

東海大學環境科學與工程研究所碩士論文

回收煉鋼廠集塵灰合成高鐵酸鉀及其應用於污染
物降解處理

Synthesis of potassium ferrate with ferric hydroxide
recovered from electric arc furnace dusts and
degradation of contaminants with potassium ferrate

研究生：黃耀霆

指導教授：魏玉麟 博士

中華民國 一〇七年六月

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黃耀霆君所提之論文

題目：回收煉鋼廠集塵灰合成高鐵酸鉀及其應用於污染物降解處理

Synthesis of potassium ferrate with ferric hydroxide recovered from electric arc furnace dusts and degradation of contaminants with potassium ferrate

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 魏玉麟 (簽章)

107年06月27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黃耀霆君所提之論文

題目：回收煉鋼廠集塵灰合成高鐵酸鉀及其應用於污染物降解處理

Synthesis of potassium ferrate with ferric hydroxide recovered from electric arc furnace dusts and degradation of contaminants with potassium ferrate

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 黃心亮 (簽章)

委員 _____

魏玉麟

陳政隆

中華民國 107 年 06 月 27 日

中文摘要

電弧爐集塵灰為我國規範之製程有害事業廢棄物，因其處理費昂貴，且含有高量之鐵元素，本研究將其作為高鐵酸鉀之鐵源，以濕式冶金法逐步洗去雜質、酸溶、沉澱分離出鐵源，合成方法以自行調配次氯酸鹽溶液與鐵源反應、純化、乾燥，經過場發射掃描式電子顯微鏡、光粉末繞射儀、紫外光/可見光分光光譜儀鑑定最終高鐵酸鉀產品的純度達 98 %。本研究最後進行亞甲基藍(methylene blue)與雙酚 A(bisphenol A)降解實驗，以自行合成高鐵酸鉀做為氧化劑，結果顯示高鐵酸鉀於短時間內有效分解亞甲基藍與雙酚 A。

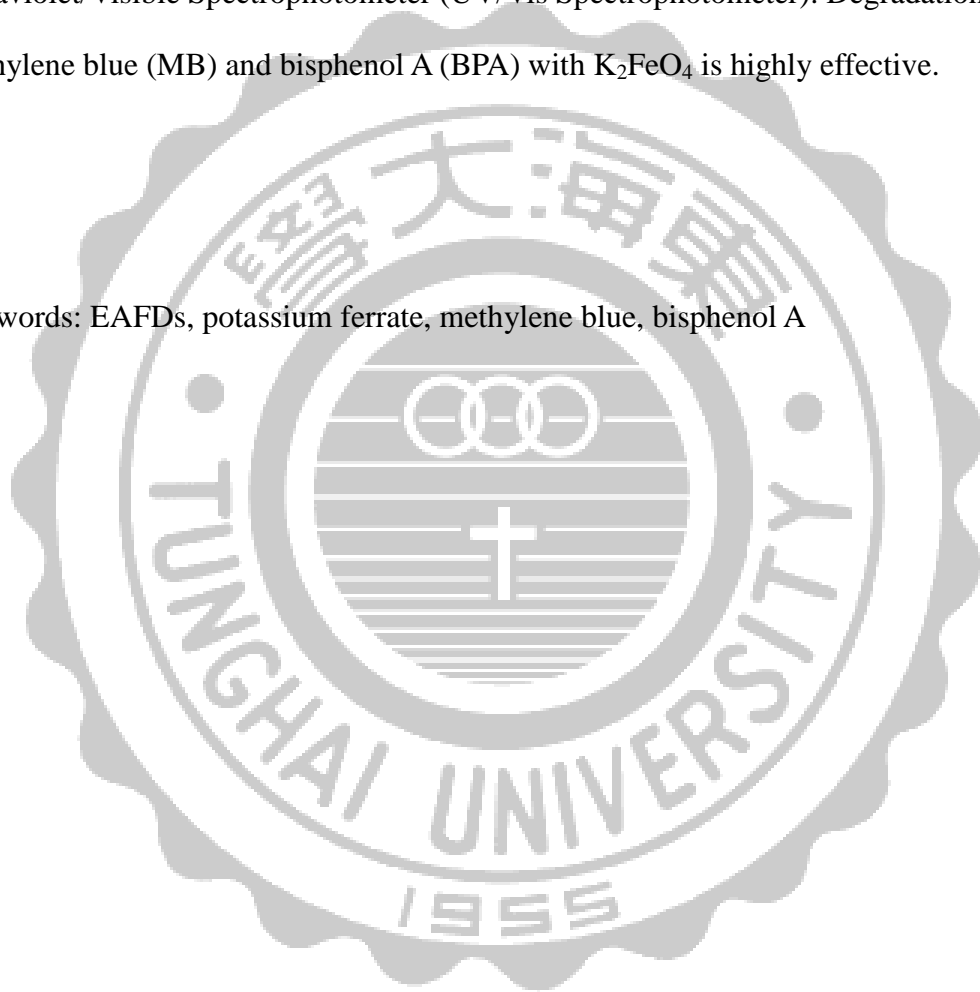
關鍵字：電弧爐集塵灰、高鐵酸鉀、亞甲基藍、雙酚 A



Abstract

This study prepares high purity potassium ferrate (K_2FeO_4) with ferric hydroxide recovered from iron-rich hazardous waste electric arc furnace dust (EAFDs). Home-made K_2FeO_4 with 98% purity was characterized by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), X-ray Powder Diffractometer (XRD), Ultraviolet/Visible Spectrophotometer (UV/Vis Spectrophotometer). Degradation of methylene blue (MB) and bisphenol A (BPA) with K_2FeO_4 is highly effective.

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 研究目標與內容	2
1.2.1 研究目標.....	2
1.2.2 研究內容.....	2
第二章 文獻回顧	3
2.1 六價鐵製備及使用相關文獻	3
2.1.1 六價鐵之概述	3
2.1.2 六價鐵之穩定度	3
2.1.3 六價鐵之基礎應用	5
2.1.4 超鐵電池.....	10
2.1.5 六價鐵之合成方法	11
2.1.6 乾式氧化法	11
2.1.7 濕式氧化法	12
2.1.8 電化學合成法	14
2.1.9 臭氧合成法	15
2.1.10 六價鐵的純化	15
2.2 六價鐵之定量與定性測定方法	15
2.2.1 XRD 分析.....	15
2.2.2 鉻滴定法.....	16
2.2.3 光譜儀分析法 (UV/Vis).....	16
2.3 電弧爐集塵灰	17
2.3.1 集塵灰基本分析	17
2.3.2 濕式冶金.....	19
2.3.2.1 水洗.....	19
2.3.2.2 酸洗.....	20
第三章 研究設備與方法	22
3.1 實驗材料與設備	22
3.1.1 原料.....	22
3.1.2 藥品.....	22
3.2 分析儀器.....	23
3.3 實驗方法與流程	24
3.3.1 鐵源製作步驟如下:	24
3.3.2 高鐵酸鉀的合成步驟如下:	25
3.4 實驗分析方法	26
3.4.1 間接碘量法 (Iodometry)	26

3.4.2 紫外-可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	27
3.4.3 場發射掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀 (FE-SEM/EDS) ...	27
3.4.4 X 光粉末繞射機 (XRD)	29
3.4.5 原料及樣品微波消化	29
3.4.6 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)	30
3.4.7 亞甲基藍氧化測試	31
3.4.8 雙酚 A 氧化測試.....	32
第四章 結果與討論	33
4.1 鐵源成分分析與鹼液萃取比較	33
4.2 次氯酸鈉比較	35
4.3 高鐵酸鉀之鑑定	36
4.3.1 高鐵酸鉀之 XRD.....	36
4.3.2 高鐵酸鉀之 SEM - EDS.....	37
4.4 亞甲基藍降解效果測試	39
4.4.1 亞甲基藍全除色實驗	39
4.4.2 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜	40
4.4.3 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜.	42
4.4.4 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之 LC-MS 圖譜	44
4.4.5 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之 LC-MS 圖譜..	47
4.5 雙酚 A 降解測試.....	54
4.5.1 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜	54
4.5.2 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.66)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以 50 ml 二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜.....	58
第五章 結論與建議	61
5.1 結論.....	60
5.2 建議.....	62
第六章 參考文獻	65

圖 1. 雙酚 A 降解路徑【Li et al., 2008】	8
圖 2. 以水洗法去除集塵灰所含鈉成份之效果【劉氏, 2016】.....	19
圖 3. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鋅溶出率【劉氏, 2016】	20
圖 4. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鐵溶出率【劉氏, 2016】.....	21
圖 5. 高鐵酸鉀晶相物種分析	36
圖 6. 高鐵酸鉀 (a)放大 1000 倍之形貌圖(b)放大 5000 倍之形貌圖(c)EDS 分析	38
圖 7. 六價鐵對亞甲基藍之除色效率(C : Fe mole ratio = 2:1 ; [MB] = 200 mg/L; MB 量測: UV/Vis).....	39
圖 8. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜, (a)亞甲基藍溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜與 (b)二氯甲烷萃取劑氣相層析圖譜	41
圖 9. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離, 溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜	43
圖 10. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜	45
圖 11. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜停留時間 17.9 min 處之質譜圖	46
圖 12. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘、離心固液分離後, 溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜	48
圖 13. (a) 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘、離心固液分離後, 溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜停留時間 11.5 min 之質譜圖	49
圖 13. (b) 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘、離心固液分離後, 溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜停留時間 11.5 min 之質譜圖停留時間 16.212 min 之質譜圖	50
圖 13. (c) 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘、離心固液分離後, 溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜停留時間 11.5 min 之質譜圖停留時間 17.689 min 之質譜圖	51
圖 14. (a) 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘、離心固液分離後, 溶液以二氯甲烷萃取後之 HPLC 圖譜與(b) 停留時間 12.9 min 處高解析質譜圖、(c) C ₂₀ H ₄₂ N ₁₄ O ₁₀ 、 C ₁₅ H ₄₂ ClN ₁₈ O ₈ 、 C ₂₅ H ₄₆ N ₈ Na ₅ O ₄ 、 C ₂₀ H ₄₉ N ₁₀ O ₉ S ₂ 之質譜圖資料庫	53
圖 15. (a) 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以二氯甲烷萃取後之 GC 圖譜、(b) 二氯甲烷萃取劑 GC 圖	55
圖 16. 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以二氯甲烷萃取後 GC 圖譜停留時間 20.41 min 處之波峰積分面積計算結果圖	56
圖 18. (a) 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.66)降解 10 分鐘後、離心固液分離, 溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜、(b) 二氯	

甲烷萃取劑氣相層析圖	59
圖 19. 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.66)降解 10 分鐘、 離心固液分離後，溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜停留時間 20.51 min 處之波峰積分面積計算結果圖	60
圖 20. (a) 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.66)降解 10 分 鐘、離心固液分離後，溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜停留時間 20.51 min 處之全質譜掃描圖、(b) 雙酚 A 結構式.....	61



表 1. 集塵灰之基本化學組成【歐氏，2014】18
表 2. 試藥級氫氧化鈉鐵源與使用氫氧化鉀廢液所衍生之鐵源34
表 3. 各種次氯酸鈉有效次氯酸根濃度及成本比較35



第一章 前言

1.1 研究緣起

隨著工業快速成長，工業廢棄物也逐年增加。台灣的煉鋼業主要分為中鋼公司一貫作業廠與其餘以廢鋼為原料之電弧爐煉鋼廠兩者；電弧爐煉鋼過程中，原料熔融溫度可高達 1600°C ，許多成分會伴隨著高溫氧化反應而形成氧化物揮發，當溫度逐漸降低時凝結成顆粒，在尾氣中被集塵設備捕集。約有 2% 的原料生成灰塵，其化學成分會因為輸入的材料、焊劑或是鋼種而有所不同；成分中許多的元素(例如:鐵、鋅、鉛、鎘)不同程度地被轉換至氣相狀態，而經冷卻捕集得到之大量灰塵，稱為「集塵灰」【Martins et al., 2008; Ranitović et al., 2014; Bayraktar et al., 2015】。經毒性特性溶出試驗(TCLP) 得知，其重金屬含量超出法定溶出標準，被我國環保署認定為製程有害事業廢棄物【環保署，2006】，故處置集塵灰之費用相對昂貴。民國 105 年煉鋼集塵灰之清運遞送聯單申報量總計 191,024 噸，貯存申報量為 5,332 噸【環保署，2018】。目前而言，全世界的集塵灰約有 70% 以固化掩埋方式進行處理；僅有 30% 進行金屬的回收。某些國家使用火法治煉來進行重金屬氧化物的回收，也有部分國家採用濕式冶金法來提煉重金屬，但在某些國家可能因其集塵灰中欲提煉的金屬含量低，使得回收提煉不存在商業化的經濟價值【Arnold et al., 2017】。

六價鐵之氧化還原電位在 pH 值由最低至最高範圍中分別高達 2.20 V 和 0.7 V，具潛力取代漂白水 and 臭氧的強氧化試劑【Audette et al., 1971】；而六價鐵經氧化還原後所產生之副產物三價鐵也是一種無機混凝劑，能有效地去除水樣中的懸浮物、重金屬、及多種的水中污染物【Jiang et al., 2002】。它雖然是一種非常有效的多功能處理藥劑，但其價格昂貴，無法普及運用於處理污染物，如利用煉鋼集塵灰中的鐵元素，合成六價鐵，就有可能減少六價鐵生產的成本，並有效回收利用煉鋼集塵灰，免除或降低處理處置費用，達到最佳的經濟效益。

1.2 研究目標與內容

1.2.1 研究目標

本研究主要是將集塵灰資源化回收鐵源，在次氯酸鈉中合成高純度之高鐵酸鉀，並研究高鐵酸鉀用於處理亞甲基藍與雙酚 A 降解途徑。

1.2.2 研究內容

實驗工作及分析內容包括集塵灰經溼式冶金製作之鐵源成分分析、次氯酸根濃度比較、高鐵酸鉀產品 XRD 定性分析、SEM-EDS 定性分析、亞甲基藍與雙酚 A 降解前後之 GC-MS、LC-MS，探討回收集塵灰並合成六價鐵，及其利用除汙之處理效能。

第二章 文獻回顧

2.1 六價鐵製備及使用相關文獻

2.1.1 六價鐵之概述

Tiwari 等人(2011)提到鐵在自然界主要是以零價、二價和三價的化合物形式存在；礦物相方面，常見的形式有磁鐵礦、赤鐵礦、針鐵礦及方鐵礦等【Tiwari et al., 2011】。

