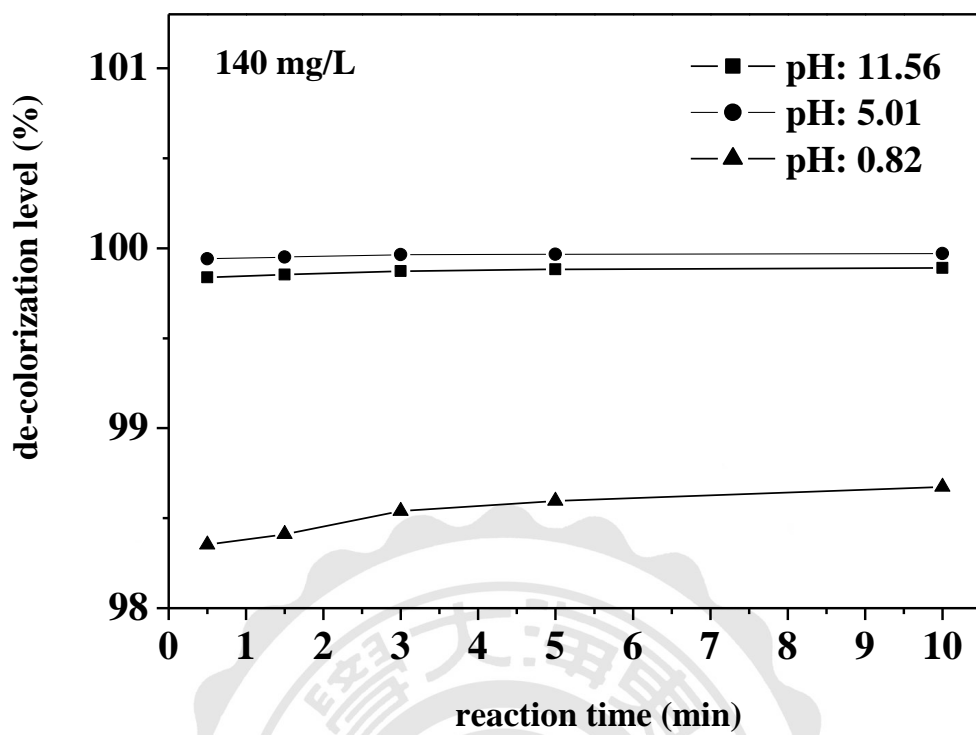


圖 24. 不同 pH 值對亞甲基藍降解圖 (Fe:C mole ratio =1:3 ;
[MB] = 140 ppm; UV/Vis)

4.3.7.2 酚甲烷(雙酚 A) 降解效果測試

酚甲烷又名雙酚 A，其分子式為 $C_{15}H_{16}O_2$ ，屬於環境內分泌干擾物，常使用在聚碳酸酯、環氧樹脂、增塑劑、阻燃劑與顏料等製程中，因其廣泛的使用，多數塑化產品皆具有其成分，美國環保署與歐洲食品安全局對於雙酚 A 每日人體攝入量為 0.05 mg/kg/day 【Zhang *et al.*, 2012】；在我國，雙酚 A 依行政院保護屬規定(列管標號 166-01 號)為第四類毒性化學物質，其管制濃度為 30 % (w/w)，每日人體攝取量為 $50 \text{ } \mu\text{g/kg/day}$ 【國家環境毒物研究中心】，暴露於過量雙酚 A 中，其中樞神經系統發展、神經細胞功能之基因與內分泌系統，可能會受到抑制，導致人健康之危害如：肝損害、生殖發育毒性特性、患糖尿病風險、乳腺癌、心血管疾病或雌激素活性異常等【Li *et al.*, 2008；Han *et al.*, 2015】，故此以雙酚 A 作為目標污染物來探討使用六價鐵處理之效果。由圖 25 至圖 30 可知，利用少量之高鐵酸鉀處理 100 ppm 之雙酚 A 溶液時 (Fe:C 莫爾比為 1:2)，不到 30 秒時間，可立刻看出其效果；而圖 31 可得知，當 100 ppm 雙酚 A 使用 Fe/C 比值為 1 時，在 30 分鐘後便無發現雙酚 A 之存在。

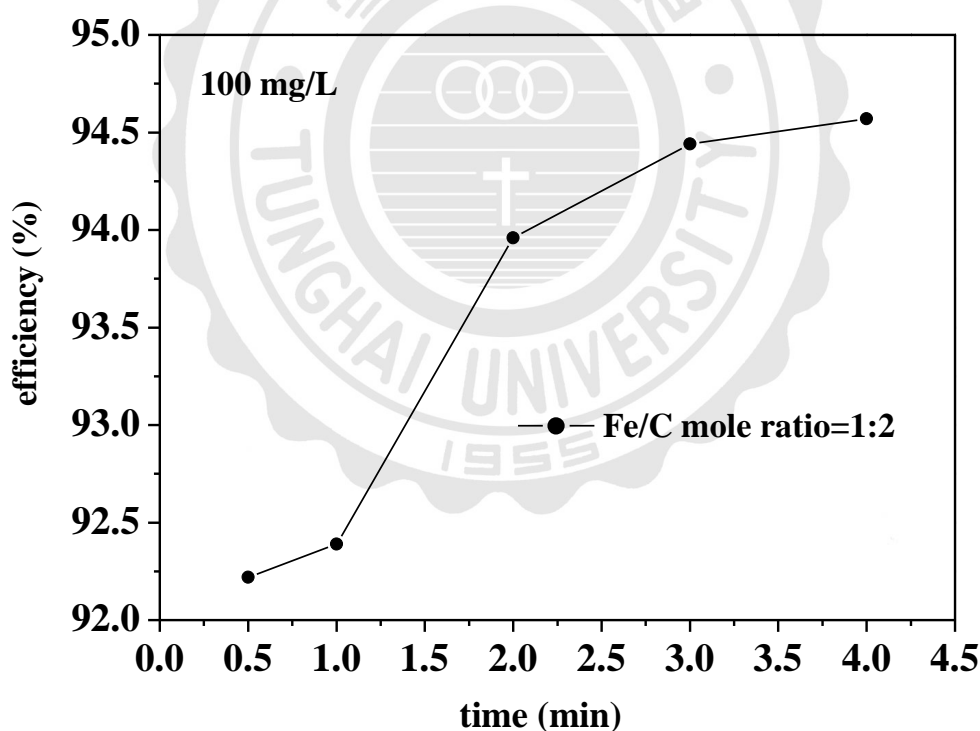
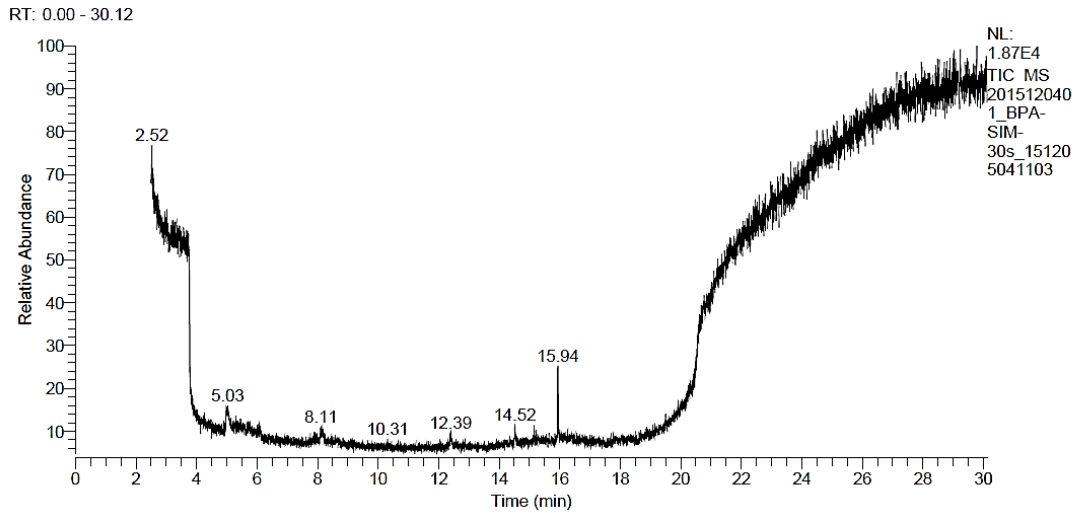
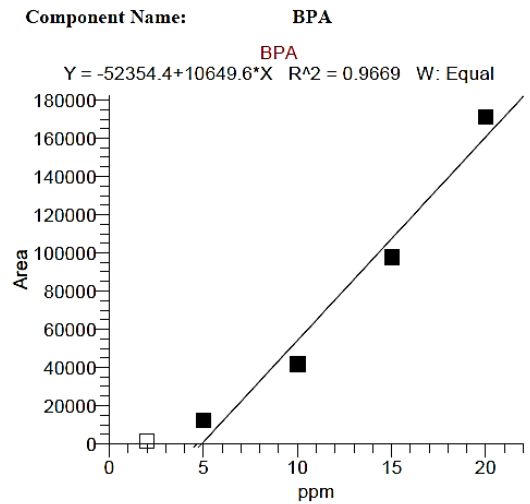
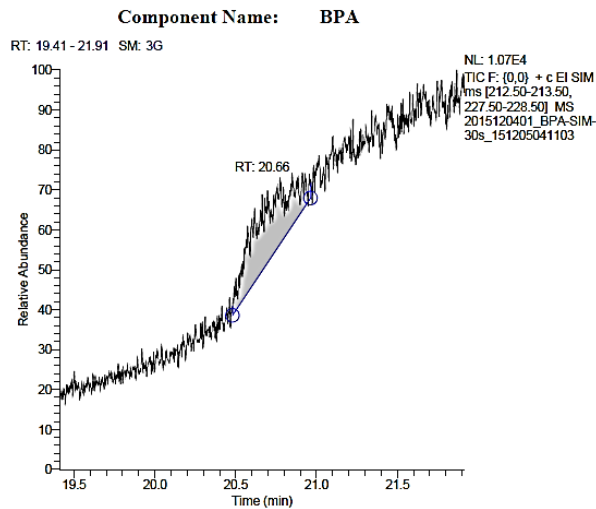


圖 25. 六價鐵降解雙酚 A 圖 (Fe : C mole ratio= 1:2; GC-MS)

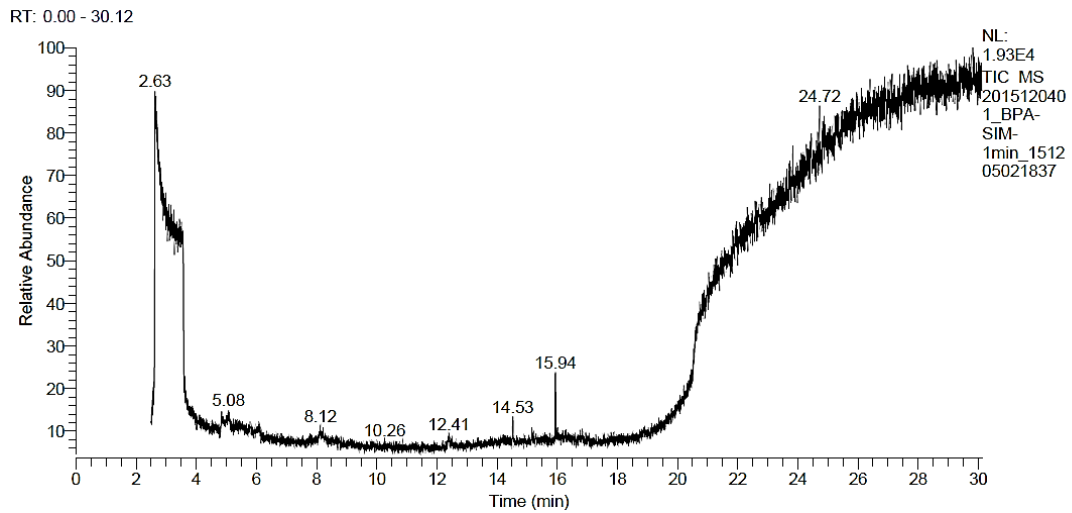


Component Name	Expected RT	Area	Calculated Amount	Height
BPA	20.30	30549.46	7.78	2037.76

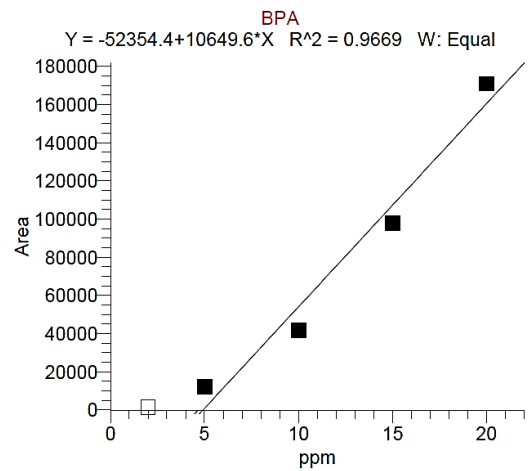
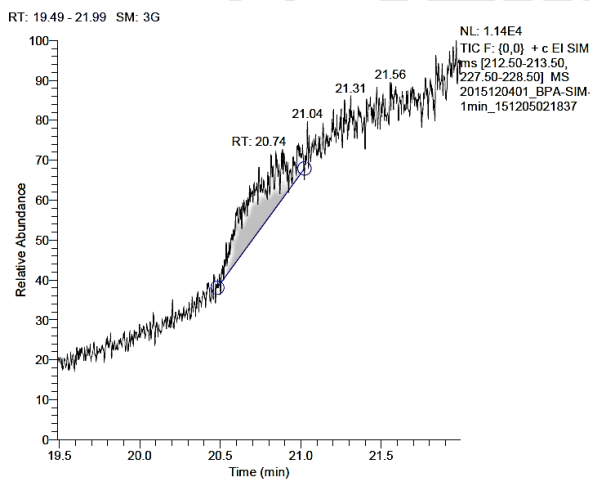


Actual RT(min): 20.7
 Calculated Amount: 7.78
 Signal To Noise: 0.63
 Expected RT(min): 20.30

圖 26. 降解時間為 30 秒時殘存之雙酚 A 濃度 (7.78 ppm)

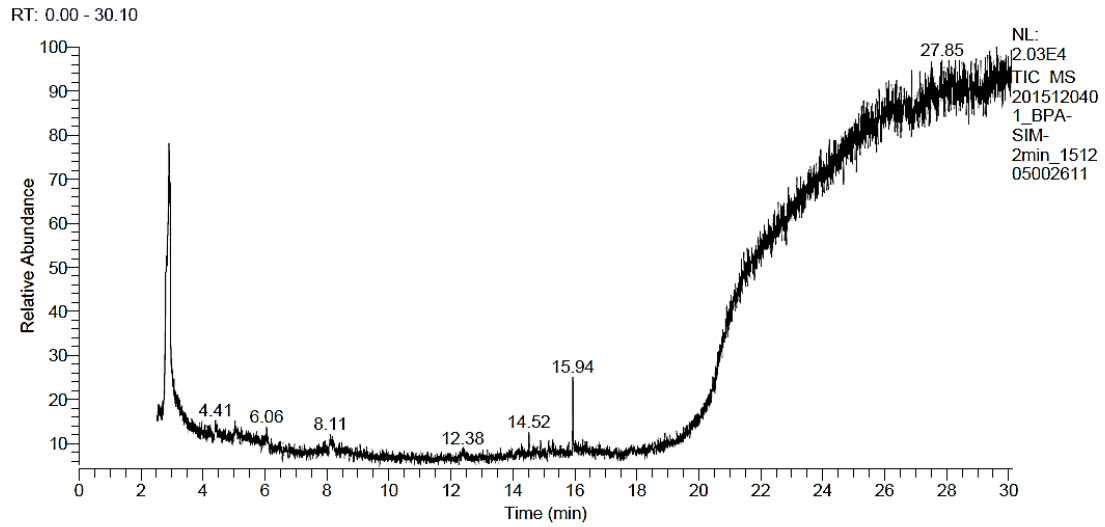


Component Name	Expected RT	Area	Calculated Amount	Height
BPA	20.30	28672.96	7.61	1840.92

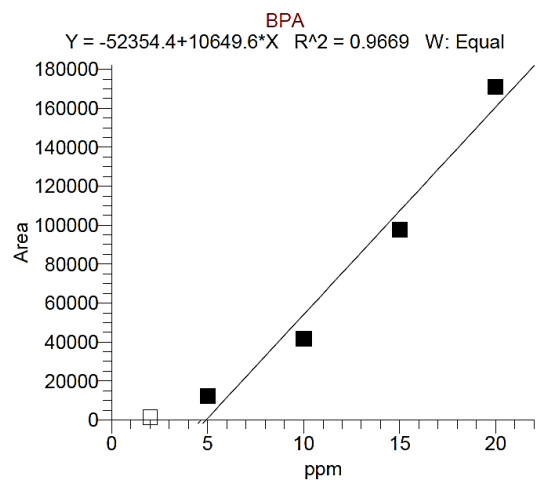
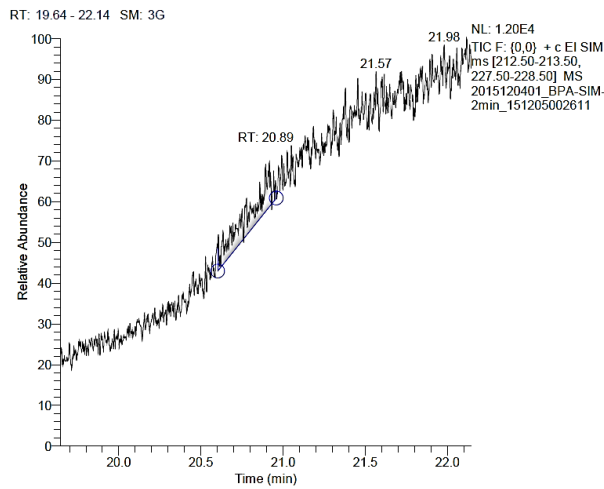


Actual RT(min): 20.7
 Calculated Amount: 7.61
 Signal To Noise: 0.56
 Expected RT(min): 20.30

圖 27. 降解時間為 1 分鐘時殘存之應雙酚 A 濃度 (7.61ppm)

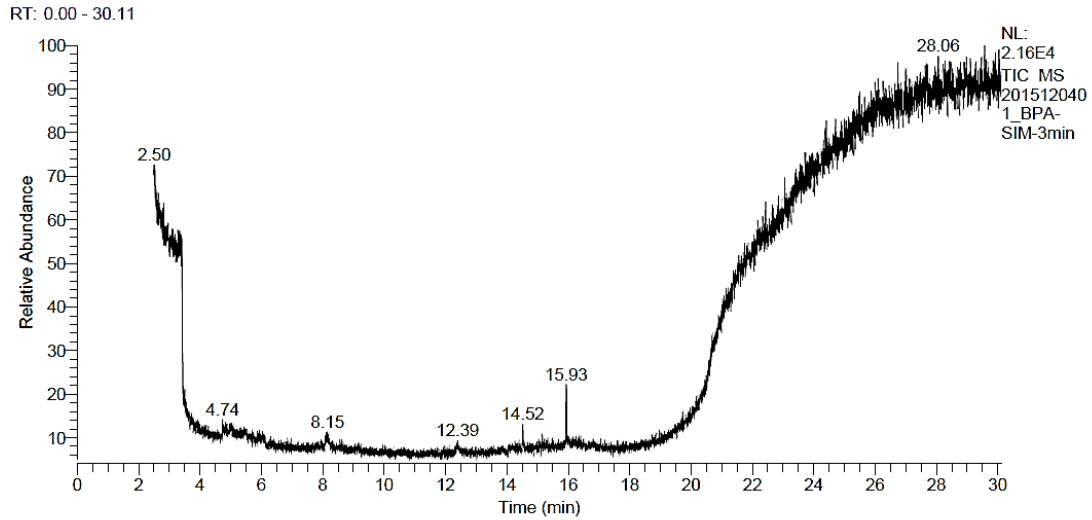


Component Name	Expected RT	Area	Calculated Amount	Height
BPA	20.30	11976.67	6.04	1391.71

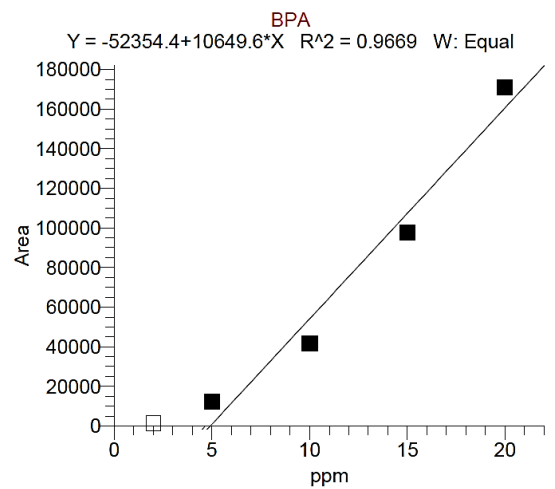
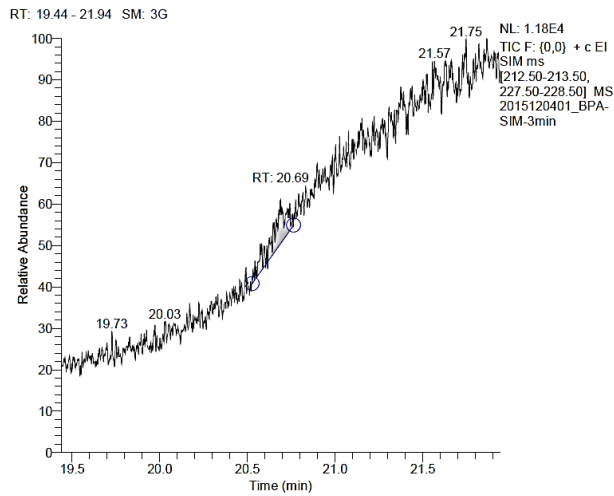


Actual RT(min): 20.9
Calculated Amount: 6.04
Signal To Noise: 0.43
Expected RT(min): 20.30

圖 28. 降解時間為 2 分鐘時殘存之雙酚 A 濃度 (6.04 ppm)

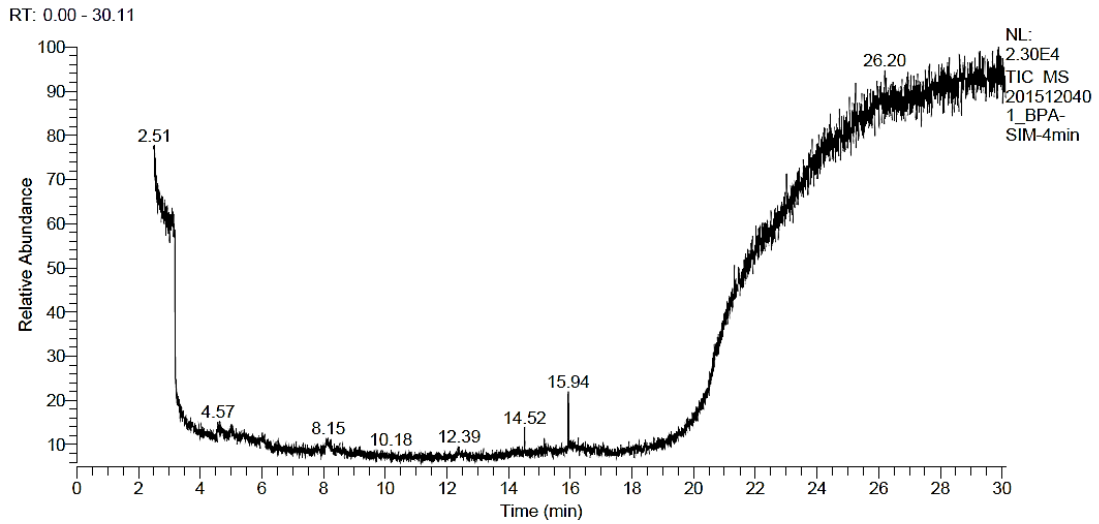


Component Name	Expected RT	Area	Calculated Amount	Height
BPA	20.30	6865.88	5.56	1256.00



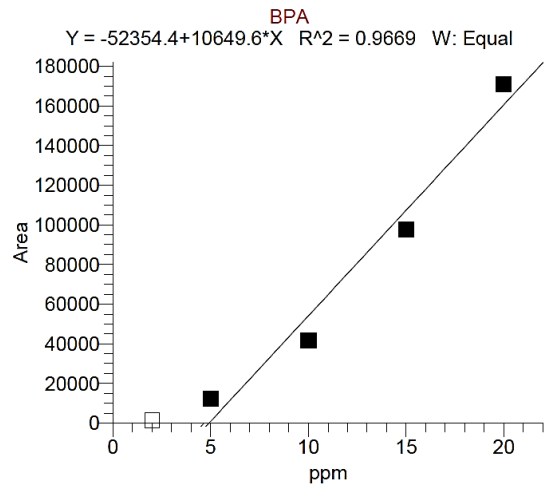
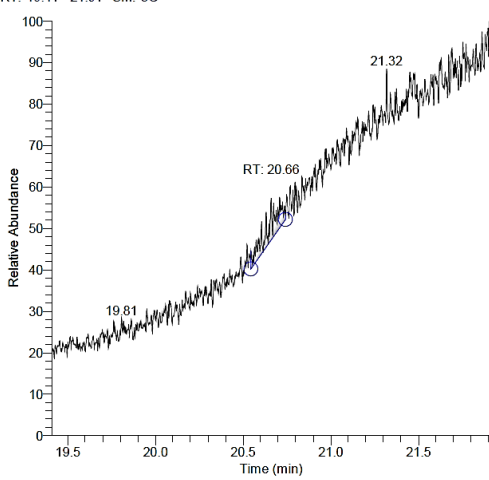
Actual RT(min): 20.7
 Calculated Amount: 5.56
 Signal To Noise: 0.36
 Expected RT(min): 20.30

圖 29. 降解時間為 3 分鐘時殘存之雙酚 A 濃度 (5.56 ppm)



Component Name	Expected RT	Area	Calculated Amount	Height
BPA	20.30	5513.06	5.43	1337.02

RT: 19.41 - 21.91 SM: 3G



Actual RT(min): 20.7
Calculated Amount: 5.43
Signal To Noise: 0.37
Expected RT(min): 20.30

圖 30. 降解時間為 4 分鐘時殘存之應雙酚 A 濃度 (5.43 ppm)