Jiang(2002)、Tiwari 等人(2011)提到，高鐵酸鹽是在 1702 年時由德國科學家 Georg Stahl 在一項硝酸鉀和鐵粉混合點燃的實驗中，意外產生的一種紫黑色物質，其極易溶於水，溶液呈暗紫色【Jiang et al., 2002; Tiwari et al., 2011】；Delaude 等人(1996)、Jiang (2007)與 Tiwari 等人(2011)也提到，在 1834 年，Eckener 及 Becquerel 混合氫氧化鉀與鐵礦也製作出特性相同的產物；1841 年，Fremy 也發現氫氧化鉀及氧化鐵共同融熔反應下，能合成高鐵酸鉀；而 Grory 於 1893 年發表了分析高鐵酸鉀之文章，由於其獨特性，吸引了往後許多學者研究六價鐵之特性及其應用於處理各式污染物【Delaude et al., 1996; Jiang, 2007; Tiwari et al., 2011】。

2.1.2 六價鐵之穩定度

Sharma 等人(2002)研究發現六價鐵在空氣中非常不穩定，當固態的六價鐵置於真空環境下時，能長時間維持不易分解。而在空氣中，易從水氣抓取電子，並還原成氫氧化鐵、氧氣及氫氧化鉀【Sharma et al., 2002】。方程式如下式【Sharma et al., 2002】：



Schreyer 等人(1951)比較六價鐵溶液加入共存離子後的穩定度，四杯 0.5M 高

鐵酸鉀溶液分別添加氯化鈉(NaCl)、氯化鉀(KCl)、水合氧化鐵(FeOOH)、硝酸鉀(KNO₃)，常溫下(25°C)靜置，結果顯示加入的化合物，皆會加速六價鐵的分解【Schreyer et al., 1951】。

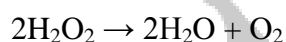
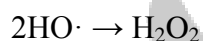
Wagner 等人(1952)發現 0.01M 的六價鐵溶液靜置 2.5 小時分解掉 79.5%，而 0.0019M 六價鐵水溶液則只分解掉 37.4%【Wagner et al., 1952】；他們也比較六價鐵溶液在不同 pH 值或鹼度的穩定度，實驗顯示靜置 2 小時的六價鐵在 6M 氫氧化鉀溶液中只會略微分解而 3M 氫氧化鉀溶液中則大部分分解。他們的實驗結果也顯示，經過 8 小時的靜置後 pH 值為 7 的六價鐵溶液剩下 49%，pH 值為 8 時六價鐵保有 70% 以上【Wagner et al., 1952】。Wagner 等人(1952)也提到溫度會影響六價鐵的穩定度，溫度為 0.5°C 的六價鐵溶液在常溫(25°C)下靜置 2 小時後溶液中的分解率為 10%，常溫 (25°C)的六價鐵水溶液於 0.5 °C 下靜置 2 小時分解率不到 5%【Wagner et al., 1952】。Johnson 等人(1999)認為充份了解各種影響六價鐵分解的因素，對於其應用是很重要的【Johnson et al., 1999】。Jiang 等人(2002)也認為六價鐵製備的原料純度、環境、溫度，皆關係到六價鐵的穩定度【Jiang et al., 2002】。

Lee 等人(2004)提到隨著 pH 值越低，六價鐵的分解速率隨之增高，在酸性的介質中會快速分解形成三價鐵離子，反應的機制是為兩個 Fe(VI)在介質中形成 Fe₂O₇⁻²，隨後會還原成三價鐵離子及氧氣，鉻酸鹽也有類似機制【Lee et al., 2004】。

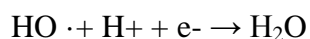
2.1.3 六價鐵之基礎應用

Sharma 等人(2009)與 Tiwari 等人(2011)認為六價鐵能廣泛應用於化學、電化學及環境除污，它是一種多功能的淨水藥劑(如:消毒、除臭、殺菌、混凝、吸附和氧化)。污水淨化時，其還原成的三價鐵化合物還具有絮凝效果，增加除污效果【Sharma et al., 2009 ; Tiwari et al., 2011】。Sharma 等人(2002)、Jiang 等人(2002)及 Tiwari 等人(2011)認為相對於氯氣，其具有較佳之殺菌效果且不會產生二次污染物，故 Sharma 等人(2002)、Jiang 等人(2002)、Tiwari 等人 (2011)皆稱之為綠色氧化劑【Sharma et al., 2002 ; Jiang et al., 2002 ; Tiwari et al., 2011】。

在原生水處理中，Rush 及 Bielski(1989)、Zhang 等人(2012)發現六價鐵溶入水體時，中間產物為 Fe(IV)、Fe(V)、雙氧水與氧氣，最終生成 Fe(III)，而氧原子會導致氫氧自由基之產生【Zhang et al., 2012; Rush and Bielski, 1989】。Sharma (2011)與 Zhang 等人(2012)提到氫氧自由基具有 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】：



Gombos 等人(2012)、El Maghraouia 等人(2013)皆探討了將六價鐵用於水處理的殺菌效果。Gombos 等人(2012)以自行合成之六價鐵用於都市污水二級處理，結果顯示投入極少劑量 (5 mg/L)經過適當時間(30 分鐘)處理能去除 99.9%的細菌，達到了實廠規模處理效果，只要未來能持續改進，六價鐵的處理方式便能發展成一種新的污水處理技術【Gombos et al., 2012】。El Maghraouia 等人(2013)使用六

價鐵做為淨水劑處理河流原水，以少量的六價鐵能消滅原水中 99.9%的細菌【El Maghraouia et al., 2013】。

Gombos 等人(2013)將六價鐵用於都市污水二級處理中，以去除有機物質，分別在兩座實廠進行二級處理。結果顯示，六價鐵(3 mg/L)處理污水能達到 99.9%的滅菌效果，六價鐵含量為 15 mg/L 時處理兩座實廠污水結果分別為去除 79% COD 及 45% TOC，去除 42% COD 及 30% TOC，在汙水處理中，六價鐵副產物氫氧化鐵($\text{Fe}(\text{OH})_3$)產生了混凝及絮凝的效果【Gombos et al., 2013】。以六價鐵與氯氣做處理分析，兩者在殺菌及去除 COD 皆有很好的效果，而的去除 TOC 的效果則是六價鐵較佳，六價鐵是可用於實廠，但未來需要有更多關於六價鐵應用的研究成果【Gombos et al., 2013】。

Zhang 等人(2015)設計了六價鐵搭配超音波降解抗生素的技術，評估的因子包括超音波強度與頻率、pH 值、抗生素種類以及六價鐵的劑量，結果顯示，搭配超音波能提升降解效率，還發現三價鐵搭配超音波也提升其混凝效率【Zhang et al., 2015】。Li 等人 (2008)、Sharma 等人(2011)、Jiang 等人(2012)、Gombos 等人(2013)、Han 等人(2015)皆發現 $\text{Fe}(\text{VI})$ 還原成的 $\text{Fe}(\text{III})$ 可做為無機混凝劑，去除水中之懸浮微粒、污染物及重金屬等【Gombos et al., 2013; Han et al., 2015; Jiang et al., 2012; Li et al., 2008; Sharma, 2011】。

Jiang 等人(2012)以六價鐵去除新興污染物。環丙沙星(ciprofloxacin, CIP)是一種存在於環境水體中的新興污染物，他們比較了 $\text{Fe}(\text{VI})/\text{CIP}$ 莫爾比=1~20 降解效率，實驗結果顯示，莫爾比為 1~20 降解效率結果分別由 60~69 %【Jiang et al., 2012】。

Wu 等人(2015)希望藉由六價鐵氧化分解含水污泥，過程包含污泥分解、脫水及厭氧消化， K_2FeO_4 含量為 500 mg/L 時，處理效果最佳，六價鐵明顯提升污泥分解程度，由污泥分解產生的有機物也幫助厭氧消化進行，因此沼氣產量比對照組提升了約 44%，且污泥中沉澱物被分解使其質地軟化，也提高脫水效果【Wu et al., 2015】。

Li 等人(2008)發現六價鐵/雙酚 A 莫爾比為 5 時，不到五分鐘便將雙酚 A 完全降解【Li et al., 2008】;莫爾比為 4 時，約 50 %之雙酚 A 在水中礦化【Zhang et al., 2012】; Han 等人(2015)以 $4.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的雙酚 A，六價鐵/雙酚 A 莫爾比為 8、pH 值為 7 與溫度 25°C 的條件下，反應 10 分鐘，可去除 97.5 %之雙酚 A。他們也發現降解時有 12 種副產物出現，化學反應包含脫羥基(dehydroxylation)、C-C 斷鍵，最終礦化【Han et al., 2015】。Li 等人(2008)以液相層析儀與氣相層析儀分析雙酚 A 降解的副產物，並提出六價鐵降解雙酚 A 的路徑，如圖 1【Li et al., 2008】。



Wang 和 Feng(2013)在 3-甲基苯酚水溶液投入六價鐵，以氫氧化鈉溶液及硝酸溶液調配不同 pH 值(3-11)、並改變六價鐵與 3-甲基苯酚莫爾比(2:1,3:1,4:1)。結果顯示，當 pH 值為 6 而莫爾比為 3:1 時去除 3-甲基苯酚效果最佳，30 分鐘的反應時間，使 3-甲基苯酚的去除率達到 70 % (4:1 的莫爾比時，去除率沒有明顯提升)，其結論認為莫爾比 3:1 時效果最佳【Wang and Feng, 2015】。最後也提到了六價鐵強氧化力，還有副產物氫氧化鐵的吸附及絮凝功能【Wang and Feng, 2015】。

Jiang 等人(2002)認為臭氧、氯氣有產出造成人身體危害副產物的疑慮，如三鹵甲烷或是溴酸鹽等，不只造成環境負擔，也對人體造成不良影響【Jiang et al., 2002】。Jiang 等人(2002, 2007)與 Sharma 等人(2002)的研究中發現六價鐵處理污染物時，本身經氧化後形成的三價鐵化合物對人體不會構成危害性，且六價鐵具有高氧化還原電位，處理污染時快速【Jiang et al., 2002; Jiang et al., 2007; Sharma et al., 2002】。

Prucek 等人(2015)研究高鐵酸鉀去除水中重金屬(如: 銅(II)、鈷(II)、鎘(II)、鎳(II))的機制(重金屬的水溶液以試藥級金屬鹽類調配)，結果發現鎘(II)去除效果不佳，但其餘重金屬(銅(II)、鈷(II)、鎳(II))皆會形成 $MFeO_4$ 的尖晶相沉澱，部分會與磁赤鐵礦 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 結合成奈米的磁性顆粒，六價鐵比含鐵絮凝劑的用量小且形成的磁性物質也能由磁選分離將重金屬去除【Prucek et al., 2015】。Jiang 等人(2002)提過高鐵酸鉀可以有效去除金屬(如:鐵(II)、鐵(III)、錳(II)、銅(II)等)及重金屬(如:鉛(II)、鎘(II)、汞(II)等)，對於六價鉻(Cr^{6+})及鋅(II)(Zn^{2+})則沒有理想的效果【Jiang et al., 2002】。

Yuan 等人(2006)以六價鐵搭配二氧化鈦光催化降解銅綠微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)的微囊藻毒素(microcystin-LR)，他們發現單獨使用六價鐵降解以及光催化降解，兩者效果差異不大，但是光催化只需要搭配少量六價鐵便高出原先降解效率的一倍以上，他們也發現溶液 pH 值為 6 時，對於這個光降解程序有最佳的效果【Yuan et al., 2006】。

Li 等人(2013)調配 100 mL 濃度為 50 mg/L 的亞甲基藍水溶液，並加入不同量(8-30 mg)的高鐵酸鉀進行批次實驗。實驗結果顯示不同實驗條件下的降解效率由最差 35.8 %到最佳 62.4 %。他們嘗試將高鐵酸鉀用量提高到 40 mg，但降解效率無明顯提高，他們認為過多的高鐵酸鉀會使水樣 pH 值提高而使其氧化力減弱【Li et al., 2013】。

2.1.4 超鐵電池

一般電池的電解液為氫氧化鉀溶液、陰極為二氧化錳，陽極為鋅，Licht 等人(2001)則使用高鐵酸鹽(K_2FeO_4 或 Ba_2FeO_4)取代陰極的二氧化錳，這種超鐵電池比原來一般電池有更強的電容量及電力，還具有可循環充電性，所以這種新型電池具有很大的研究吸引力【Licht et al., 2001; Licht et al., 2010】。



2.1.5 六價鐵之合成方法

Tiwari 等人(2011)將合成六價鐵的方法分為四大種：乾式、濕式氧化法、電解法及臭氧法【Tiwari et al., 2011】，可合成出各種不同的高鐵酸鹽(如:Na₂FeO₄, K₂FeO₄, Ba₂FeO₄, Ag₂FeO₄ 等)，而其中高鐵酸鉀(K₂FeO₄)最被廣泛使用，因其合成簡易以及能穩定水解生成氫氧化鐵(Fe(OH)₃)【Sharma et al., 2002】。

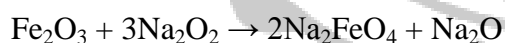
2.1.6 乾式氧化法

Tiwari 等人(2011)提到乾式氧化法是最早期的合成方法，鐵氧化物與鹼性物質及硝酸鹽類混合熔融反應，生成六價鐵鹽類，其液相溶液顏色呈現暗紫色【Tiwari et al., 2011】。

Jiang 等人(2002)混合氧化鐵與過氧化鈉，在 350°C-370°C 下提供氧氣進行氧化反應，生成之產物為 FeO₅⁴⁻，於水中行水解作用便形成暗紫色的 FeO₄²⁻【Jiang et al., 2002；Tiwari et al., 2011】。由於需要通入氧氣，因此有爆炸的危險性。其水解作用反應式如下【Jiang et al., 2002；Tiwari et al., 2011】：



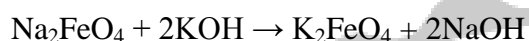
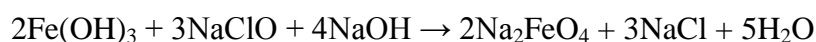
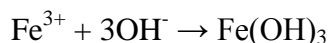
Tiwari 等人(2011)提到一種方法，將氧化鐵與鍍鋅之廢棄物混合，並加熱至 800°C，隨後冷卻並與過氧化鈉混合，再加熱數分鐘，混合的樣品最終形成高鐵酸鈉，反應式如下【Tiwari et al., 2011】：



2.1.7 濕式氧化法

Tiwari 等人(2011)提到 Thompson 等人(1951)在強鹼的環境下通入氯氣或次氯酸根將 Fe(III)氧化成 Fe(VI)，使用高濃度之氫氧化鉀使高鐵酸鉀沉澱，反應式如下

【Thompson et al., 1951 ; Tiwari et al., 2011】：



Thompson 等人(1951)發現使用次氯酸根(OCl⁻)所得之高鐵酸鉀產率和純度皆高於氯氣，Tiwari 等人(2011)認為不同鐵鹽先驅物，會影響純度，硝酸鐵 Fe(NO₃)₃·9H₂O 為目前合成主要之鐵源，因兼具高反應性及高產率【Thompson et al., 1951 ; Tiwari et al., 2011】。Lee 等人(2004)認為大量且高濃度的次氯酸鹽溶液會留下含氯的廢液，溶液中不純物質使六價鐵也更加容易被分解掉，因此這種方法需要較高的成本【Lee et al., 2004】。

Schiopescu 等人(1991)曾提到以往濕式氧化法合成的研究，六價鐵多數都以合成高鐵酸鈉(Na₂FeO₄)為主，但其極易溶解【Schiopescu et al., 1991】。Tiwari 等人(2011)也提出濕式氧化法主要是以形成 Na₂FeO₄ 與 K₂FeO₄ 兩種型態為主，而 Na₂FeO₄ 型態相當不穩定，在空氣中易還原成三價鐵離子，故使用次氯酸鈉為氧化劑氧化鐵源，隨後再加入氫氧化鉀溶液置換成 K₂FeO₄，K₂FeO₄ 相較於 Na₂FeO₄ 較為穩定。K₂FeO₄ 產物也可透過溶解再結晶予以純化，即以高濃度之氫氧化鉀先將其溶解過濾，再使用飽和氫氧化鉀溶液使 K₂FeO₄ 沉澱，接著以有機溶劑洗滌，便得到高純度 K₂FeO₄【Tiwari et al., 2011】。

Zheng 等人(2010)以次氯酸鈣合成六價鐵，取代以往的次氯酸鈉，結果顯示，溫度 25°C 下，反應時間 40 分鐘、結晶溫度 -5~0°C，超過 75% 產率並有高達 92% 的純度【Zheng et al., 2010】。

Wang 等人(2010)以超音波輔助結合濕式氧化法合成六價鐵，以 36.5% 鹽酸加

入 27.5g 高錳酸鉀生成氯氣，再以 12M 氫氧化鉀溶液吸收氯氣生成次氯酸鉀，最後加入 41g 硝酸鐵溶液與之混合，反應過程以超音波震盪， Fe^{3+} 轉化成六價鐵的時間只需 2 分鐘，大幅縮短以往所需的合成時間，產率為 53-59%，純度高達 95-96.8%【Wang et al., 2010】。Li 等人(2005)以類似的方法合成出純度 99%，產率 70%的六價鐵，並研究其穩定性，以 37% 鹽酸加入高錳酸鉀生成氯氣，之後將氯氣通入氫氧化鉀溶液攪拌，攪拌過程中慢慢加入氫氧化鉀，溶液冷卻過濾，試藥級硝酸鐵在冰浴($< 5^{\circ}\text{C}$)下加入澄清液攪拌，待溶液變為暗紫色時再加入氫氧化鉀繼續攪拌得到暗紫色的溶液，過濾後留下固體，以低濃度氫氧化鉀溶液溶解過濾，並將濾液再加入飽和氫氧化鉀溶液靜置待結晶完成，最後以正己烷、正戊烷、甲醇、乙醚依序清洗並於真空乾燥下保存【Li et al., 2005】。

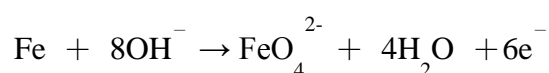
Xu 等人(2014)認為矽藻土能吸附六價鐵化合物，合成六價鐵過程中加入不同量的矽藻土吸附六價鐵，被吸附的六價鐵能減少在大氣下或者處理過程中的耗損，而此方法最大的優點是低成本且製程簡易【Xu et al., 2014】。

甘氏等人(2013)使用硝酸鐵及鐵錳污泥製作六價鐵，實廠鐵錳污泥烘乾後以硝酸溶解，回收鐵(含有少量錳成份)，配成數種不同濃度配比(3:6、3:5、3:4、3:3、3:2、3:1)的硝酸鐵與錳化合物製作六價鐵，比較各配比效果，結果發現，適量的錳化合物能提升效率，其中以配比 (3:6)效率最佳【甘氏，2013】。

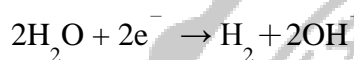
2.1.8 電化學合成法

Lee 等人(2004)和 Tiwari 等人(2011)提到，陽極為鐵合金，電解液為高濃度之氫氧化鈉或氫氧化鉀，直流電為電源，基本反應式如下：

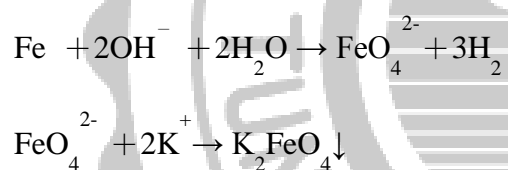
陽極：



陰極：



總反應為：



他們發現電流密度、陽極成分種類及電解液等條件，均影響六價鐵生成【Lee et al., 2004; Tiwari et al., 2011】。Lee 等人(2004)認為電解法的特性可用於大量生產六價鐵【Lee et al., 2004】。

Bouzek 等人(1993)以電解法製作六價鐵，最終產率為 40%【Bouzek et al., 1993】。Bouzek 等人(1999)改以含碳量較高的合金材料為陽極，電流效率提升 70%，反之，如果使用含碳量較少的合金材料，電流效率則會降至原來的 12%【Bouzek et al., 1999】。此外，Bouzek 等人(2000)發現電解液為 14M 氫氧化鈉時，合成效果最佳【Bouzek et al., 2000】。

2.1.9 臭氧合成法

Perfiliev 等人(2007) 假設在鹼性條件下， O_3/O_2 pair 之還原電位比 $FeO_4^{2-}/Fe(OH)_3$ pair 大，認為三價鐵能氧化成六價鐵【Perfiliev et al., 2007】。實驗使用硝酸鐵，與 10M 氫氧化鉀溶液混合攪拌加熱 2 小時，過程中生成氫氧化鐵，隨後過濾留下溶液，溶液中 Fe(III)的濃度為 $10^{-4}M$ ，再透過流量(5-10 L/h)不斷通入臭氧氣體($10^{-3}M$)反應，經過 30 分鐘後三價鐵開始氧化生成六價鐵，但此法合成效率不高【Perfiliev et al., 2007】。

2.1.10 六價鐵的純化

Delaude 和 Laszlo(1996)認為甲醇可用來溶解氫氧化物、硝酸鹽、氯化物等雜質，建議少使用甲苯，因其為致癌物，易對人體造成危害【Delaude and Laszlo, 1996】。Delaude 和 Laszlo(1996)也提到利用有機溶劑洗去水分是十分重要的，因水分易使六價鐵還原成三價鐵【Delaude and Laszlo, 1996】。

Wang 等人(2010)使用正己烷(15ml)、乙醇(15ml)、乙醚(15ml)三種有機溶劑依序清洗六價鐵產品，正己烷、乙醇去除氫氧化鉀，乙醚去除水分，並於常溫下真空乾燥【Wang et al., 2010】。

2.2 六價鐵之定量與定性測定方法

2.2.1 XRD 分析

Li 等人(2005)以自製的高鐵酸鉀進行 XRD 分析鑑定，XRD 譜面中高鐵酸鉀的最強峰散射角位於 30.1° (2 theta)，此角度下高純度高鐵酸鉀 99% 的 XRD 繞射峰譜比低純度(90%、75%)具有訊號更強的波峰【Li et al., 2005】。

2.2.2 鉻滴定法

Licht 等人(2001)提到 UV/Vis (光譜儀分析)及鉻滴定法(體積滴定分析)為常用的六價鐵測定方法，而 UV/Vis(光譜儀分析法)準確度高，更能準確分析六價鐵之濃度【Licht et al., 2001】。

Licht 等人(2001)提到 Schreyer 等人(1950)解釋鉻滴定法是利用六價鐵將 Cr(III)氧化成鉻酸根離子(CrO_4^{2-})，以加入磷酸和硫酸使溶液呈酸性，二苯胺磺酸鈉作為指示劑，以硫酸亞鐵銨溶液滴定鉻酸根離子，當溶液顏色由紫色轉變為綠色時，即達滴定終點【Schreyer et al., 1950；Licht et al., 2001】。

2.2.3 光譜儀分析法 (UV/Vis)

Licht 等人(2001)以 UV/Vis 測定六價鐵離子之濃度，紫色的六價鐵水溶液在波長 505nm 處會有最大吸光值，此波長下六價鐵離子莫耳吸收係數 (ϵ) 為 $1070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，其濃度可由公式計算得知【Licht et al., 2001】。

六價鐵離子之濃度計算公式如下【Licht et al., 2001】：

$$\epsilon = A/bc$$

$\epsilon = 1070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (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)

便可推導出六價鐵純度的計算公式如下【Licht et al., 2001】：

$$\text{K}_2\text{FeO}_4 (\%) = \frac{A}{1070} \times 0.1 \times \frac{198.04}{\text{sample weight}} \times 100 \%$$

2.3 電弧爐集塵灰

2.3.1 集塵灰基本分析

電弧爐集塵灰以 105 ± 5 °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，以離子層析儀(IC) 分析 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量。以公告方法矽定量 (CNS11393 石灰石化學分析法) 分析二氧化矽(SiO_2) 之含量，分析結果如表 1【歐氏，2014】。



表1. 集塵灰之基本化學組成【歐氏，2014】

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

^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：樣品微波消化後，將消化液以IC進行金屬濃度測量 (n=2)。

^c：以矽定量 (CNS11393石灰石化學分析法) 之方法測得 (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

2.3.2 濕式冶金

2.3.2.1 水洗

在進行酸萃取前，可預先透過水洗方式將集塵灰中含有的大部分 1A 族金屬萃出【Delalio et al., 1999】。本研究以去離子水洗去集塵灰成分表 1【歐氏，2014】中之 1A 族金屬雜質。圖 2【劉氏，2016】為集塵灰與去離子水在不同液固比(L/S)下水洗對於鈉溶出率之結果，結果顯示水量多寡對於鈉溶出率沒有明顯差異，去除率約在 95% 左右，故本實驗使用集塵灰與去離子水配比为 1:1 (g / ml) 做為集塵灰水洗條件。

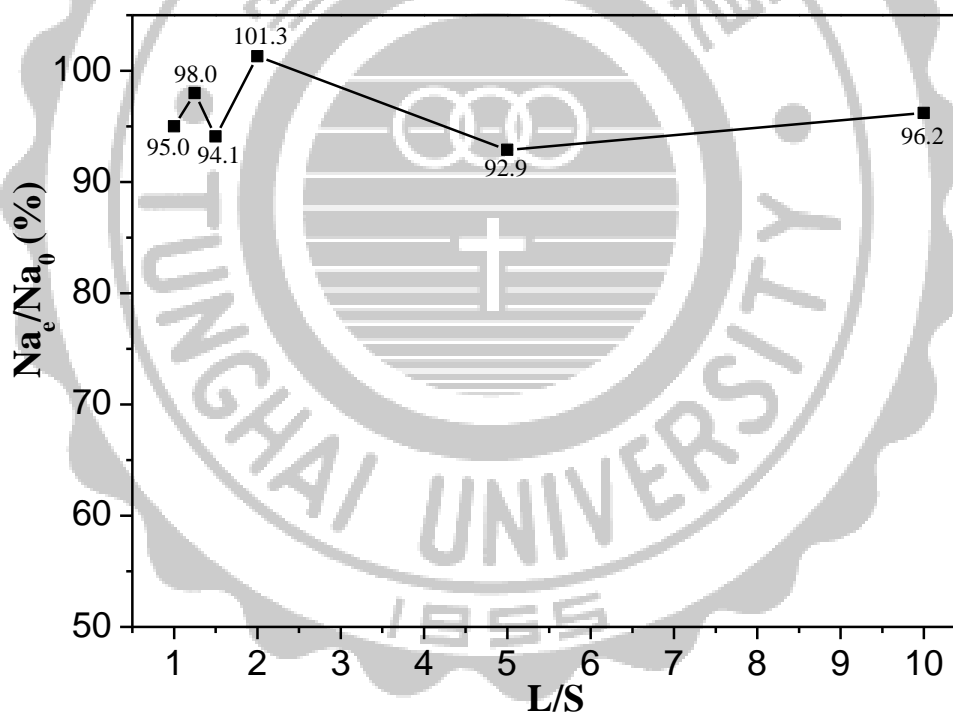


圖 2. 以水洗法去除集塵灰所含鈉成份之效果【劉氏，2016】

Na_e=鈉溶出量

Na₀=鈉總量

Na_e/Na₀*100(%)=鈉溶出率

2.3.2.2 酸洗

先前研究中【劉氏，2016】以硫酸作為酸洗溶劑，常壓下以不同濃度，及不同液固比(L/S)進行實驗比較，其結果由圖 3 與圖 4【劉氏，2016】顯示 4M 硫酸在液固比為 3.75 時對於鐵及鋅具有最佳的溶出效果。固液分離後，將酸洗溶液加入鹼液，便可生成氫氧化鐵沉澱，調至適當 pH 值(pH= 4)後，過濾將沉澱物留下，經 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘乾 24 小時後均勻破碎，作為合成高鐵酸鉀時所使用之鐵源。