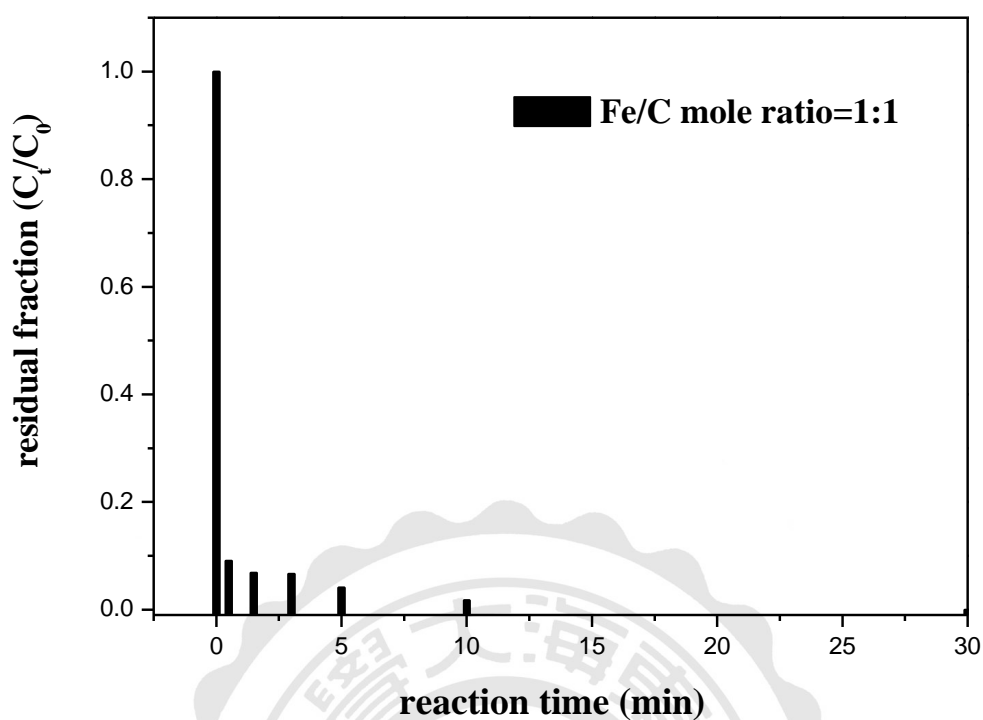


圖 31. 六價鐵降解 100 ppm 雙酚 A (Fe : C mole ratio= 1:1; LC-MS)

4.3.7.3 六價鐵降解亞甲基藍與雙酚 A 之中間產物物種鑑定

六價鐵各別降解亞甲基藍與雙酚 A 經 10 分鐘後，以二氯甲烷進行萃取，送樣至 GC-MS 分析其中間產物，其亞甲基藍經降解 GC-MS 分析後之塑化劑、芥酸酰胺 (詳見附錄 3) 與背景分析產物 (詳見附錄 2) 相同; 雙酚 A 經降解 GC-MS 分析後之芥酸酰胺 (詳見附錄 5) 與背景分析產物 (詳見附錄 4) 相同。

未來須進行反應前後之定量比對，以判定是否為經 Fe(VI) 氧化後之產物。

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究將電弧爐集塵灰進行資源化，將其所含鐵成份作為合成六價鐵之來源，並經ICP、FAAS、SEM、UV/Vis、FTIR等儀器針對原料、鐵源、合成六價鐵產品、市售六價鐵產品進行基本物化特性分析探討與鑑定。同時，將所合成之產品與市售進行比較得到結論，分述如下：

1. 濕式冶金法可成功將電弧爐集塵灰所含有害成分逐步分離，得到高比例之鐵。首先經過水洗後，以溶劑價格相較較低之硫酸進行酸洗，經測試發現濃度為4M液固比3.75能得到最高比例之鐵，萃取液經調整pH值後，得到鐵源，透過XRD圖譜得知以其氫氧化鐵物種存在。
2. 利用FAAS、SEM、UV/Vis、FTIR等儀器將所製備之六價鐵與市售兩者進行比較，發現其成份、結構、型態並無特別差異。相較於其他文獻上所使用試藥級之鐵源，本研究說明透過濕式氧化法，以含重金屬之來源作為前驅物進行合成，能夠合成出高純度之六價鐵 (91 %)，並達到將廢棄物資源化再利用之果效。
3. 亞甲基藍與雙酚A降解效果顯示，其能夠在短時間內將高濃度之污染物進行分解，並經GC-MS分析出亞甲基藍降解時產生之中間產物與雙酚A建議之降解途徑。

5.2 建議

1. 電弧爐集塵灰經溼式冶金法，其高比例之鋅仍留在濾液內，未來可考慮以傳統之電積法將鋅資源化，或透過乾式冶金法，找出其最適升溫條件與參數，以獲得高純度之氧化鋅。
2. Fe(VI)合成過程中所丟棄之殘渣及濾液，未來應將其進行化學成份分析並予以回收再利用，達到全回收之理念。
3. 亞甲基藍與雙酚A初步降解測試後，得知其所含之中間產物與初步建議之降解途徑，未來應將中間產物進行定量分析，以確切地判斷出其可能之降解機制。
4. 因六價鐵價格昂貴，又為期貨，目前在市面上也已斷貨。本研究所製備1克高鐵酸鉀(91%)藥劑成本約為125 NTD (\$)，未來可嘗試將工業級藥品取代合成時所使用之試藥級藥品，透過大幅降低成本，增進工廠願意技術轉移性與買賣之市場。

參考文獻

- Audette.R.J., Quail.J.W., Smith.P.J., "Ferrate (VI) ion, a novel oxidizing agent", *Tetrahedron Letters*, 3, 279–282, 1971.
- Chen S.S., Chuang P.C., Lin Z.Y., "Evaluation of enhanced oxidation and coagulation effects for hexavalent iron—a study of humic acid removal", *Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, 15, 205–211, 2005.
- Chen T., Yan B., Xiao X., "Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage", *Hydrometallurgy*, 147, 112–119, 2014.
- Delalio A., Bajger Z., Balaz P., Castro F., "A new treatment process to recover magnetite, zinc and lead from iron and steelmaking dusts and sludge".
- Delaude L., Laszlo P., "A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI) ", *Journal of Organic Chemistry*, 61, 6360–6370, 1996.
- Do G.X., Paul B.J., Mathew V., Kim J., "Nanostructured iron(III) oxyhydroxide/(VI) oxide) composite as a reversible Li, Na and K-ion insertion electrode for energy storage devices", *Journal of Material Chemistry. A*, 1, 7185–7190, 2013.
- Fernández-Olmo I., Lasa C., and Irabien A., "Modeling of zinc solubility in stabilized / solidified electric arc furnace dust", *Journal of Hazardous Materials*, 144, 720–724, 2007.
- Gombos E., Barkács K., Felföldi T., Vértes C., Makó M., Palkó G., Záray G., "Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology", *Microchemical Journal*, 107, 115–120, 2013.
- Grillo F.F., Coleti J.L., Espinosa D.C.R., Oliveira J.R., Tenorio J.A.S., "Zn and Fe recovery from electric arc furnace dust", *Materials Transactions*, 55(2), 351–356, 2014.

- Guan W., Xie Z., and Zhang J., "Preparation and aromatic hydrocarbon removal performance of potassium ferrate", *Journal of Spectroscopy*, 2014.
- Han Q., Wang H., Dong W., Liu T., Yin Y., Fan H., "Degradation of bisphenol A by ferrate(VI) oxidation: Kinetics, products and toxicity assessment", *Chemical Engineering Journal*, 262, 34–40, 2015.
- Havlík T., Souza B.V., Bernardes A.M., Schneider I.A.H., Miškuřová A., "Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust", *Journal of Hazardous Materials*, 135(1), 311–318, 2006.
- Havlík T., Kukurugya F., Orac D., Parila L., "Acidic leaching of EAF steelmaking dust", *World of Metallurgy – ERZMETALL*, 1(65), 2012.
- Havlík T., Turzakova M., Stopic S., Friedrich B., "Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid", *Hydrometallurgy*, 77, 41–50, 2005.
- Jiang J.Q., "Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation", *Journal of Hazardous Materials*, 146, 617–623, 2007.
- Jiang J.Q., Lloyd B., "Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment", *Water Research*, 36, 1397–1408, 2002.
- Kukurugya F., Havlík T., Vindt T., "Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects", *Hydrometallurgy*, 154, 20–32, 2015.
- Langová Š., Leško J., Matýsek D., "Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid", *Hydrometallurgy*, 95, 179–182, 2009.
- Langová Š., Matýsek D., "Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation", *Hydrometallurgy*, 101 (3–4), 171–173, 2010.

- Langová Š., Riplová J., Vallová S., “Atmospheric leaching of steel-making wastes and the precipitation of goethite from the ferric sulphate solution“, *Hydrometallurgy*, 87(3–4), 157–162, 2007.
- Li C., Li X.Z., Graham N., “A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate“, *Chemosphere*, 61, 537–543, 2005.
- Li C., Li X.Z., Graham N., Goa N.Y., “The aqueous degradation of bisphenol A and steroid estrogens by ferrate“, 42, 109–120, 2008.
- Licht S., Naschitz V., Halperin L., Halperin N., Lin L., Chen J., Ghosh S., Liu B., “Analysis of ferrate(VI) compounds and super-iron fe(VI) battery electrochemical characterization“, *Journal of power Sources*, 101, 167–176, 2001.
- Lim M., Kim M.J., “Effectiveness of potassium ferrate (K_2FeO_4) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water“, *Water Air Soil Pollut*, 211, 313–322, 2010.
- Luo Z., Strouse M., Jiang J.Q., Sharma V.K., “Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI) : A Review“, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 46, 453–460, 2011.
- Machala L., Zboril R., Sharma V.K., Filip J., Jancik Dalibor, Homonnay Z., “Transformation of Solid Potassium Ferrate(VI) (K_2FeO_4): Mechanism and Kinetic Effect of Air Humidity“, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1060–1067. 2009.
- Maghraoui A.E., Zerouale A., Ijjaali M., “Effect of degree of ClO^- hypochlorite on the wet synthesis of ferrate(VI)“, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 5, 133–139, 2015.
- Maghraoui A.E., Zerouale A., Ijjaali M., Sajjeddine M., “Synthesis and characterization of ferrate(VI) alkali metal by electrochemical method“,

- Advances in Materials Physics and Chemistry, 3, 83–87, 2013.
- Martins F.M., Neto J.M.R., Cunha C.J., “Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust“, *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3) , 417–425, 2008.
- Menad N., Ayala J.N., Garcia-Carcedo F., Ruiz-Ayu'car E., Herna'ndez A., “Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust“, *Waste Management*, 23, 483–491, 2003.
- Mocellin J., Mercier G., Morel J.L., Blais J.F., Simonnot M.O., “Factors influencing the Zn and Mn extraction from pyrometallurgical sludge in the steel manufacturing industry“, *Journal of Environmental Management*, 158, 48–54, 2015.
- Mombelli D., Mapellia C., Barella S., Gruttadauria A., Di Landro U., “Laboratory investigation of waelz slag stabilization“, *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 227–238, 2015.
- Morcali M.H., Yucel O., Aydin A., Derin B., “Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of Waelz oxide by semi-Pilot scale rotary furnace“, *Jornal of Mining and Metallurgy*, 48 (2) B, 173–184, 2012.
- Orhan G., “Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium“, *Hydrometallurgy*, 78, 236–245, 2005.
- Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Leonardou A.S., “Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid“, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 1–7, 2010.
- Pickles C.A., “Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*“, 150, 265–278, 2008.
- Perfiliev Y.D., Benko E.M., Pankratov D.A., Sharma V.K., Dedushenko S.K.,

- “Formation of iron(VI) in ozonolysis of iron(III) in alkaline solution“, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 2789–2791, 2007.
- Rush J.D., Bielski B.H.J., “Kinetics of ferrate(V) decay in aqueous solution“, *Inorganic Chemistry*, 28(21), 3947–3951, 1989.
- Shawabkeh R.A., “Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust“, *Hydrometallurgy*, 104 (1), 61–65, 2010.
- Sharma V K., “Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV) kinetics and mechanisms: A review”, *Journal of Environmental Management*, 92, 1051-1073, 2011
- Sharma V.K., “Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant“, *Advances in Environmental Research*, 6, 143–156, 2002.
- Sharma V.K., “Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: kinetics and mechanism“, *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 495–510, 2013.
- Sharma V.K., Machala L., Zboril R., Filip J., Jancik D., Homonnay Z., “Transformation of solid potassium ferrate(VI) (K_2FeO_4): mechanism and kinetic effect of air humidity“, *Chemistry-A European Journal*., 1060 – 1067, 2009.
- Stefanova A., Aromaa J., “Alkaline leaching of iron and steelmaking dust“, *Department of Materials Science and Engineering*, 2012.
- Suetens T., Guo M., Acker K.V., Blanpain B., “Formation of the $ZnFeO_4$ phase in an electric arc furnace off-gas treatment system“, *Journal of Hazardous Materials*, 287, 180–187, 2015.
- Sun X., Hwang J.Y., Huang X., “The microwave processing of electric arc furnace dust“, *The Minerals, Metals & Materials Society, JOM* 60 (10), 35–39, 2008.
- Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Katsiapi A., Leonardou A.S., “Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part II:

- downstream processing and zinc recovery by electrowinning“, 179, 8–14, 2010.
- Thompson G.W., Ockerman L.T., Schreyer J.M., “Preparation and purification of potassium ferrate(VI)“, *Journal of the American Chemical Society*, 73(3), 1379–1381, 1951.
- Tiwari D., Lee S.M., “Ferrate(VI) in the treatment of wastewaters: a new generation green chemical, waste water – treatment and reutilization“, 241–263, 2011.
- Wagner W.F., Gump J.R., Hart E.N., “Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate(VI) solutions“, University of Kentucky, Lexington, KY.
- Wang S., Yang Z., Liu D., Wang S., “Ultrasonic-assisted convenient chemical of battery grade potassium ferrate(VI)“, *Electrochimica Acta*, 55, 1985–1989, 2010.
- Wei Y.L., Lin C.Y., Wang H.P., “Detoxification of hazardous dust with marine sediment”, *Marine Pollution Bulletin*, 85, 810–815, 2014.
- Wei Y.L., Wang Y.S., Liu C.H., “Preparation of potassium ferrate from spent steel pickling liquid“, *Metals*, 5, 1770–1787, 2015.
- Xu G.R., Zhang Y.P., Li G.B., “Degradation of azo dye active brilliant red X-3B by composite ferrate solution“, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1299–1305, 2009.
- Zhang H.N., Li J.L., Xu A.J., Yang Q.X., He D.F., Tian N.Y., “Carbothermic reduction of zinc and iron oxides in electric arc furnace dust“, *Journal of Iron and Steel Research*, 21(4), 427–432, 2014.
- Zhang P., Zhang G., Dong J., Fan M., Zeng G., “Bisphenol A oxidative removal by ferrate(Fe(VI)) under a weak acidic condition“, *Separation and Purification Technology*, 84, 46–51, 2012.
- 王禹順，「回收鋼鐵酸洗廢液研製高鐵酸鉀」，東海大學環工科學與工程研究所碩士論文，2014。

- 王萬林，「次氯酸鈉溶液穩定性研究進展」，無機鹽工業，第 39 卷，第 9 期，2007。
- 李俊、盧成慧、林敬東、符昱珠、廖代偉，高鐵酸鉀的合成及其性能，化學研究與應用，第 4 期，2005。
- 許明宏，「電熱熔融還原爐直接回收煉鋼集塵灰中的有價金屬」，材資系教育基金會會刊，第 7 期。
- 陳偉聖、周瑋珊、申永輝、蔡敏行，「台灣煉鋼集塵灰處理現況」，工業污染防治，第 116 期，2010。
- 傅崇德，「淺談溼式萃取法應用於電鍍污泥中有價金屬之回收處理」，環保簡訊，第 22 期，2014。
- 歐坤典，「回收電弧爐集塵灰製備輕質骨材之研究」，東海大學環工科學與工程研究所碩士論文，2014。
- 楊金鐘，「添加電弧爐煉鋼集塵灰當作製磚原料實廠技術開發」，產業環保工程實務技術研討會論文級，第411-425頁，2003。
- 楊萬發、余騰耀、黃順明、劉邦俊、吳敏煌、張皇珍、蔡蓬培，「電弧爐煉鋼業廢棄物減量資源回收及處理示範計畫」，經濟部第四屆(1994)工業減廢技術與策略研討會論文集，第521-543頁，1994。
- 雍麗珠、孫秀武、吳宗華，「高濃度次氯酸鈉水溶液的製備及其穩定性的探討」，中國氣鹼，第1期，2004。
- 盧成慧、李俊、林敬東、符顯珠、廖代偉，「高鐵酸鉀的合成及其性能」，化學研究與應用，第17卷，第4期，2005。
- 羅志勇、張勝濤、鄭澤根，「高純度高鐵酸鉀穩定合成」，重慶大學學報，第28卷，第5期，2005。
- ROC EPA，有害事業廢棄物認定標準，2009。
- <http://ivy5.epa.gov.tw/docfile/070020.pdf>

ROC EPA，行政院環保署事業廢棄物管制網統計資料網。

<http://waste.epa.gov.tw/prog/IndexFrame.asp?Func=5>

中華百科全書。

<http://ap6.pccu.edu.tw/Encyclopedia/data.asp?id=2597>。

高鐵酸鉀-百度百科。

<http://baike.baidu.com/view/455779.htm>

高鐵酸鉀-維基百科。

<https://zh.wikipedia.org/wiki/高铁酸钾>

雙酚A-國家衛生研究院 國家環境毒物研究中心。

http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/toxfaq_detail.php?id=199

塑化劑-國家衛生研究院 國家環境毒物研究中心。

<http://nehrc.nhri.org.tw/toxic/plast.php>

二十烷。

<https://zh.wikipedia.org/wiki/二十烷>

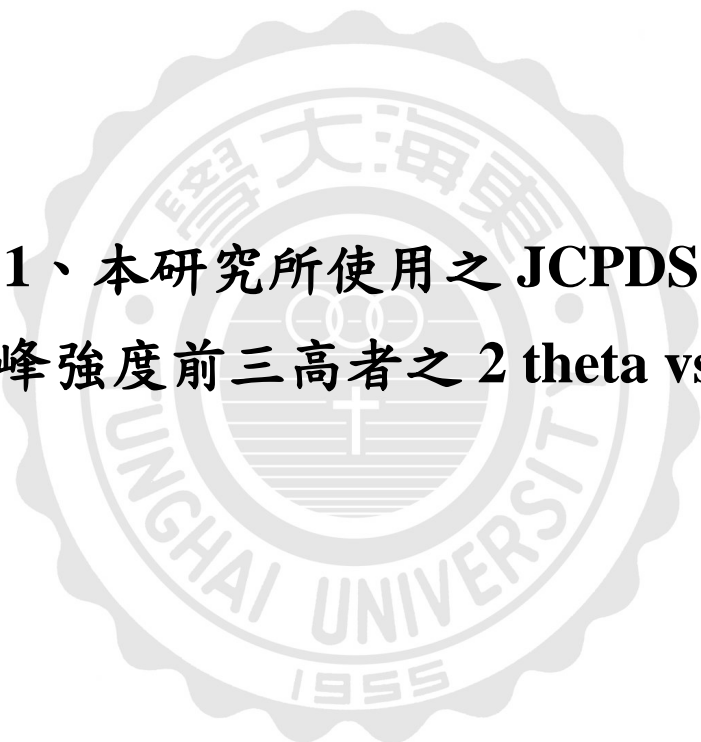
二十烷。

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_CN_CB1343496.htm

芥酸酰胺。

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_CN_CB0136080.htm



The logo of Shanghai University is a circular seal with a scalloped edge. It contains the university's name in Chinese characters '上海大學' at the top, 'SHANGHAI UNIVERSITY' in English around the bottom, and the year '1955' at the very bottom. In the center, there is a stylized emblem featuring a cross and a book.

**附錄 1、本研究所使用之 JCPDS 資料
(取繞射峰強度前三高者之 2 theta vs.強度)**

1. α -CaSO₄ (α -Calcium sulfate) (43–606)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
14.661	100
29.574	90
25.539	40

2. CaSO₄ (Anhydrite, syn) (37–1496)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
25.436	100
31.367	29
38.64	20

3. CaSO₄ (Calcium sulfate) (30–279)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
31.703	100
29.554	80
41.764	80

4. CaSO₄ · 0.5H₂O (Bassanite, syn) (41–224)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
29.691	100
31.901	90
14.72	80

5. Fe₂O₃ (Maghemite-C) (39–1346)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
35.63	100
30.241	35
62.925	34

6. Fe₂O₃ (Maghemite-Q) (25–1402)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
35.684	100
63.011	40
30.272	30

7. Fe₃O₄ (Iron oxide) (26–1136)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
36.82	100
65.185	50
59.303	40

8. Fe(OH)₃ (Iron oxide) (22–346)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
35.022	100
30.807	60
62.726	60

9. FeO(OH) (Goethite, syn) (29–713)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
21.223	100
36.649	50
33.241	35

10. FeO(OH) (Akaganeite, syn) (34–1266)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
26.725	100
35.161	55
11.842	40

11. K₂FeO₄ (Potassium iron oxide) (25–652)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
29.97	100
20.785	50
20.59	30

12. K₂O (Potassium oxide) (23–493)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
39.491	100
27.637	75
23.881	16

13. MgO (Periclase, syn) (43–1022)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
42.908	100
62.281	51
109.695	18

14. Mg(OH)₂ (Brucite, syn) (44–1482)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
37.983	100
18.527	53
58.669	33

15. MnO₂ (Pyrolusite, syn) (24–735)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
28.68	100
37.328	55
56.652	55

16. Na₂O (Sodium oxide) (3–1074)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
46.534	100
27.946	40
32.411	40

17. Na₂SO₄ (Sodium sulfate) (1–990)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
31.703	100
33.666	100
22.962	63

18. PbO (Litharge, syn) (5–561)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
28.633	100
31.831	62
48.595	37

19. PbSO₄ (Auglesite, syn) (36–1461)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
43.748	100
29.679	88
26.712	67

20. SiO₂ (Quartz, syn) (33–1161)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
26.651	100
20.85	22
50.139	14

21. ZnFe₂O₄ (Franklinite) (22–1012)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
35.264	100
29.919	35
62.212	35

22. ZnO (Zincite, syn) (36–1451)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
36.252	100
31.769	57
34.421	44

23. Zn(OH)₂ (Ashoverite, syn) (41–1359)

2 theta (°)	intensity (a.u.)
30.785	100
50.107	33
53.818	21



附錄 2、200 ppm 亞甲基藍溶液所含之背景
物種分析(三重複;含 GC-MS 分析條件)

Sample Name:

Methyl Blue-200ppm-1, Methyl Blue-200ppm-2, Methyl Blue-200ppm-3

Column: Rxi-5MS 30m I.D.:0.25mm film:0.25um

Carrier gas: He

Flow rate: 1ml/min

Splitless

Sample volumn: 1.5ul

Inlet temperature: 300

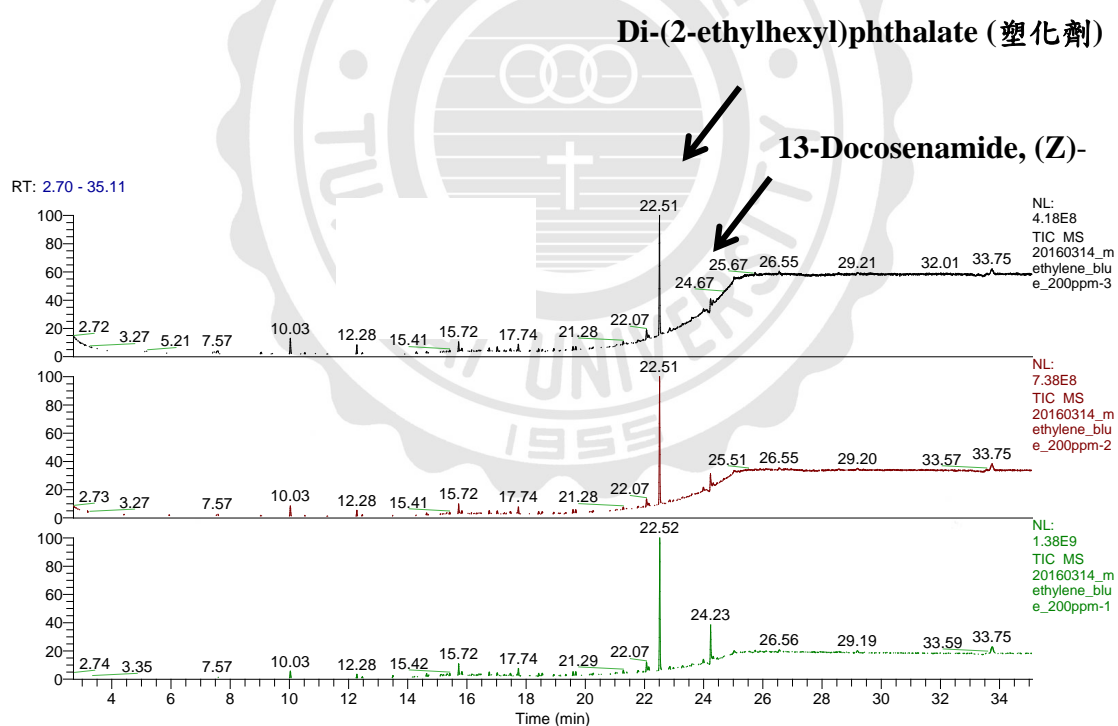
MS transfer temp: 250

Temperature program:

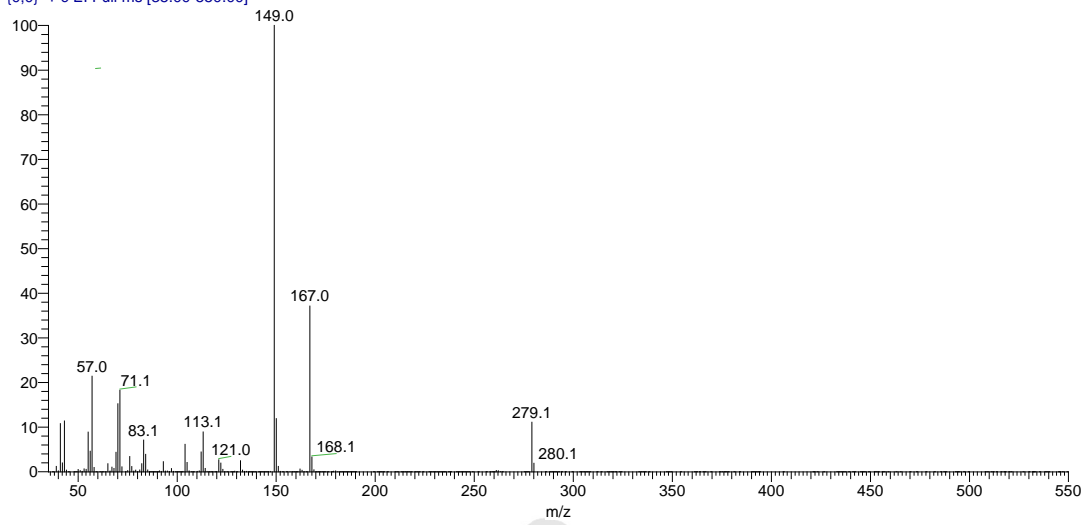
#	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold Time (min)
Initial		50.0	0.00
1	10.0	300.0	10.00