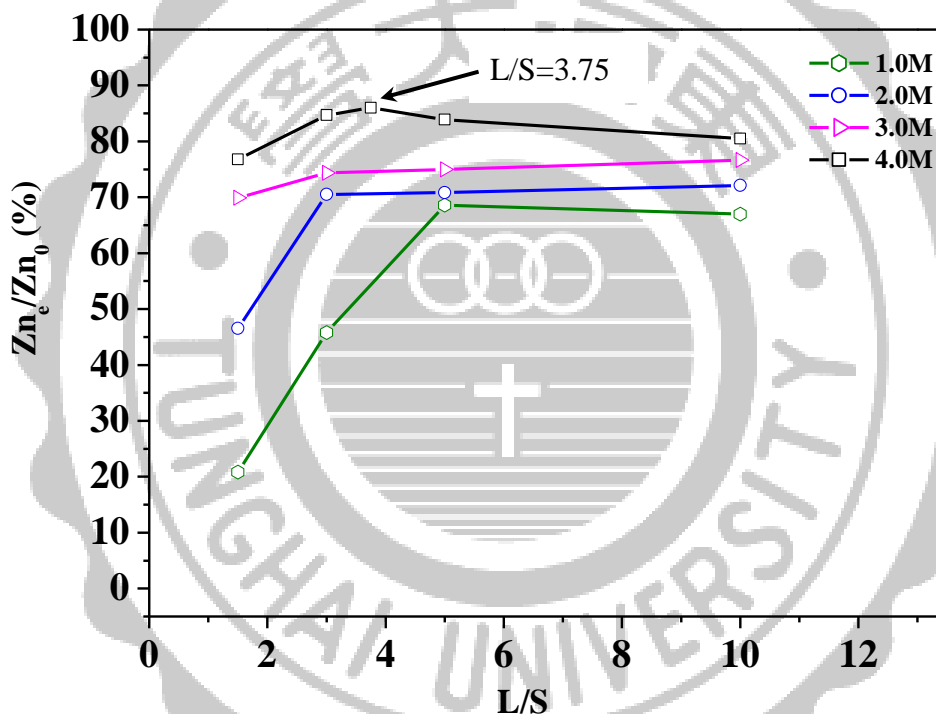


圖 3. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鋅溶出率【劉氏，2016】

Zn_e =鋅溶出量

Zn_0 =鋅總量

$Zn_e/Zn_0 * 100(\%)$ =鋅溶出率

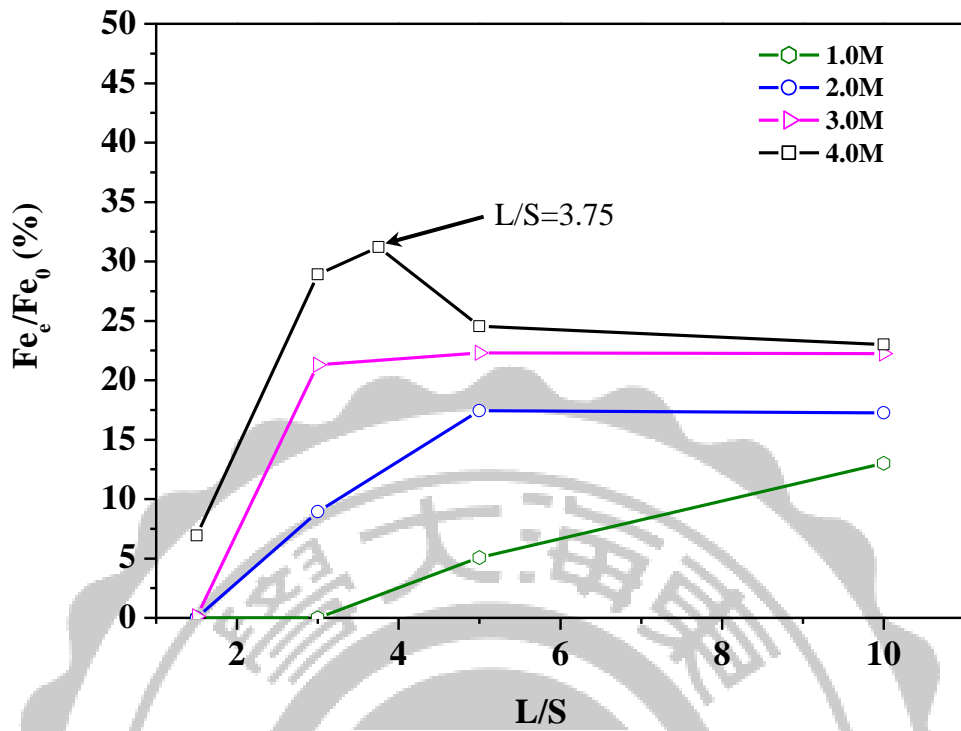


圖 4. 利用硫酸在不同液固比與不同濃度下之鐵溶出率【劉氏，2016】

Fe_e =鐵溶出量

Fe_0 =鐵總量

$Fe_e/Fe_0*100(\%)$ =鐵溶出率

第三章 研究設備與方法

3.1 實驗材料與設備

3.1.1 原料

本研究之集塵灰取自某煉鋼廠集塵設備，採集完成後，以 105°C 乾燥並經研磨過篩 50 mesh (0.297 mm)後，置於 PE 瓶備用。

3.1.2 藥品

硝酸 HNO_3 ，65 %，G.R.級，Merck，Germany。

氫氟酸 HF ，48 %，G.R.級，Merck，Germany。

鹽酸 HCl ，37 %，G.R.級，Merck，Germany。

過氧化氫 H_2O_2 ，30 %，G.R.級，Merck，Germany。

硫酸 H_2SO_4 ，試藥級，Merck，Germany。

氫氧化鉀 KOH ，85 %，試藥級，Sigma-Aldrich，USA。

氫氧化鈉 NaOH ，> 98 %，試藥級，Sigma-Aldrich，USA。

甲醇 CH_3OH ，> 98 %，試藥級，Merck，Germany。

乙醚 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ，99.5 %，試藥級，Merck，Germany。

高鐵酸鉀標準品 K_2FeO_4 ， $\geq 90\%$ ，Sigma-Aldrich，USA。

亞甲基藍 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ，試藥級，Merck，Germany。

酚甲烷 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ，試藥級，Sigma-Aldrich，USA。

3.2 分析儀器

1. Field Emission Scanning Electron Microscope, (FE-SEM) : JSM-7000F, JEOL, Japan ◦
2. X-ray Powder Diffractometer, (XRD) : RIGAKU Geigerflex, Japan ◦
3. High Resolution Gas Chromatograph Mass Spectrometer, (HRGC/MS) :
AccuTOF GCX, JEOL, Japan ◦
4. High Resolution Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometer,
(HPLC/MS) : Impact HD, EVOQ, Bruker, USA ◦
5. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, (ICP-AES) :
Optima 3000DV , Perkin Elmer , USA ◦
6. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, (ICP-OES) : 725,
Agilent, USA ◦
7. Ultraviolet/Visible Spectrophotometer, (UV/Vis Spectrophotometer) : UV-2450
Shimadzu Corporation, Japan ◦
8. Centrifuge : KN-70, Table-Top RS-4 Swing Rotor, max.speed 5,000rpm,
KUBOTA, Tokyo, Japan ◦
9. Microwave Oven : MWS-4, Berghof Laborprodukte GmbH, Germany ◦
10. Hot Air Rapid Drying Oven : CON-545, max. temperature $220 \pm 5^{\circ}\text{C}$, Young
Chenn, Taiwan ◦

12. Balance：可精秤至 10^{-4} 克, LIBROR AEX-200B, SHIMADZU Corp. , Japan。
13. pH meter：pH/mV/temp.meter SP-701, SUNTEX, Taipei, Taiwan。
14. Vacuum Oven：PANCHUM VO-2000, Taiwan。
15. (1) 定性濾紙 Grade NO.41, 90 mm ψ , Whatman Co. , England。
(2) 玻璃纖維濾紙 Grade GF/A, 70 mm ψ , Whatman Co. , England。
(3) 玻璃纖維濾紙 Grade GF/F, 70 mm ψ , Whatman Co. , England。
(4) 玻璃纖維濾紙 Grade GF/F, 47 mm ψ , Whatman Co. , England。

3.3 實驗方法與流程

3.3.1 鐵源製作步驟如下：

1. 集塵灰置於烘箱烘乾($105 \pm 5^{\circ}\text{C}$)，均勻破碎並過篩(50 mesh)。
2. 過篩後之集塵灰以液固比 1(ml/g)進行水萃，加入去離子水水洗攪拌後
3. 抽氣過濾，留下水洗灰。
4. 水洗灰至於烘箱烘乾($105 \pm 5^{\circ}\text{C}$)。
5. 定量已知濃度(4M)硫酸以液固比 3.75(ml/g)加入烘乾後水洗灰，混合加熱至 80°C 持溫 15 分鐘酸萃。
6. 酸萃結束後放涼，抽氣過濾，留下酸萃溶液。
7. 測量酸萃溶液 pH 值，滴入已知濃度(4M)鹼液(KOH)攪拌反應沉澱，調整酸萃溶液 pH 值至 4。
8. 待達到 pH=4 後抽氣過濾，留下紅色沉澱物。
9. 紅色沉澱物置於烘箱烘乾($105 \pm 5^{\circ}\text{C}$)
10. 紅色沉澱物烘乾磨碎後即為鐵源。

3.3.2 高鐵酸鉀的合成步驟如下:

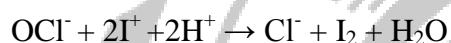
1. 定量已知濃度氫氧化鈉溶液 100ml 緩慢加入次氯酸鈣顆粒 30g 攪拌反應,抽氣過濾,留下次氯酸鈉溶液。
2. 溶液加入鐵源攪拌反應
3. 抽氣過濾,留下紫黑色溶液
4. 紫黑色溶液加入定量飽和氫氧化鉀溶液 100ml 冰浴攪拌。
5. 抽氣過濾,留下黑色沉澱物。
6. 黑色沉澱物以已知濃度氫氧化鉀 50ml 沖洗抽濾,留下紫黑色溶液。
7. 紫黑色溶液加入定量飽和氫氧化鉀溶液 100ml 冰浴靜置。
8. 抽氣過濾,留下黑色 K_2FeO_4 固體產品。
9. K_2FeO_4 固體產品以有機溶劑沖洗純化。
10. K_2FeO_4 固體產品置入真空乾燥箱保存。



3.4 實驗分析方法

3.4.1 間接碘量法 (Iodometry)

用以測定較強之氧化劑(Cl_2 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 H_2O_2 、漂白粉等)，KI(必須過量，100ml去離子水加入3.33g KI粉末)做為還原劑，過程會加入2M鹽酸，當加入待測氧化劑將I氧化成 I_2 ，澱粉做為指示劑使溶液呈藍色，再以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液滴定 I_2 ，達滴定終點時 I_2 用盡，溶液由藍色變為無色。首先將10ml未知濃度次氯酸溶液加入去離子水定量到100ml，取其中1ml加入100ml過量的KI溶液反應(預設未知次氯酸鈉溶液樣品為飽和濃度計算)，反應過程中加入5ml的2M鹽酸，最後加入澱粉使溶液呈現藍色，實驗的反應式為：



最後調配0.05M的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 為滴定液，滴定反應式為：



待溶液顏色由藍色轉為無色時達滴定終點，實驗計算如下：

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{moles}) \times (1\text{mol I}_2/2\text{mol S}_2\text{O}_3^{2-}) = \text{OCl}^-(\text{moles})$$

次氯酸鈉含量(mass %)=稀釋倍數(10) x 上式中 $\text{OCl}^-(\text{moles})$ x NaOCl 莫爾克數/次氯酸鈉溶液比重

3.4.2 紫外-可見光光譜法 (UV-Vis Spectroscopy)

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。

配置亞甲基藍檢量線，掃描檢量線各濃度在波長 664nm 下的吸光值，吸光值建立檢量線且 $R^2 \geq 0.995$ 。

配置濃度為 200 mg/L 亞甲基藍水溶液，計算 Fe/C 莫耳比例(2:1，參考劉氏(2016))，將高鐵酸鉀從真空保存箱內取出秤重，置入亞甲基藍水溶液中進行降解測試，待固定反應時間後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，檢測澄清液在 664nm 的吸光值得到降解後甲基藍溶液濃度。

3.4.3 場發射掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀 (FE-SEM/EDS) 定性分析

樣品製備的方法是將高鐵酸鉀粉末塗佈在基台上，在接近真空之條件下進行鍍鉑處理，以增加樣品之導電性，再進行 SEM 的觀察，同時可利用 EDS 對高鐵酸鉀粉末做微區元素定性及半定量分析。操作條件如下：

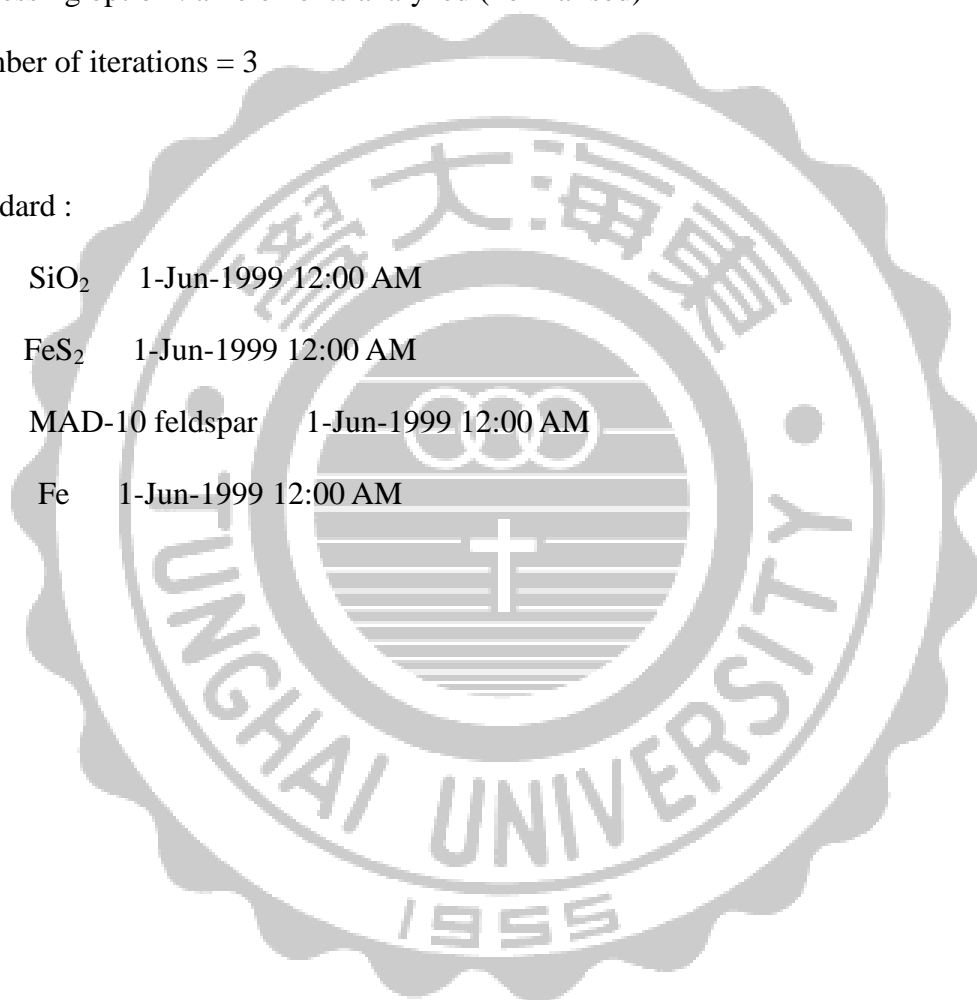
Peak possibly omitted : 9.451 keV

Processing option : all elements analyzed (normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O	SiO ₂	1-Jun-1999 12:00 AM
S	FeS ₂	1-Jun-1999 12:00 AM
K	MAD-10 feldspar	1-Jun-1999 12:00 AM
Fe	Fe	1-Jun-1999 12:00 AM



3.4.4 X 光粉末繞射(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 Å 與 1.5444 Å。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 Å，掃描角度(2θ)為 20~80°，掃描速率為 3°/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。

3.4.5 原料及樣品微波消化

為進行樣品中元素之全量消化，本實驗根據環檢所公告方法(NIEA M319.10C)，藉由濃硝酸、氫氟酸及濃鹽酸等消化液之使用，再配合微波輔助消化；微波輔助酸消化後之樣品，待完全冷卻至室溫，再經過濾移除樣品消化液中未溶解之固體成分，過濾後之樣品即利用 ICP-AES 及 ICP-OES 進行分析。

3.4.6 感應耦合電漿原子發射光譜法 (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：

1. coolant、pump、nebulizer、power 分別為 18 L/min、1.2 mL/min、50 psi、1.1 kw。
2. 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。
3. 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。
4. 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。

3.4.7 亞甲基藍氧化測試

配置濃度為 200 mg/L 亞甲基藍水溶液，計算 Fe/C 莫耳比例後(參考劉氏(2016))，將高鐵酸鉀從真空保存箱內取出秤重，置入亞甲基藍水溶液中進行降解測試，待固定反應時間後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，將澄清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，送樣至貴儀中心進行 GC-MS 與 LC-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 (30 m) (I.D. : 0.25 mm, film : 0.25 μ m).

Carrier gas : He, flow rate : 1 ml/min, splitless.

Sample volume : 0.5 μ l, inlet temperature : 300 $^{\circ}$ C.

MS transfer temperature : 250 $^{\circ}$ C.

Temperature program : initial temperature 50 $^{\circ}$ C, rate 10 $^{\circ}$ C/min, final temperature 300 $^{\circ}$ C holding for 10 min)

Solvent delay : 2.5 min. Mass range : 35–550 $^{\circ}$ C.

GC-MS 參數設定條件如下:

Column: ODS-SP (250x4.6 mm, 5 μ m).

Gradient:

Time	Buffer A (H ₂ O+0.1%FA)	Buffer B (ACN+0.1%FA)
0	80	20
5	80	20
30	20	80
35	20	80
36	80	20
45	80	20

Flow rate: 1 ml/min. ACN: acetonitrile. FA: formic acid.

3.4.8 雙酚 A 氧化測試

配置已知濃度之雙酚 A 水溶液，計算 Fe/C 莫耳比例後(參考劉氏(2016))，將高鐵酸鉀從真空保存箱內取出秤重，置入雙酚 A 水溶液中進行降解雙酚 A 測試，待固定時間後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，將澄清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，送至貴儀中心進行 GC-MS 中間產物與降解濃度量測及資料庫比對。

其 GC-MS 參數設定條件如下:

Column : Rxi-5MS (30 m)(I.D. : 0.25 mm, film : 0.25 μ m).

Carrier gas : He, flow rate : 1 ml/min, splitless.

Sample volumn : 0.5 μ l, 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

第四章 結果與討論

4.1 鐵源成分分析與鹼液萃取比較

本文使用於合成高鐵酸鉀之鐵源為電弧爐集塵灰經酸洗過濾後留下之酸洗溶液，以鹼液調整 pH 值使鐵元素沉澱分離，在 pH=4 時鋅也會開始產生沉澱使鐵源中會含有鋅雜質，但在後續合成高鐵酸鉀程序中由於反應槽呈鹼性會使鋅雜質溶解並分離隨氫氧化鉀廢液一同排除。在先前的研究中是以試藥級氫氧化鈉溶液當作鹼液調配 pH 值，本文改以製備高鐵酸鉀時所產生之氫氧化鉀廢液作為調配 pH 值之鹼液，氫氧化鉀廢液的分析結果如表 2，分析結果發現廢液中除了鉀元素以外僅含有其他稀少雜質成分，應可取代原本使用的氫氧化鈉溶液。鐵源的元素分析結果如表 2 所示。結果發現回收氫氧化鉀廢液製作出的鐵源鐵含量為 27.1%；原來使用氫氧化鈉溶液製作出的鐵含量為 22.46%，推測是由於製備高鐵酸鉀的廢液中殘留的鐵元素在調配 pH 值時一同沉澱出來，兩種鹼液製作出的鐵源均可用於製備高鐵酸鉀且純度產率皆無明顯差異，因此將廢液回收使用於製作鐵源是可行之方法。

表2. 試藥級氫氧化鈉鐵源與使用氫氧化鉀廢液所衍生之鐵源成份

元素	Fe	Zn	Na	K
使用 NaOH 所製 造之鐵源(%)	22.46 ^a	7 ^b	11.2 ^c	< 4.9 ^d
KOH 廢液循環使 用所衍生之鐵源 (%)	27.1 ^a	5.6 ^b	< 0.53 ^c	9.6 ^d
KOH 廢液(g/L)	0.025 ^e	1.7 ^f	300 ^g	1100 ^h

^a: MDL: Fe 0.73 %

^b: MDL: Zn 0.15 %

^c: MDL: Na 0.53 %

^d: MDL: K 4.9 %

^e: MDL: Fe 0.015 g/L

^f: MDL: Zn 0.003 g/L

^g: MDL: Na 0.011 g/L

^h: MDL: K 0.1 g/L

4.2 次氯酸鈉比較

本文以工業級次氯酸鈣調製次氯酸鈉溶液，與工業級、試藥級之次氯酸鈉溶液比較。以飽和氫氧化鈉溶液及去離子水混合冰浴下，加入工業級次氯酸鈣固體顆粒攪拌，待一段時間後，過濾留下次氯酸鈉黃色溶液。表 3 為各種次氯酸鈉溶液中含有有效 OCl^- 濃度。就成本而言，以每次製備等量(1g)高鐵酸鉀所需的次氯酸溶液用量計算，自行調配次氯酸鈉所需的花費雖高於工業級 NaOCl ，但是品質穩定，而且有效 OCl^- 濃度較高。

表3. 各種次氯酸鈉有效次氯酸根濃度及成本比較

NaOCl 等級	有效 OCl^- 濃度 ^a (wt. %)	次氯酸鈉成本 (新台幣/100 ml)
工業級 NaOCl (6~14%)	6.8%	14 元
試藥級 NaOCl (6~14%)	12.4%	260 元
自行調配 NaOCl ^b	-	78 元

^a: 間接碘量法

4.3 高鐵酸鉀之鑑定

4.3.1 高鐵酸鉀之 XRD

圖 5 為本研究製作的高鐵酸鉀之 XRD 繞射圖譜，其特徵峰與資料庫高鐵酸鉀標準圖譜 JCPDS (25-0652) 比對完全吻合，參考過去研究文獻中的高鐵酸鉀 XRD 圖譜，推測本實驗 XRD 圖譜中幾處微弱的波峰，應為氫氧化鐵 JCPDS (29-713) 及氧化鉀 JCPDS (23-493)，雜質可能為原產物中所含有或為存放及送測過程中高鐵酸鉀還原生成【Li et al., 2005; 王氏, 2014; 劉氏, 2016】。

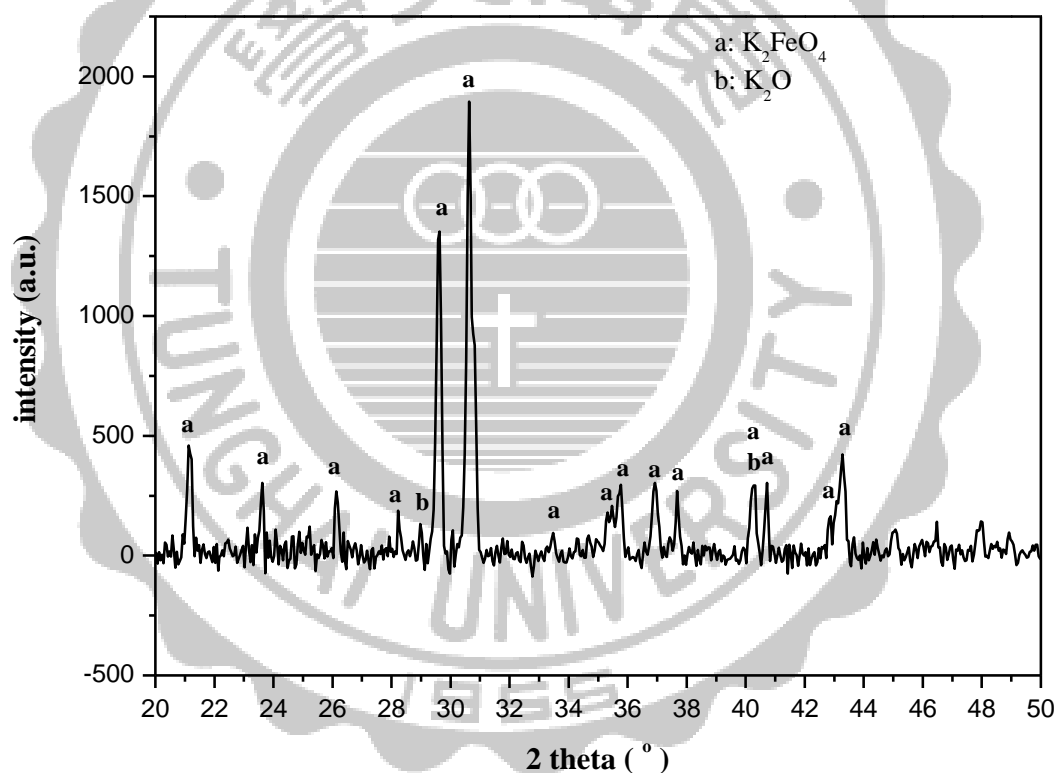
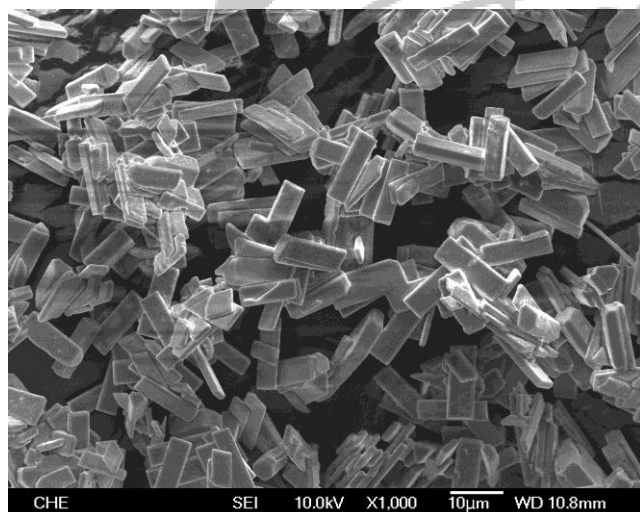


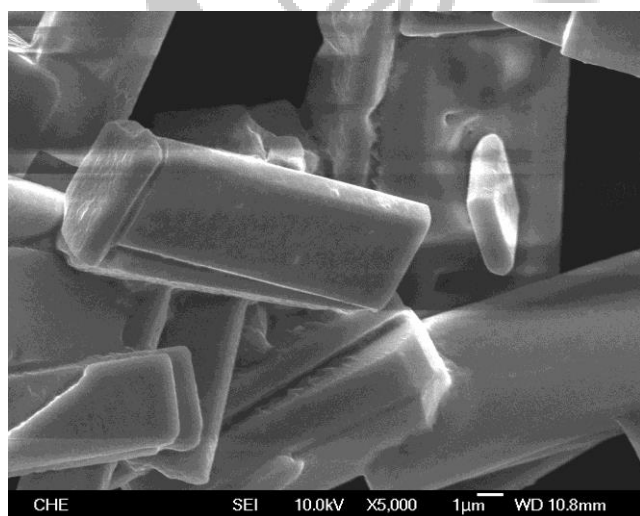
圖 5. 高鐵酸鉀晶相物種分析

4.3.2 高鐵酸鉀之 SEM - EDS

圖 6 為本研究所合成的高鐵酸鉀的 SEM 圖，放大倍率為 1000 倍與 5000 倍。從(a)(b)顯示其晶體大小尺寸長約 15 μm 、寬約 5 μm 、高約 1 μm ，與先前研究【劉氏，2016】比較，顆粒較大且結晶較完整。圖 6(c)為其 EDS 分析，結果顯示高铁酸鉀結晶中除了化合物中含有之鉀、鐵、氧以外還偵測到些微硫元素，推測其可能為其他雜質，未來如需提高產品純度，需要再進一步分析，以便建立純化程序。



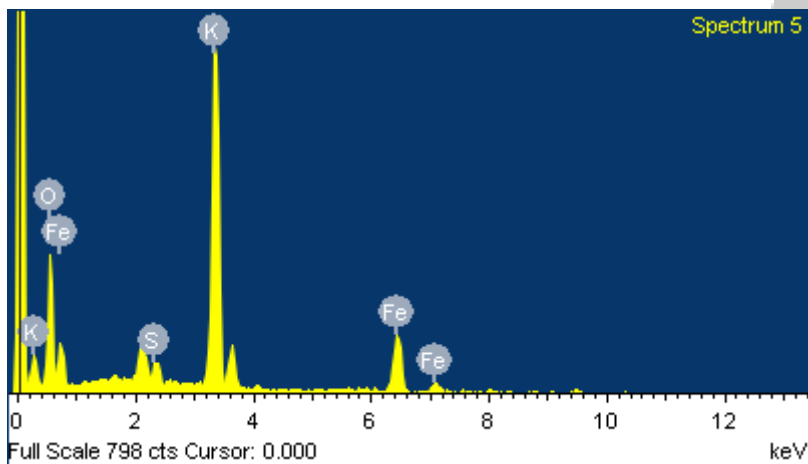
(a)



(b)

Spectrum processing : ,,
 Peak possibly omitted : 9.451 keV ,,
 ,,
 Processing option : All elements analyzed (Normalised) ,,
 Number of iterations = 3 ,,
 ,,
 Standard : ,,
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM ,,
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM ,,
 K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM ,,
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM ,,
 ,,

Element ,,	Weight% ,,	Atomic% ,,	,,
OK ,,	34.89 ,,	59.54 ,,	,,
SK ,,	1.64 ,,	1.40 ,,	,,
KK ,,	38.38 ,,	26.80 ,,	,,
FeK ,,	25.09 ,,	12.26 ,,	,,
,,	,,	,,	,,
Totals ,,	100.00 ,,	,,	,,



(c)

圖 6. 高鐵酸鉀 (a)放大 1000 倍之形貌圖(b)放大 5000 倍之形貌圖(c)EDS 分析

4.4 亞甲基藍降解效果測試

4.4.1 亞甲基藍全除色實驗

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 7 為本研究利用集塵灰合成之高鐵酸鉀，降解亞甲基藍之結果。