Solvent delay: 2.5min

Mass range: 35-550

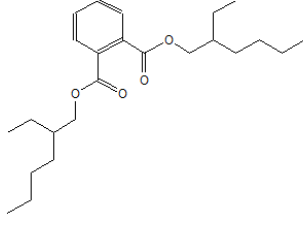


20160314_methylene_blue_200ppm-1 #5886 RT: 22.52 AV: 1 SB: 32 22.67-22.78 NL: 3.91E8
 T: (0,0) + c EI Full ms [35.00-550.00]

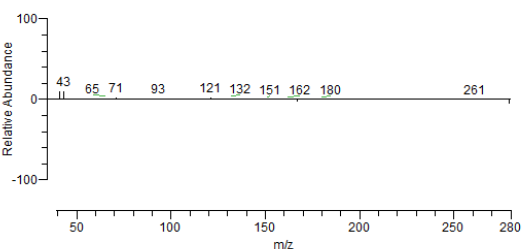


Hit	SI	RSI	Prob	Name
1	932	984	22.46	Di-(2-ethylhexyl)phthalate
2	932	932	22.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester
3	932	932	22.46	Diisooctyl phthalate
4	925	929	17.21	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester
5	923	923	22.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
6	913	926	22.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
7	908	908	22.46	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
8	907	908	22.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
9	901	921	22.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
10	895	920	22.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester
11	878	964	3.60	diisooctyl-phthalate
12	862	983	22.46	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester

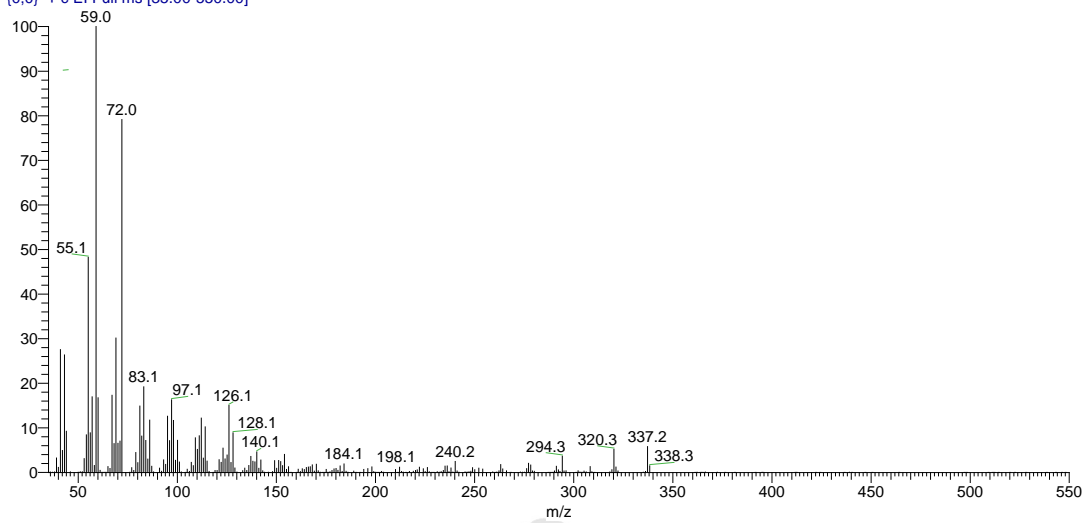
Formula C₂₄H₃₈O₄, MW 390, CAS# 117-81-7, Entry# 22695
 1,2-BENZENEDICARBOXYLIC ACID



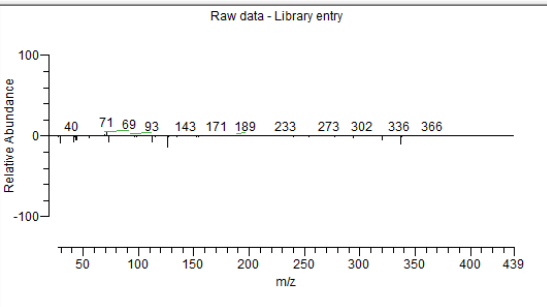
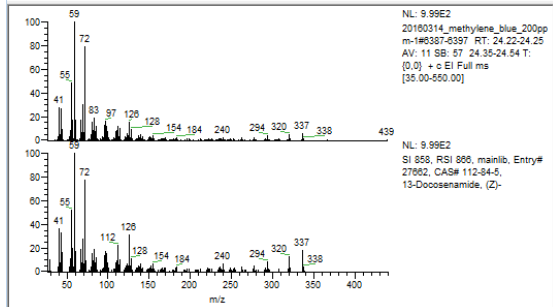
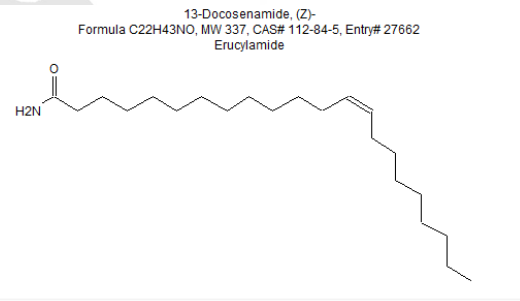
Raw data - Library entry



20160314_methylene_blue_200ppm-1 #6387-6397 RT: 24.22-24.25 AV: 11 SB: 57 24.35-24.54 NL: 2.78E7
 T: (0,0) + c EI Full ms [35.00-550.00]



Hit	SI	RSI	Prob	Name
1	858	866	84.15	13-Docosenamide, (Z)-
2	762	762	6.70	trans-13-Docosenamide
3	748	748	4.19	Bis(cis-13-docosenamido)methane
4	733	788	2.54	9-Octadecenamide, (Z)-
5	706	735	0.74	cis-11-Eicosenamide
6	678	706	0.21	trans-11-Icosenamide
7	661	696	0.11	Erucic acid
8	658	713	0.10	9-Octadecenamide
9	653	733	0.08	Nonadecanamide
10	641	680	0.05	9-Octadecenamide, 12-hydroxy-, [R-(Z)]-
11	633	676	0.04	cis-9,10-Epoxyoctadecanamide
12	633	637	0.04	(E)-13-Docosenoic acid





附錄 3、亞甲基藍經六價鐵降解 10 分鐘後所
測得物種分析(GC-MS 分析)

附表 3-1 與附圖 3-1 發現其在偵測時間 15.90 分鐘、22.69 分鐘和 24.42 分鐘，有著前三高峰及峰面積。推測以六價鐵降解亞甲基藍產生之中間產物，分述如下。

附表 3-2 與附圖 3-2 顯示停留時間為 15.90 分鐘時，所含單一物種為長鏈狀之二十烷($C_{20}H_{42}$)，其常用於表面活性劑【**Chemical book**】、或製作石蠟之物料之一，具有低閃火點【**Wikipedia**】，低毒性【**Chemical book**】。

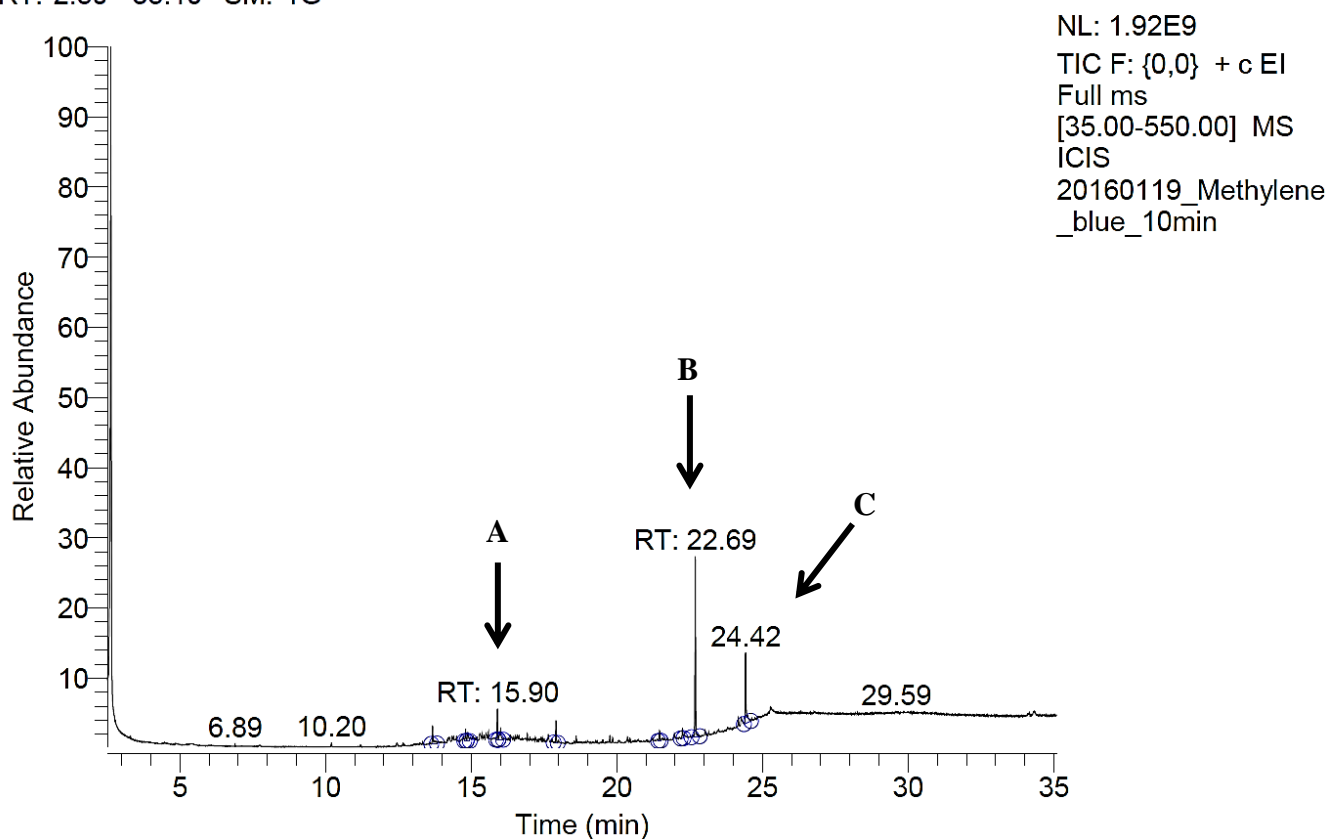
附表 3-3 與附圖 3-3 顯示停留時間為 22.69 分鐘時，產物為鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 ($C_{24}H_{38}O_4$)，共偵測出三種同分異構物，又名”DEHP”，為常見之塑化劑，在國內被歸類為第一類 1、2 類毒化物【**國家環境毒物研究中心**】。產出之原因推測為因亞甲基藍所含之苯環伴隨降解而產生，或是降解時所用之容器樣品、以 GC-MS 分析時經管線所產生。其他研究中【**Guan et al., 2014**】，以 Fe(VI) 降解菲 phenanthrene ($C_{14}H_{10}$) 時，亦偵測到鄰苯二甲酸二丁酯($C_{16}H_{22}O_4$)之塑化劑。

附表 3-4 與附圖 3-4 顯示停留時間為 24.42 分鐘時，所含單一物種為芥酸酰胺($C_{22}H_{43}NO$)，其具有較高之熔點與熱穩定性，可作為潤化劑、脫膜劑或塑膠生產之穩定劑，不具毒性【**Chemical book**】。

附表 3-1. 亞甲基藍溶液經六價鐵降解後 GC-MS 分析之波峰面積與高度

RT	Peak Area	Peak Height
15.90	128523865.46	84715178.28
22.69	782540636.42	493621486.13
24.42	453052689.60	194203352.00