圖 7 顯示當 C:Fe 莫爾比為 2:1 時，亞甲基藍短時間內可被迅速地脫色，且其脫色的效率接近 100%。

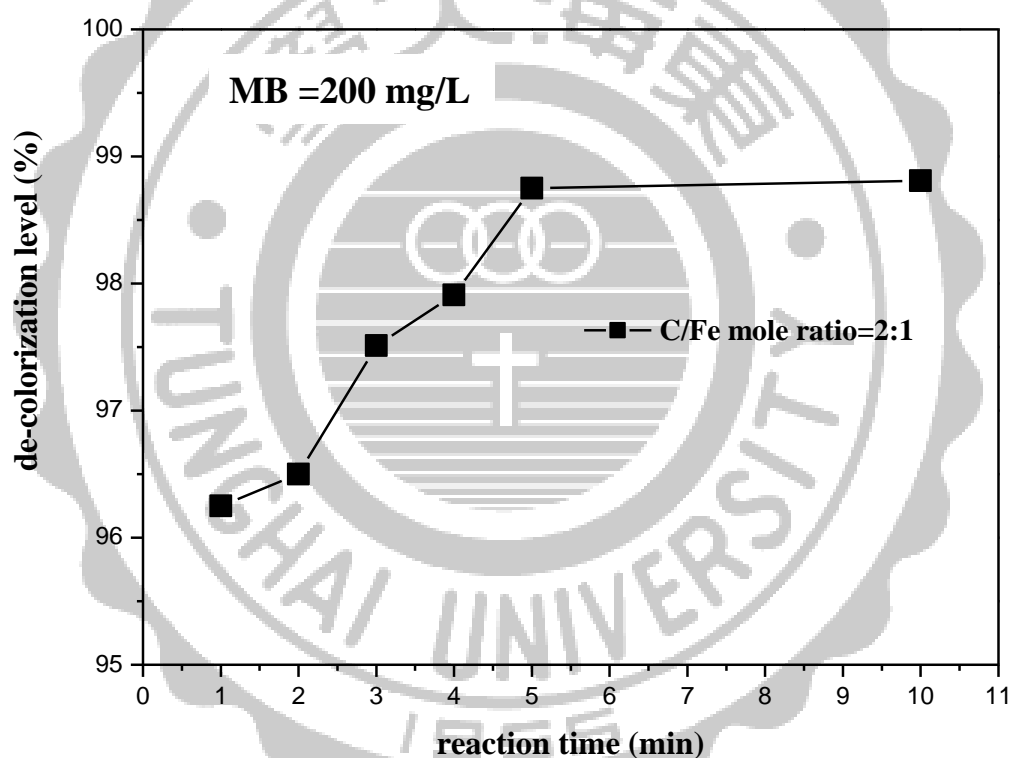


圖 7. 六價鐵對亞甲基藍之除色效率(C : Fe mole ratio = 2:1 ; [MB] = 200 mg/L;

MB 量測: UV/Vis)

4.4.2 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜

圖 8. (a) 為亞甲基藍溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖與圖 8. (b) 二氯甲烷萃取劑氣相層析圖，亞甲基藍不屬於揮發性物質，經比較後顯示亞甲基藍溶液波峰圖與二氯甲烷萃取劑並未偵測到任何物質訊號。



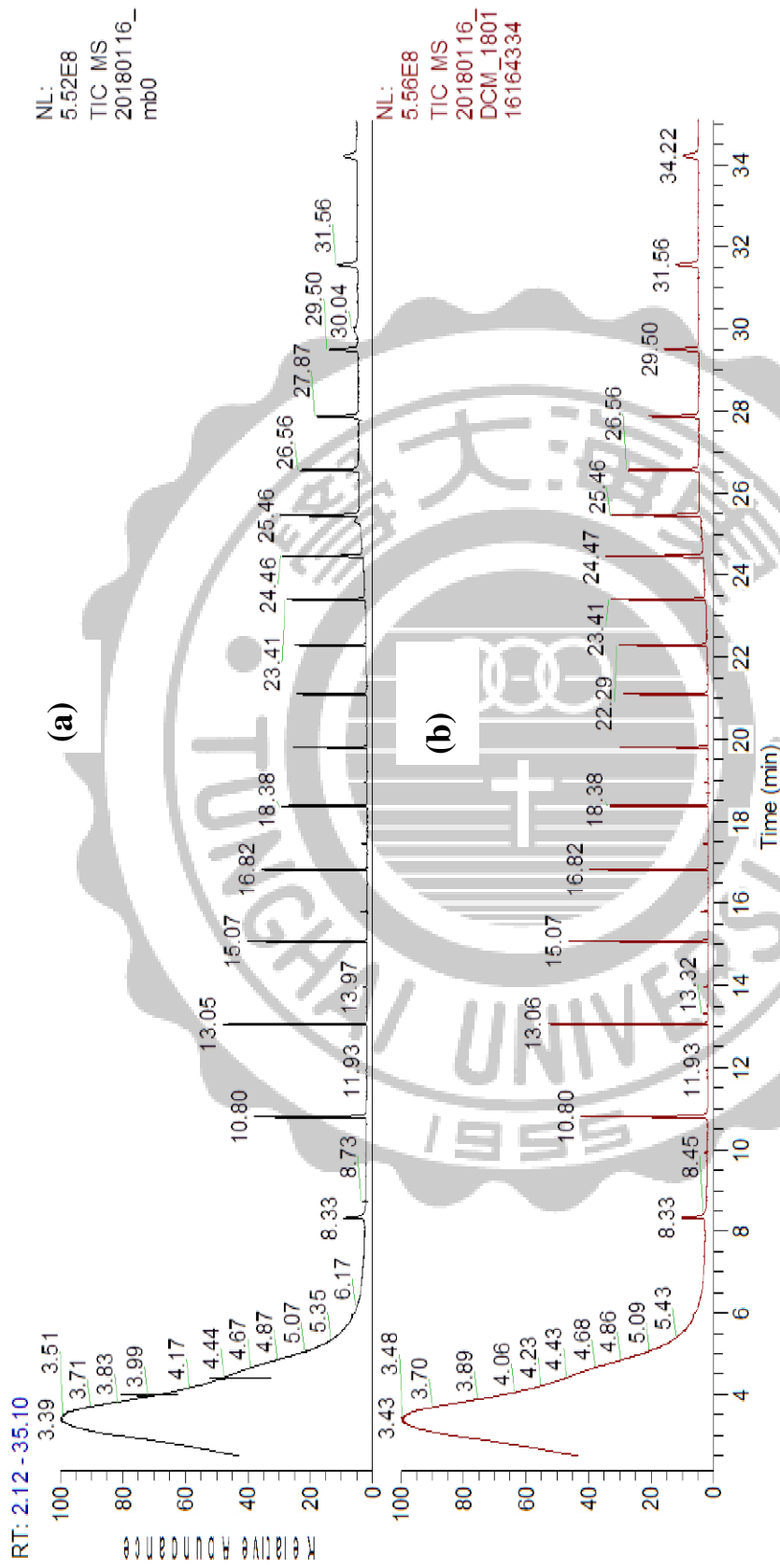


圖 8. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜，(a) 亞甲基藍溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜與 (b) 二氯甲烷萃取劑氣相層析圖譜

4.4.3 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜

圖 9. (a) 為亞甲基藍經 10 分鐘降解後溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖與圖 9. (b) 二氯甲烷萃取劑氣相層析圖，結果發現經 10 分鐘降解後溶液萃取也未偵測到任何物質訊號。



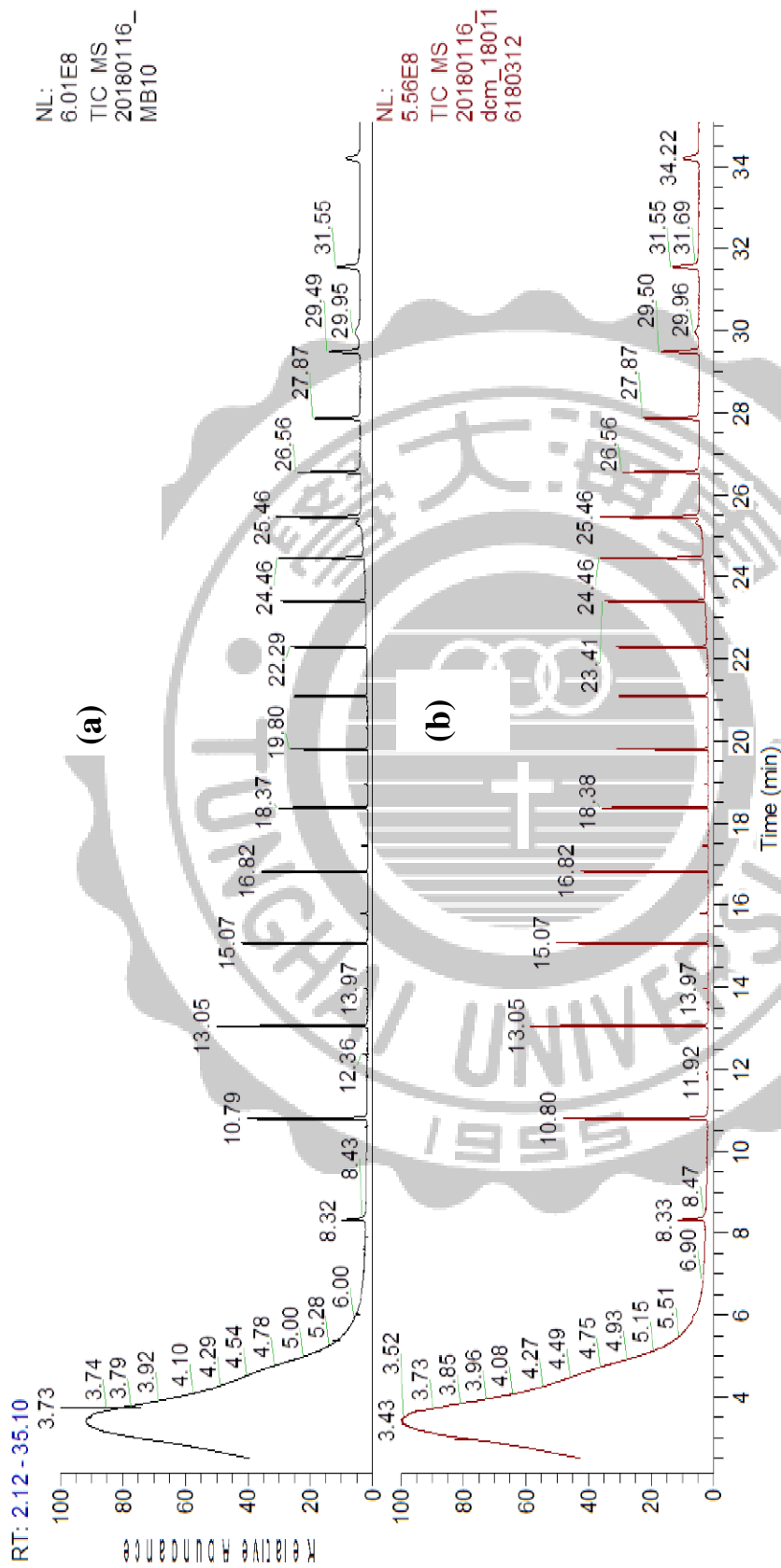


圖 9. (a) 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜

(b) 二氯甲烷萃取劑氣相層析圖譜

4.4.4 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之 LC-MS 圖譜

圖 10.為亞甲基藍溶液液相層析圖譜，在停留時間 17.9 min 處出現一波峰，
下圖 11.為停留時間 17.9 min 之質譜圖，經鑑定比對此物質為亞甲基藍。



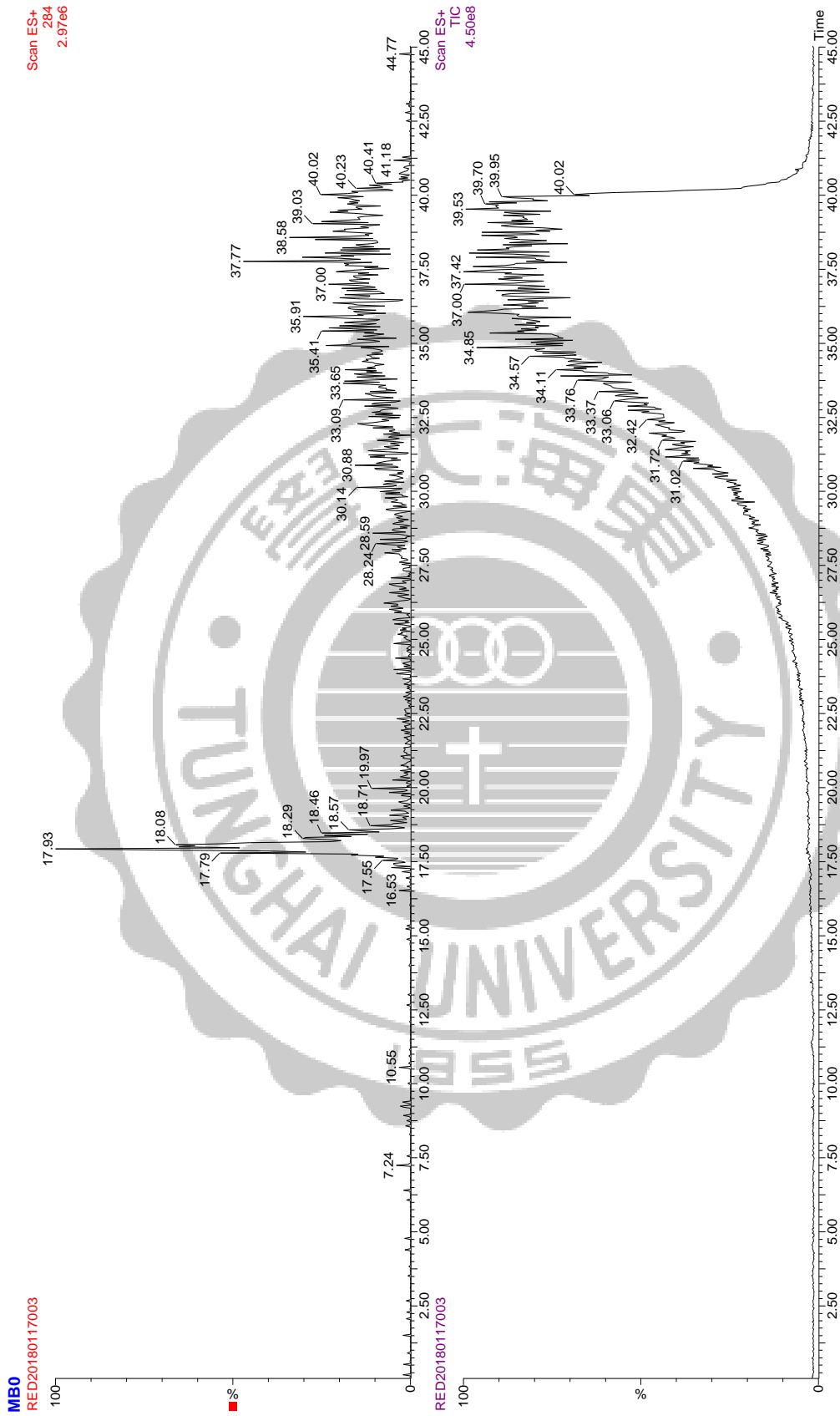


圖 10. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜

Scan ES+
4.87e4

MB0
RED20180117003_510 (17.985) Cn (Cen, 3, 80.00, Ht); Sm (Mn, 2x0.75); Sb (3, 50.00); Cm (491:540-399:459)