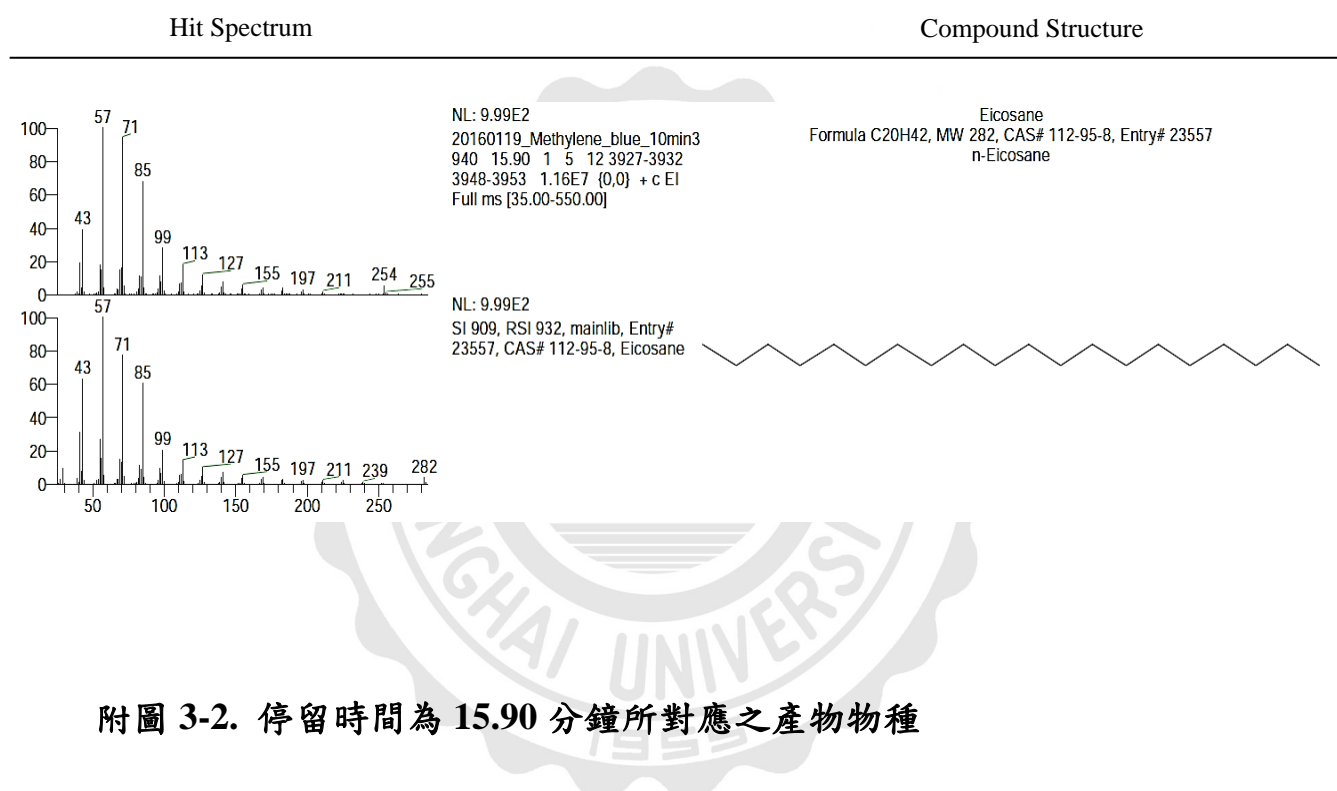
RT: 2.50 - 35.10 SM: 1G



附圖 3-1. 亞甲基藍溶液經六價鐵降解後之 GC-MS 圖譜 (A: Eicosane; B: Di-(2-ethylhexyl)phthalate; C: 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester)

附表 3-2. 停留時間為 15.90 分鐘所對應之產物物種 (一種分子結構)

RT	Scan #	Compound Name	Cas #	SI	RSI
15.90	3940.000000	Eicosane	112-95-8	909	932

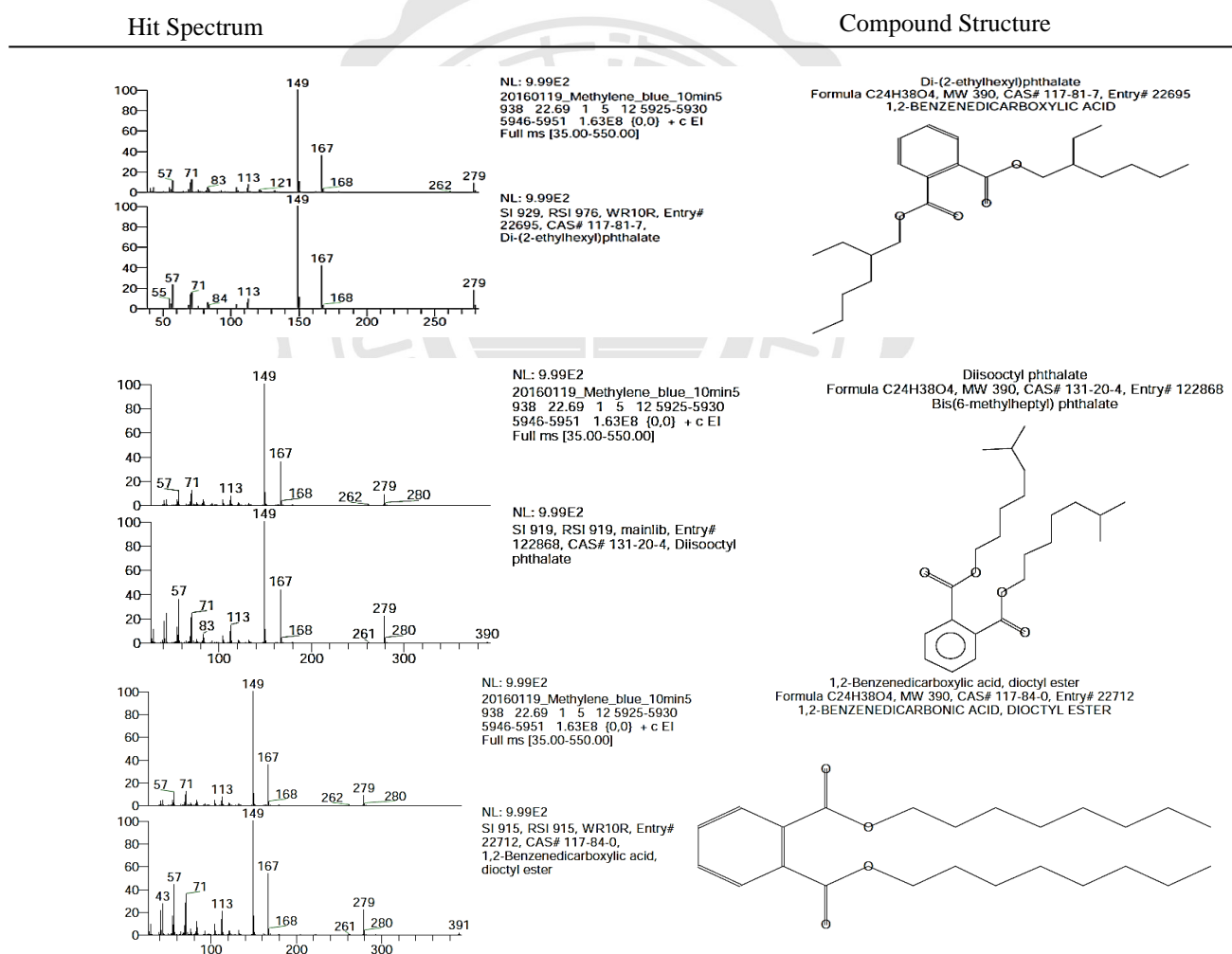


附圖 3-2. 停留時間為 15.90 分鐘所對應之產物物種

附表 3-3. 停留時間為 22.69 分鐘所對應之產物物種 (三種同分異構

物，疑為原來 MB 藥品中，已存在之干擾)

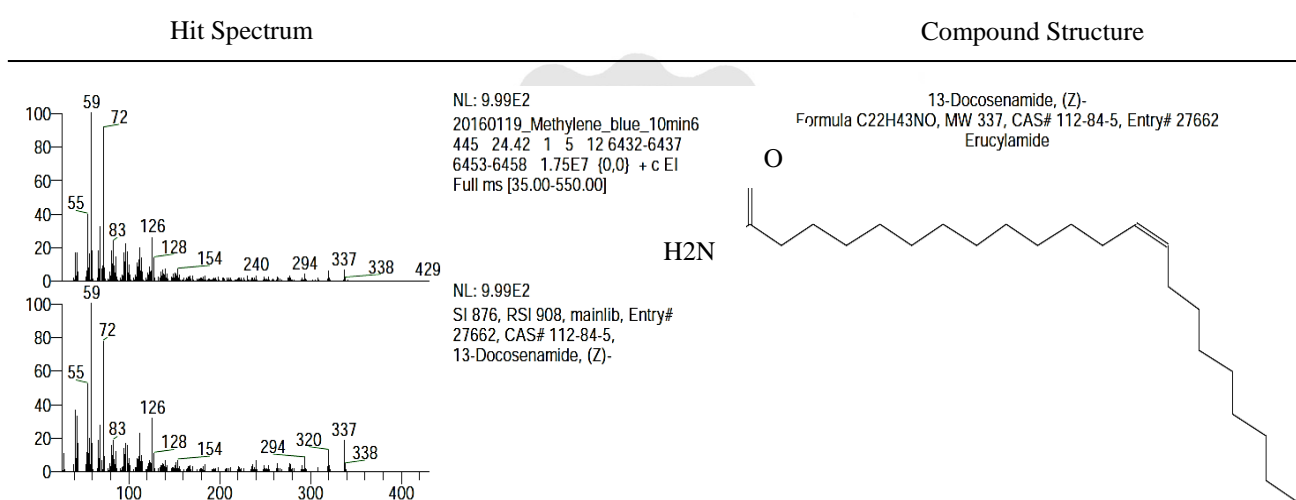
RT	Scan #	Compound Name	Cas #	SI	RSI
22.69	5938.000000	Di-(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7	929	976
22.69	5938.000000	Diisooctyl phthalate	131-20-4	919	919
22.69	5938.000000	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester	117-84-0	915	915



附圖 3-3. 停留時間為 22.69 分鐘所對應之產物物種

附表 3-4. 停留時間為 24.42 分鐘所對應之產物物種 (一種分子結構)

RT	Scan #	Compound Name	Cas #	SI	RSI
24.42	6445.000000	13-Docosenamide, (Z)-	112-84-5	876	908



附圖 3-4. 停留時間為 24.42 分鐘所對應之產物物種



**附錄 4、100 ppm 雙酚 A 溶液所含之背景物
種分析
(三重複;含 GC-MS 分析條件)**

Sample Name:

BPA-100ppm-1, BPA-100ppm-2, BPA-100ppm-3

Column: Rxi-5MS 30m I.D.:0.25mm film:0.25um

Carrier gas: He

Flow rate: 1ml/min

Splitless

Sample volumn: 1.5ul

Inlet temperature: 300

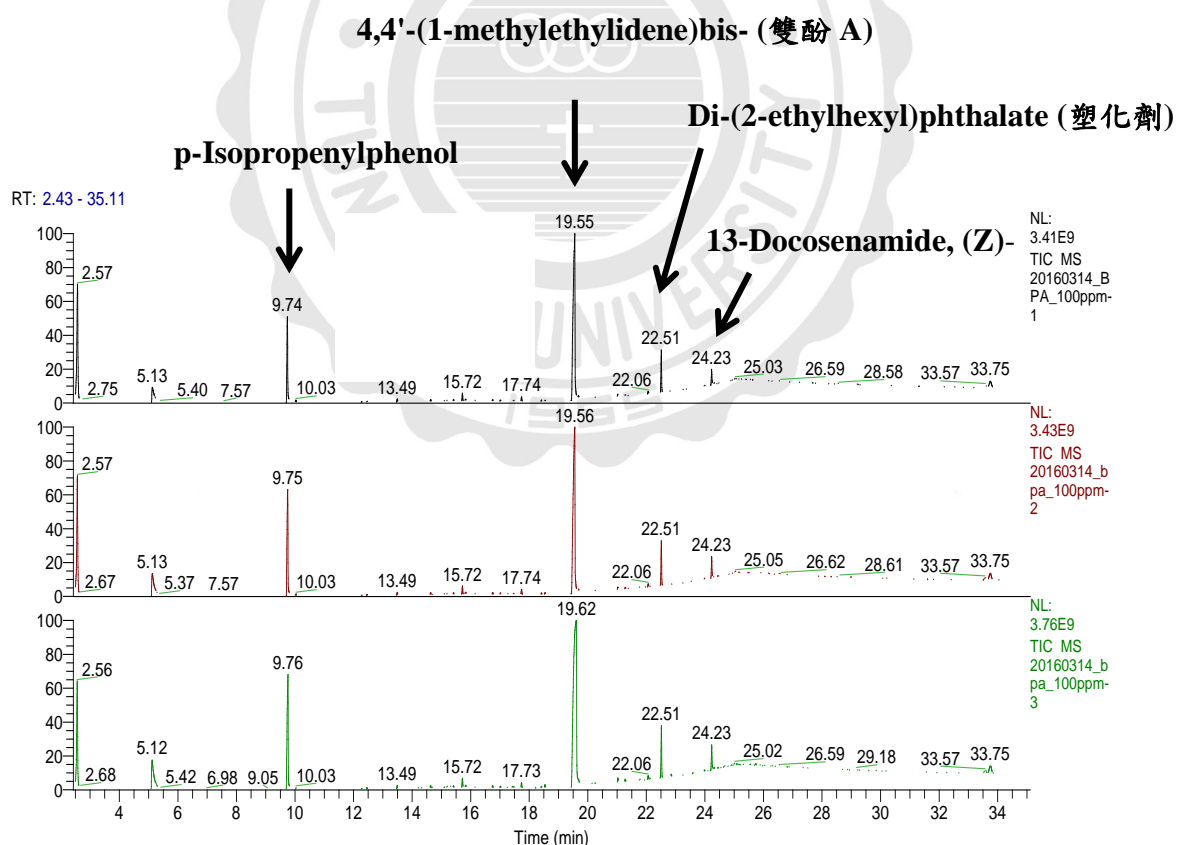
MS transfer temp: 250

Temperature program:

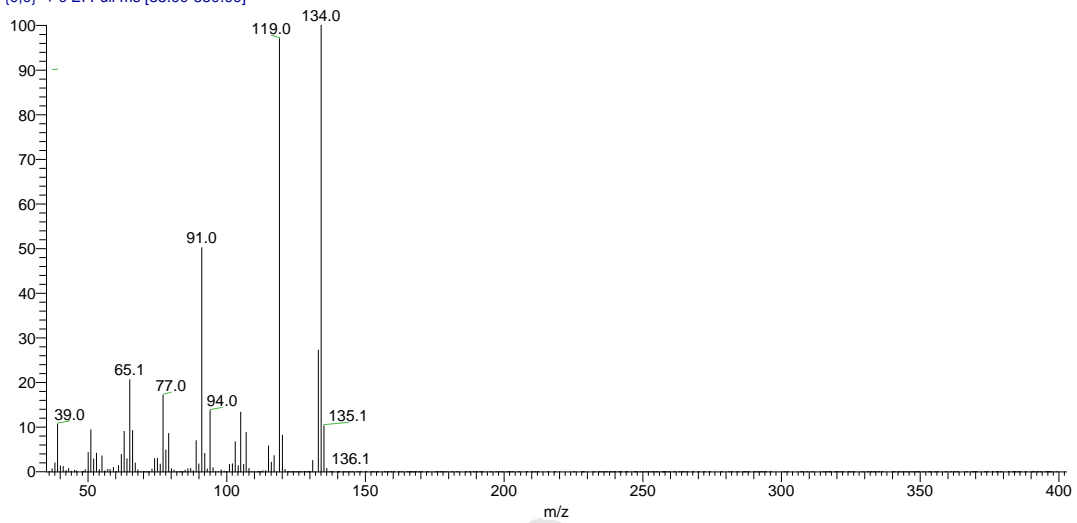
#	Rate (°C/min)	Temperature (°C)	Hold Time (min)
Initial		50.0	0.00
1	10.0	300.0	10.00

Solvent delay: 2.5min

Mass range: 35-550 Phenol,



20160314_bpa_100ppm-1 #2130 RT: 9.74 AV: 1 SB: 219 9.05-9.42, 10.17-10.55 NL: 3.34E8
 T: (0,0) + c EI Full ms [35.00-550.00]



Hit	SI	RSI	Prob	Name
1	893	937	46.60	p-Isopropenylphenol
2	865	865	13.45	Benzofuran, 2,3-dihydro-2-methyl-
3	854	854	9.23	2-Allylphenol
4	844	844	6.51	3-Methyl-2,3-dihydro-benzofuran
5	824	829	2.96	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-
6	820	825	2.50	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
7	815	819	2.50	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
8	813	815	1.92	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-
9	812	816	2.96	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-
10	809	812	1.62	1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetramethyl-5-methylene-
11	804	809	2.50	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
12	803	886	2.50	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-

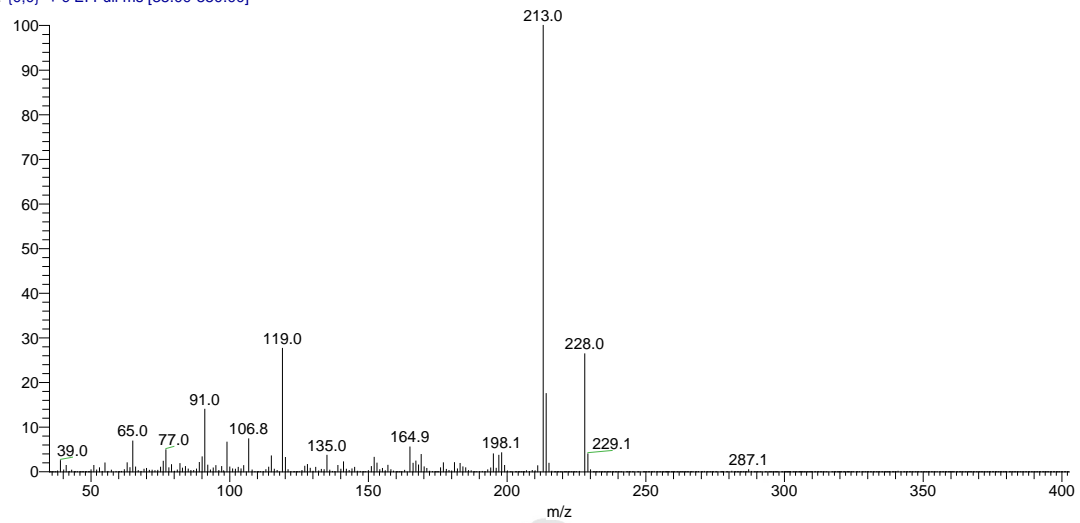
NL: 9.99E2
 20160314_bpa_100ppm-1#2130 RT: 9.74 AV: 1 SB: 219 9.05-9.42, 10.17-10.55
 T: (0,0) + c EI Full ms [35.00-550.00]

NL: 9.99E2
 SI 893, RSI 937, mainlib, Entry# 105762, CAS# 4286-23-1, p-Isopropenylphenol

p-Isopropenylphenol
 Formula C9H10O, MW 134, CAS# 4286-23-1, Entry# 105762
 4-Isopropenylphenol #

Raw data - Library entry

20160314_bpa_100ppm-1 #5013 RT: 19.55 AV: 1 SB: 112 18.79-19.17 NL: 9.31E8
 T: {0,0} + c EI Full ms [35.00-550.00]

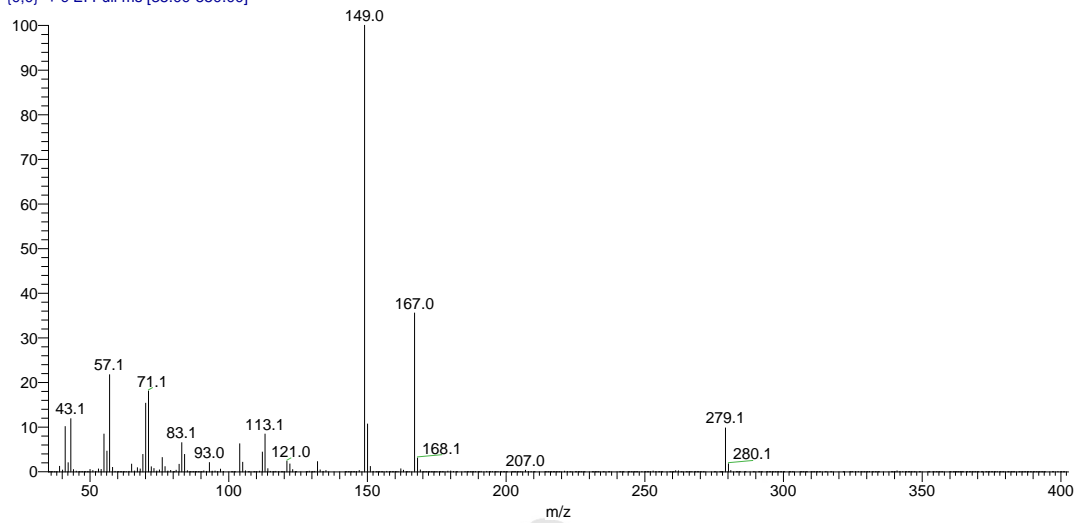


Hit	SI	RSI	Prob	Name
1	939	942	93.17	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-
2	794	977	93.17	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-
3	793	955	93.17	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-
4	792	814	2.72	Phenol, 2,4'-isopropylidenedi-
5	775	777	1.48	2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butane
6	772	774	1.31	As-Indacen-1(2H)-one, 3,6,7,8-tetrahydro-3,3,6,6-tetram-
7	745	755	0.38	4-Methoxy-2-(1-phenylethyl)phenol
8	741	797	0.32	Diphenolic acid
9	736	741	0.26	2,2'-Bis(p-acetoxyphenyl)propane
10	722	806	0.16	4-Hydroxy- α -(4-hydroxyphenyl)- α -methylbenzenebutar
11	714	918	93.17	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-
12	679	733	0.03	2H,8H-Benzo[1,2-b:5,4-b']dipyran-2-one, 8,8-dimethyl-

Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-
 Formula C₁₅H₁₆O₂, MW 228, CAS# 80-05-7, Entry# 169398
 Phenol, 4,4'-isopropylidenedi-

Raw data - Library entry

20160314_bpa_100ppm-1 #5884 RT: 22.51 AV: 1 SB: 86 21.99-22.28 NL: 2.66E8
 T: {0,0} + c EI Full ms [35.00-550.00]



Hit	SI	RSI	Prob	Name
1	923	981	28.09	Di-(2-ethylhexyl)phthalate
2	914	919	20.40	Diisooctyl phthalate
3	912	924	18.81	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester
4	906	911	14.79	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester
5	903	929	28.09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
6	902	921	28.09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
7	899	903	28.09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
8	895	928	14.79	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester
9	894	900	28.09	Bis(2-ethylhexyl) phthalate
10	884	889	28.09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
11	866	958	3.43	diisooctyl-phthalate
12	859	985	28.09	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester

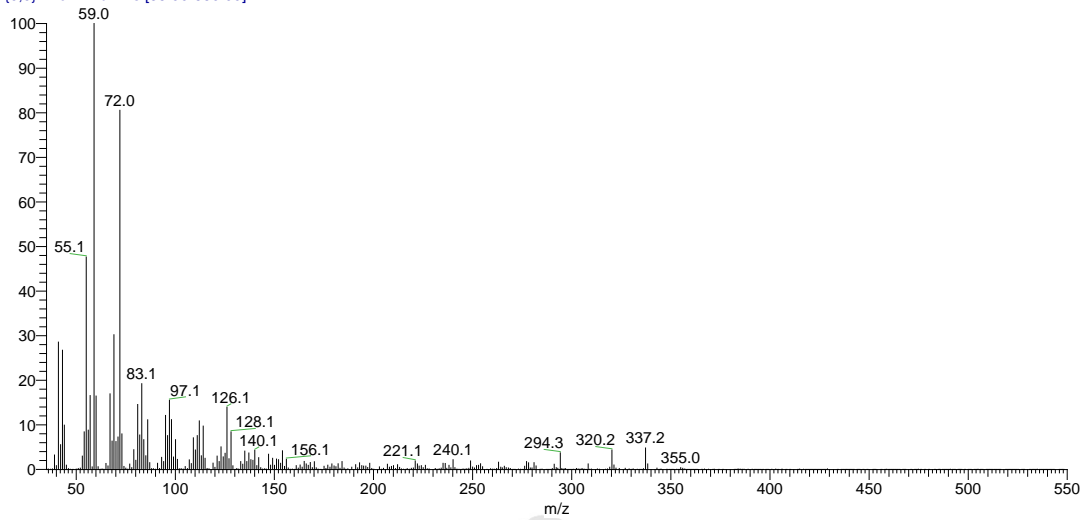
NL: 9.99E2
 20160314_bpa_100ppm-1#5884 RT: 22.51 AV: 1
 SB: 86 21.99-22.28 T:
 {0,0} + c EI Full ms
 [35.00-550.00]

NL: 9.99E2
 SI: 923, RSI: 981, WR10R,
 Entry# 22695, CAS#
 117-81-7,
 Di-(2-ethylhexyl)phthalate

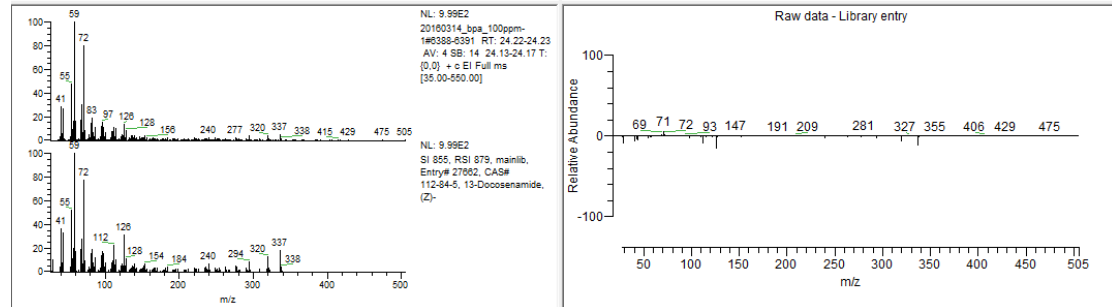
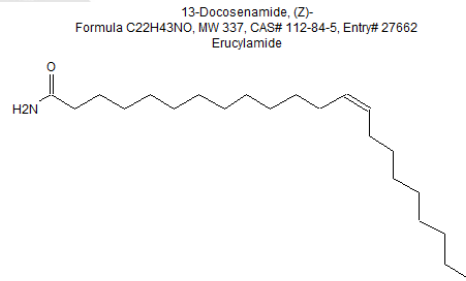
Di-(2-ethylhexyl)phthalate
 Formula C24H38O4, MW 390, CAS# 117-81-7, Entry# 22695
 1,2-BENZENEDICARBOXYLIC ACID

Raw data - Library entry

20160314_bpa_100ppm-1 #6388-6391 RT: 24.22-24.23 AV: 4 SB: 14 24.13-24.17 NL: 3.75E7
 T: (0,0) + c EI Full ms [35.00-550.00]