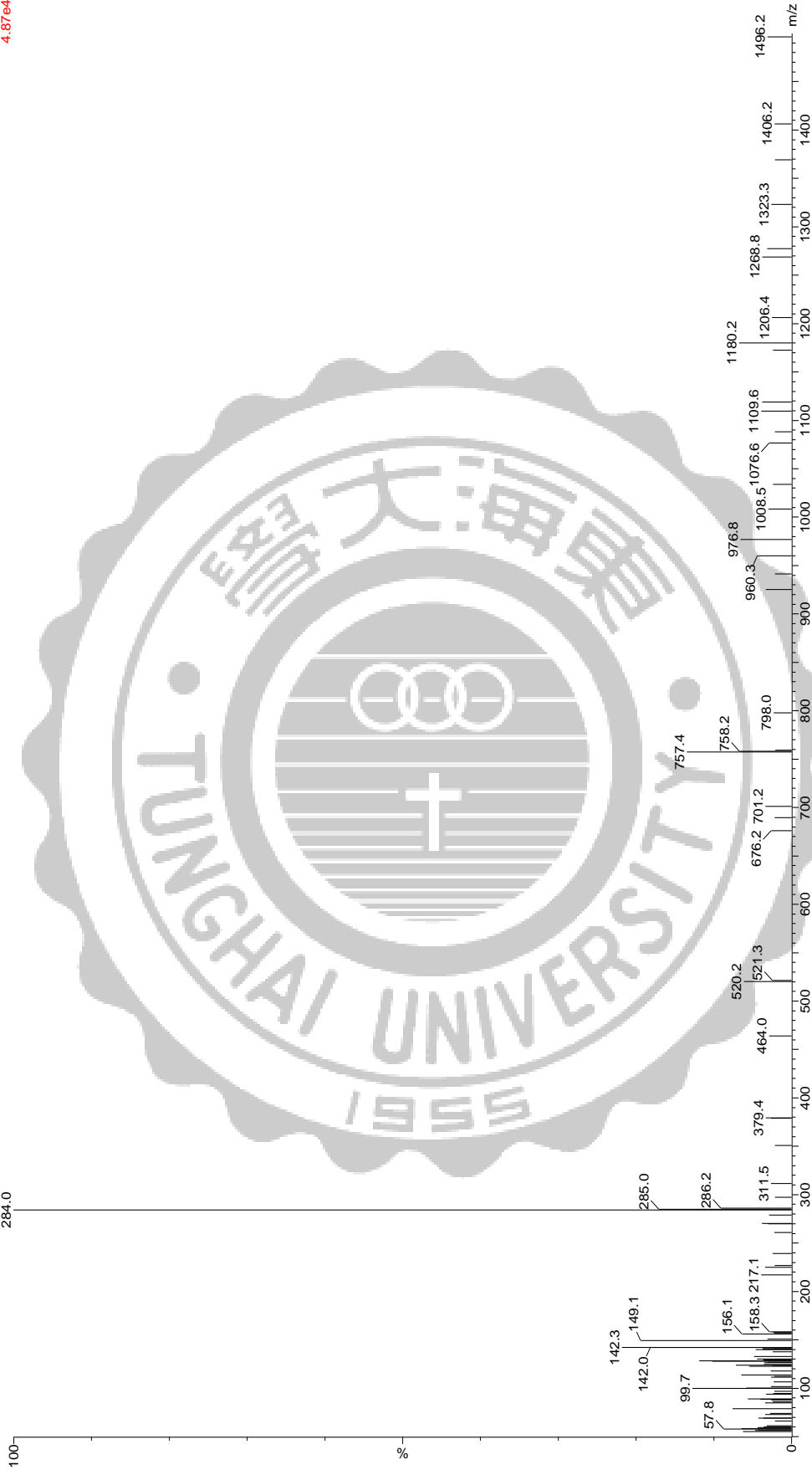


圖 11. 停留時間 17.9 min 處之質譜圖

4.4.5 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之 LC-MS 圖譜

圖 12. 為亞甲基藍溶液經 10 分鐘降解後之液相層析圖譜，在停留時間 11.5 min、16.212 min、17.689 min 處皆有偵測到波峰訊號，圖 13.為三個停留時間之質譜圖，可推測停留時間 17.689 min 處為亞甲基藍，而其餘兩者依據其質譜圖推測為降解中間產物分別是停留時間 11.5 min 的 $C_{14}H_{13}N_2SO$ 及停留時間 16.212 min 的 $C_{15}H_{16}N_3S$ 。



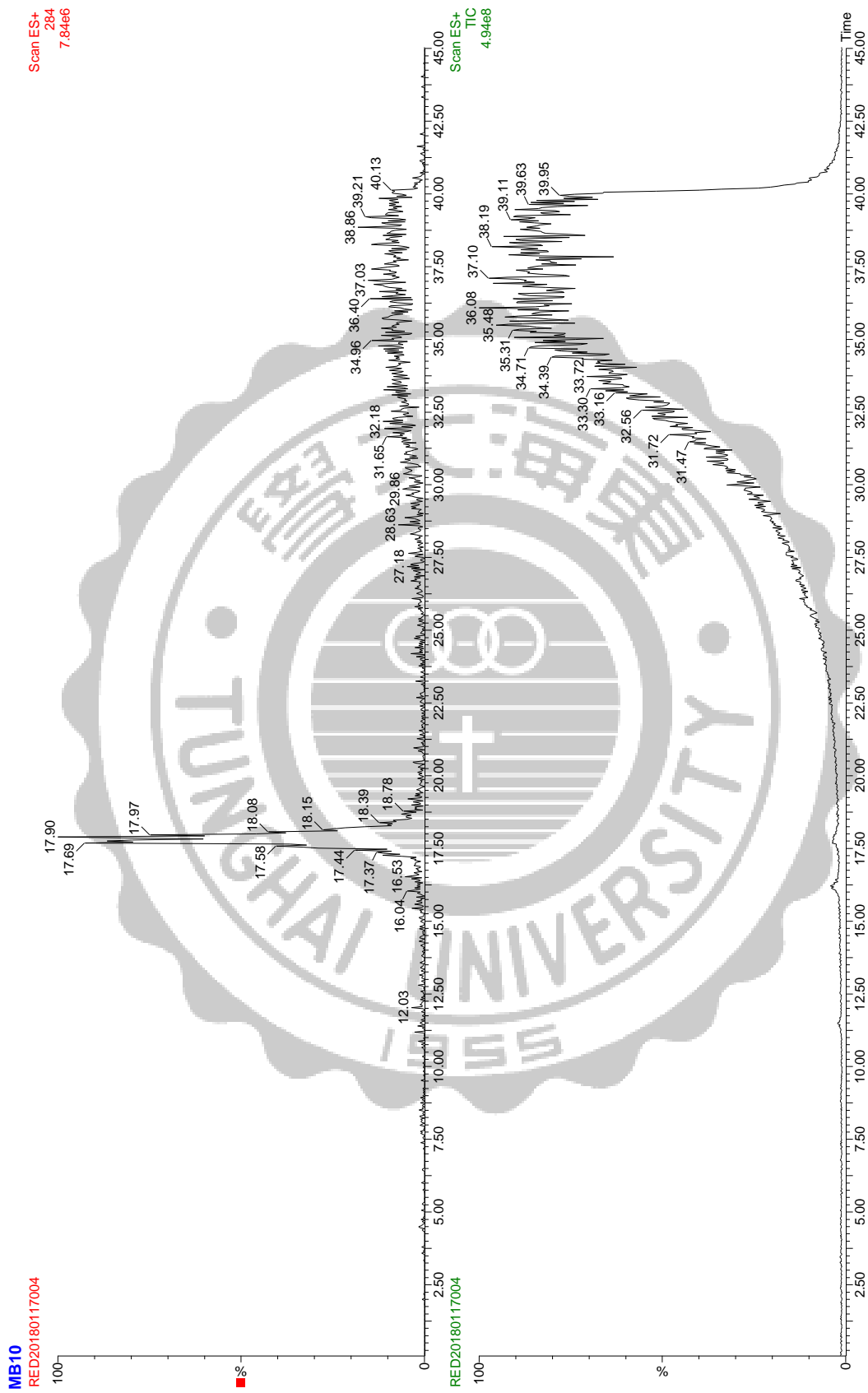


圖 12. 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜

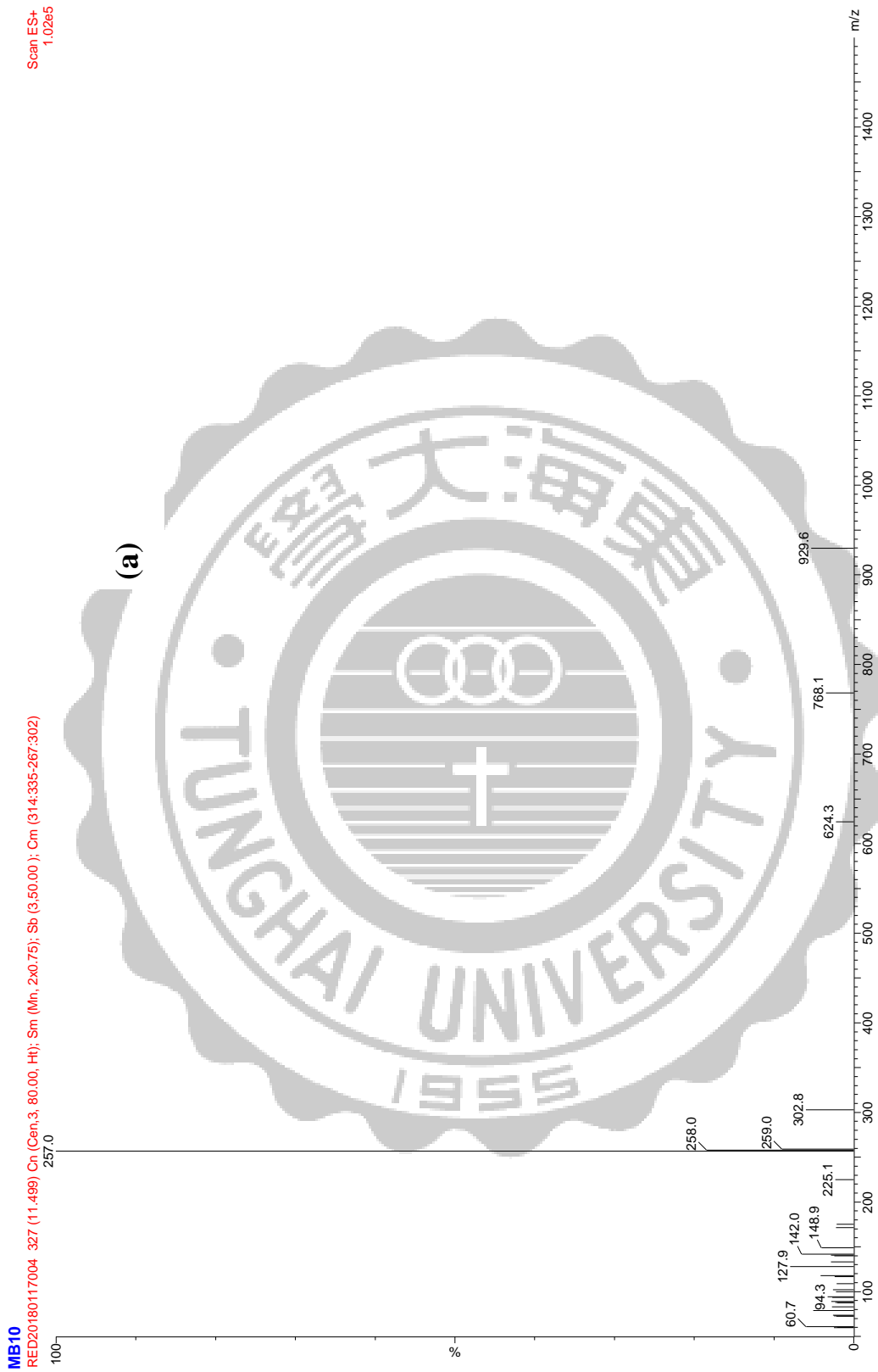


圖 13. (a) 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之液相層析圖譜停留時間 11.5 min 之質譜圖

Scan ES+
2.76e5

MB10
RED20180117004_461 (16.212) Cn (Cen,3, 80.00, Ht); Sm (Mn, 2x0.75); Sb (3,50.00); Cm (447,479-380-429)

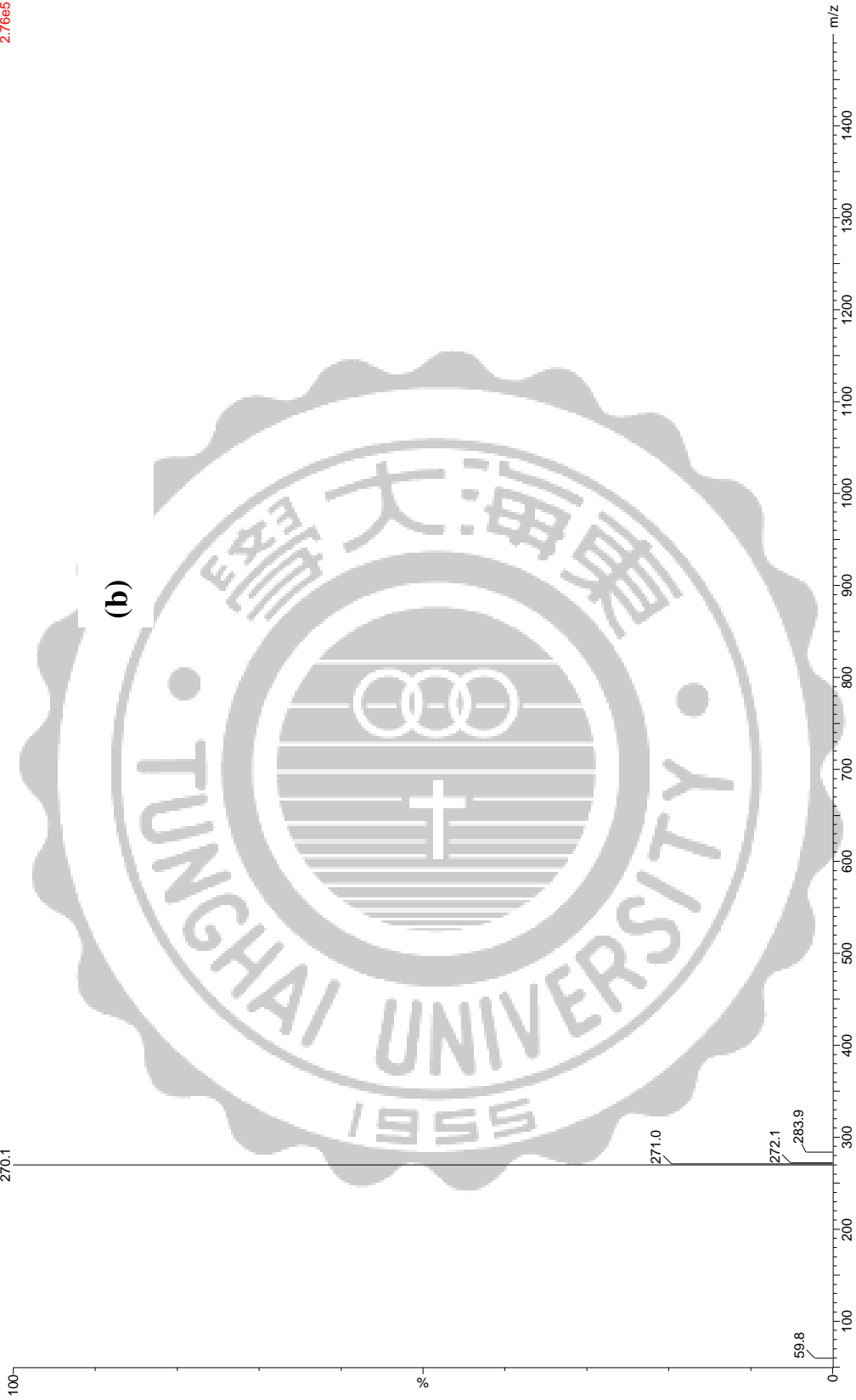


圖 13. (b) 停留時間 16.212 min 之質譜圖

Scan ES+
2.09e5

MB10
RED20180117004_503 (17.689) Cn (Cen, 3.80.00, Ht); Sm (Mn, 2x0.75); Sb (3.50.00); Cm (491:532-413:476)