Hit	SI	RSI	Prob	Name
1	855	879	77.62	13-Docosenamide, (Z)-
2	760	763	6.28	Bis(cis-13-docosenamido)methane
3	759	761	6.04	trans-13-Docosenamide
4	751	806	4.50	9-Octadecenamide, (Z)-
5	725	751	1.35	cis-11-Eicosenamide
6	687	729	0.32	Erucic acid
7	686	742	0.31	9-Octadecenamide
8	683	708	0.27	trans-11-Icosenamide
9	671	673	0.18	Agaricic acid
10	661	698	0.12	cis-10-Nonadecenoic acid
11	660	671	0.12	18,19-Secoyohimban-19-oic acid, 16,17,20,21-tetradeh
12	659	751	0.11	Nonadecanamide





附錄 5、雙酚 A 經六價鐵降解 10 分鐘後所
測得物種分析(GC-MS 分析)

附表 5-1 與附圖 5-1 發現其在停留時間 12.64 分鐘、15.89 分鐘、19.67 分鐘與 24.41 分鐘有較大峰面積，並經由其判斷分析可推測以六價鐵講解酚甲烷之基本降解途徑，依序推估為下列步驟。

當六價鐵與雙酚 A 進行接觸反應(降解)時，其反應包含著 C-C 斷鍵、重組等【**Han et al., 2015; Li et al., 2008**】。

附表 5-2 與附圖 5-2 顯示停留時間為 19.67 分鐘時，發現有單一物種雙酚 A 之結構存在，推斷其仍有少部分之雙酚 A 未被降解。

附表 5-3 與附圖 5-3 顯示停留時間為 12.64 分鐘時，單一物物種為 2,4-二叔丁基苯酚($C_{14}H_{22}O$)。在其他研究中【**Li et al., 2008; Guan et al., 2014; Zhang et al., 2012**】，皆以 Fe(VI)降解雙酚 A，偵測出有許多單環之結構存在。

附表 5-4 與附圖 5-4 顯示停留時間為 24.41 分鐘時，發現所含單一物種為芥酸酰胺，與背景值含有相同之化合物，其具有較高之熔點與熱穩定性，可作為潤化劑、脫膜劑或塑膠生產之穩定劑，不具毒性【**Chemical book**】，持續進行降解反應。

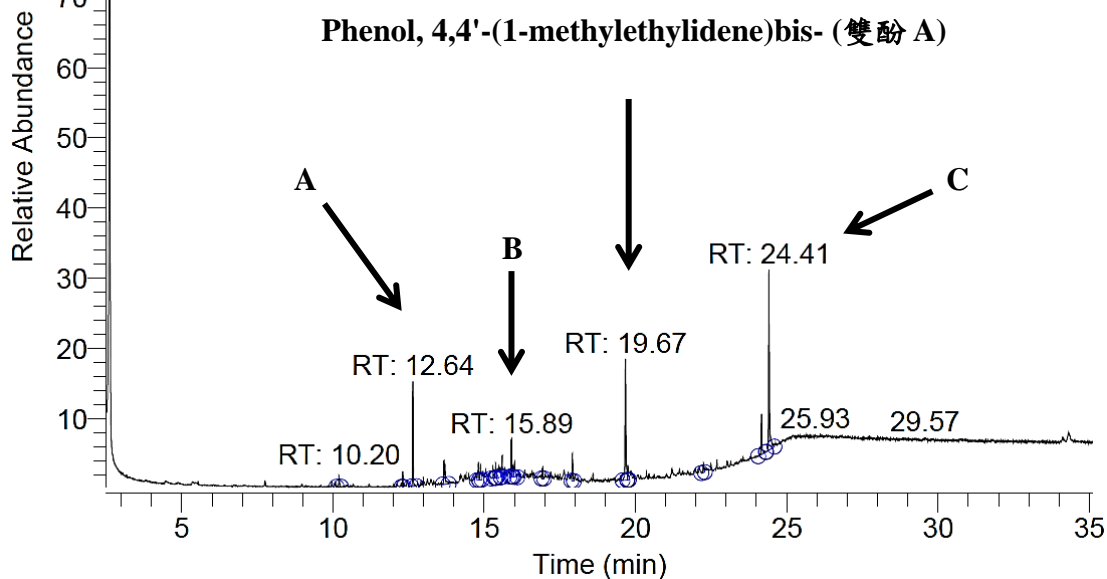
附表 5-5 與附圖 5-5 顯示停留時間為 15.89 分鐘時，發現單一物種為二十烷($C_{20}H_{42}$)。此物質最終將氧化成二氧化碳與水【**Li et al., 2008; Guan et al., 2014**】。

附表 5-1. 雙酚 A 溶液經六價鐵降解後 GC-MS 分析之波峰面積與高度

RT	Peak Area	Peak Height
12.64	365201446.75	246303926.77
15.89	137187768.18	87408424.85
19.67	580080315.15	285193624.20
24.41	837708359.17	424454368.86

RT: 2.50 - 35.10 SM: 1G

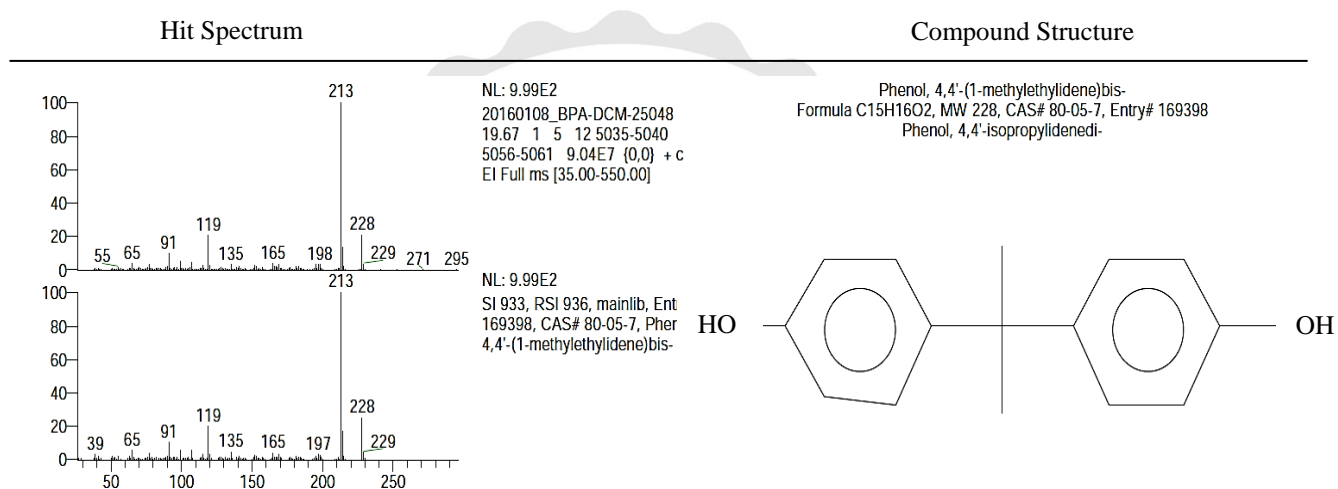
NL: 1.65E9
 TIC F: {0,0} + c EI
 Full ms
 [35.00-550.00]
 MS ICIS
 20160108_BPA-
 DCM-2



附圖5-1. 雙酚A溶液經六價鐵降解後之GC-MS圖譜 (A: Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)- ; B: Eicosane; C: 13-Docosenamide, (Z)-)

附表 5-2. 停留時間為 19.67 分鐘所對應之產物物種(一種分子結構)

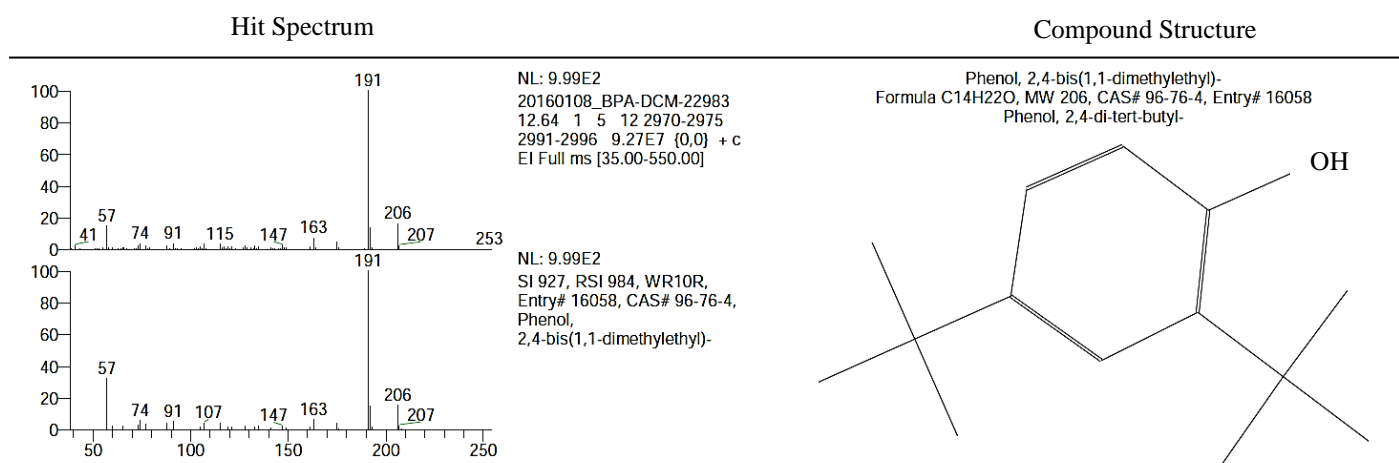
RT	Scan #	Compound Name	Cas #	SI	RSI
19.67	5048.000000	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	80-05-07	933	936



附圖 5-2. 停留時間為 19.67 分鐘所對應之產物物種

附表 5-3. 停留時間為 12.64 分鐘所對應之產物物種(一種分子結構)

RT	Scan #	Compound Name	Cas #	SI	RSI
12.64	2983.000000	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	96-76-4	927	984



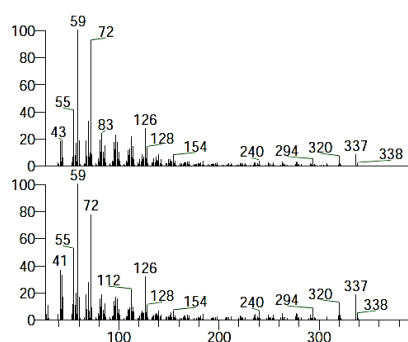
附圖 5-3. 停留時間為 12.64 分鐘所對應之產物物種



附表 5-4. 停留時間為 24.41 分鐘所對應之產物物種(一種分子結構)

RT	Scan #	Compound Name	Cas #	SI	RSI
24.41	6444.000000	13-Docosenamide, (Z)-	112-84-5	882	899

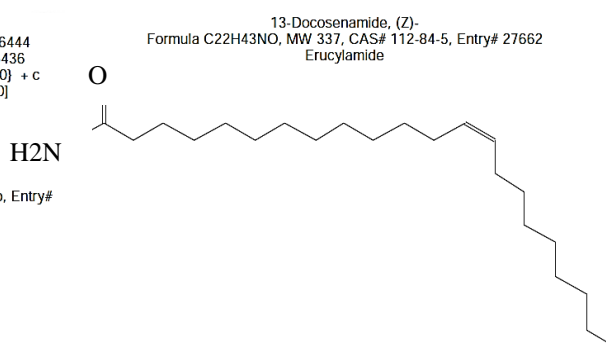
Hit Spectrum



NL: 9.99E2
 20160108_BPA-DCM-26444
 24.41 1 5 12 6431-6436
 6452-6457 3.78E7 {0,0} + c
 EI Full ms [35.00-550.00]

NL: 9.99E2
 SI 882, RSI 899, mainlib, Entry#
 27662, CAS# 112-84-5,
 13-Docosenamide, (Z)-

Compound Structure



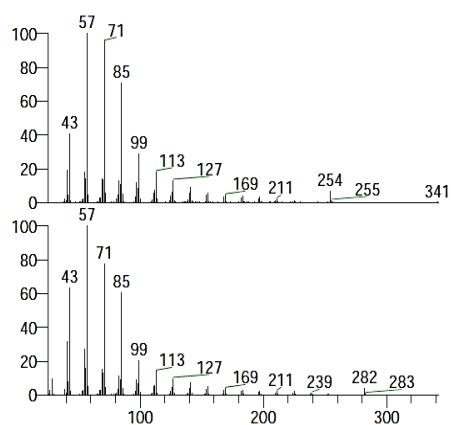
附圖 5-4. 停留時間為 24.41 分鐘所對應之產物物種



附表 5-5. 停留時間為 15.89 分鐘所對應之產物物種(一種分子結構)

RT	Scan #	Compound Name	Cas #	SI	RSI
15.89	3939.000000	Eicosane	112-95-8	915	935

Hit Spectrum

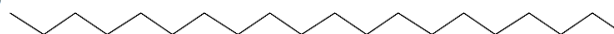


NL: 9.99E2
 20160108_BPA-DCM-23939
 15.89 1 5 12 3926-3931
 3947-3952 1.23E7 (0,0) + c
 EI Full ms [35.00-550.00]

Compound Structure

Eicosane
 Formula C₂₀H₄₂, MW 282, CAS# 112-95-8, Entry# 23557
 n-Eicosane

NL: 9.99E2
 SI 915, RSI 935, mainlib, Entry#
 23557, CAS# 112-95-8,
 Eicosane



附圖 5-5. 停留時間為 15.89 分鐘所對應之產物物種