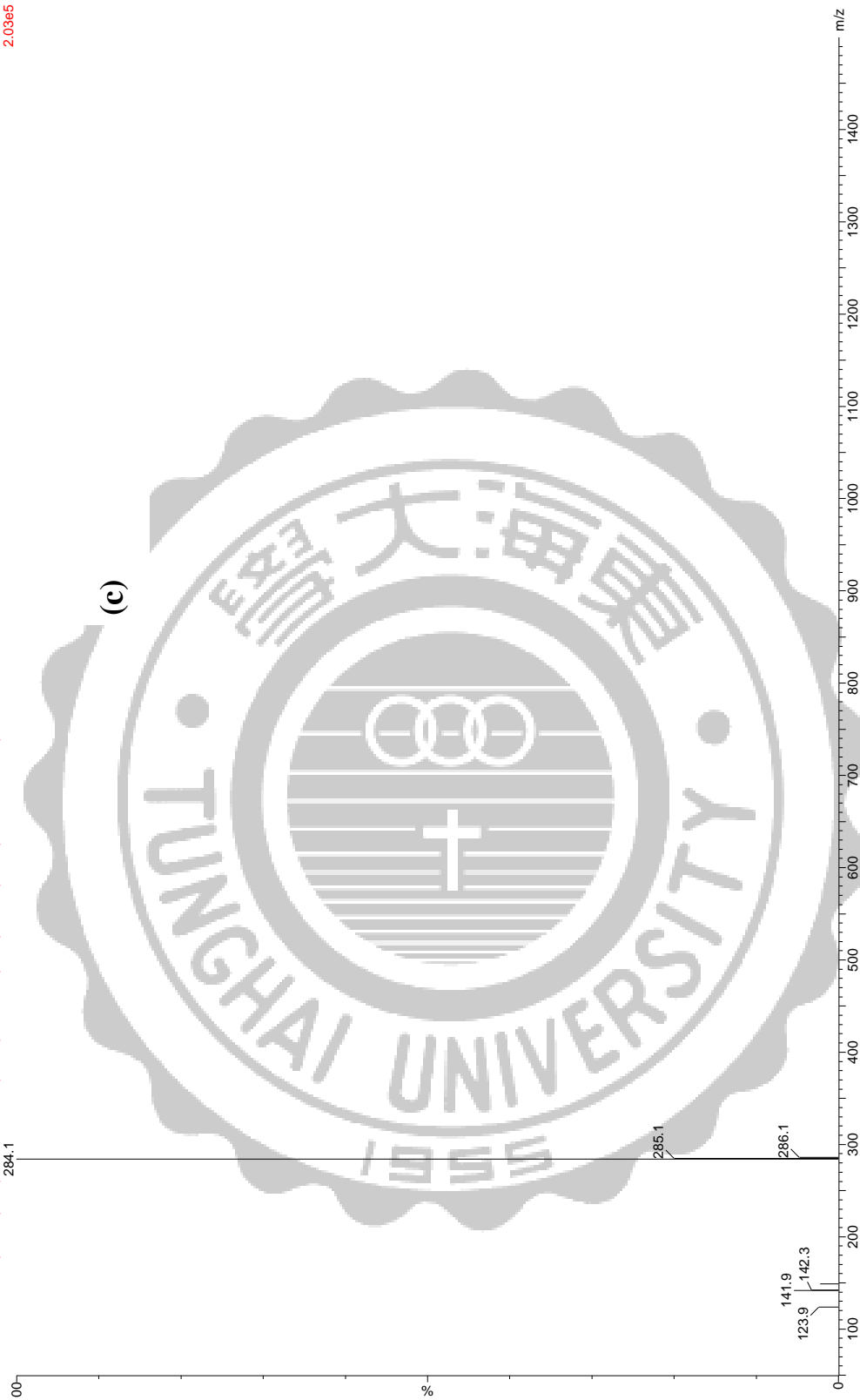


圖 13. (c) 停留時間 17.689 min 之質譜圖

4.4.6 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後 HPLC/HRMS 圖

圖 14. (a) 為亞甲基藍水溶液經 10 分鐘降解後經二氯甲烷萃取之高解析液相層析圖與圖 14. (b) 停留時間 12.9 min 處高解析質譜圖;由圖 14. (a) 中可以看出於停留時間 12.9 min 處有一明顯波峰，以此停留時間 12.9 min 波峰最高處做全質譜掃描之結果看到質荷比 637 處出現一最大訊號，經 bruker 分析軟體鑑定分子式其可能為， $C_{20}H_{42}N_{14}O_{10}$ 、 $C_{15}H_{42}ClN_{18}O_8$ 、 $C_{25}H_{46}N_8Na_5O_4$ 、 $C_{20}H_{49}N_{10}O_9S_2$ ，圖 14. (c) 為以上四種物質之質譜圖資料庫，與實驗結果質譜圖比對同位素分布，發現分子式為 $C_{20}H_{42}N_{14}O_{10}$ 、 $C_{25}H_{46}N_8Na_5O_4$ 、 $C_{20}H_{49}N_{10}O_9S_2$ 這三者之質譜圖資料庫相似。



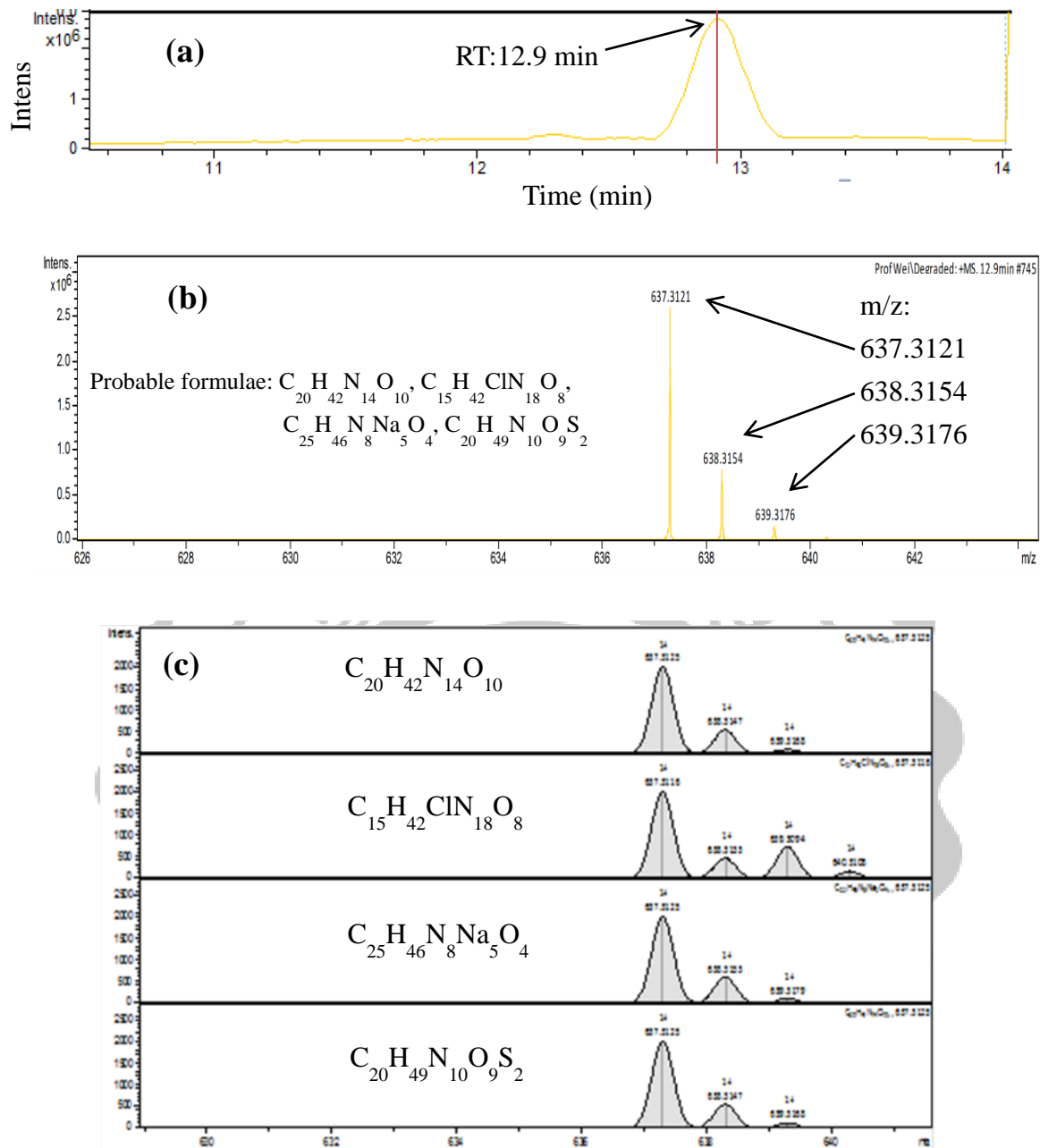


圖 14. (a) 200 mg/L 亞甲基藍水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.36)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之高解析層析圖譜與(b) 停留時間 12.9 min 處高解析質譜圖、(c) C₂₀H₄₂N₁₄O₁₀、C₁₅H₄₂ClN₁₈O₈、C₂₅H₄₆N₈Na₅O₄、C₂₀H₄₉N₁₀O₉S₂ 之質譜圖資料庫

4.5 雙酚 A 降解測試

4.5.1 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜

圖 15. (a) 為雙酚 A 溶液 GC 圖與圖 15. (b) 二氯甲烷萃取劑氣相層析圖，經比較後發現雙酚 A 溶液氣相層析圖在停留時間 20.41 min 出現一波峰，經質譜鑑定此波峰為圖 17. 雙酚 A。圖 16 為停留時間 20.41min 波峰積分面積。



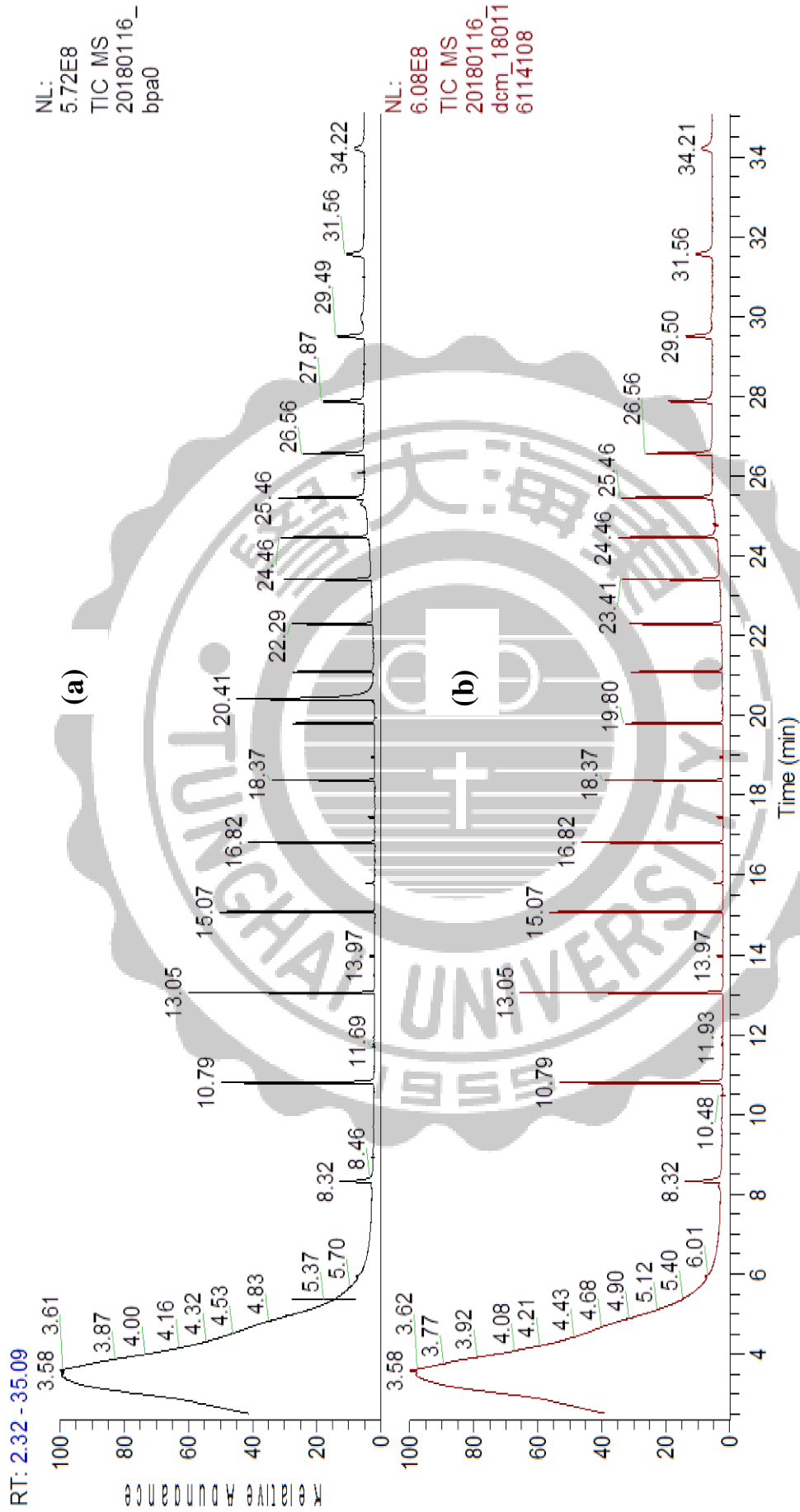


圖 15. (a) 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以二氯甲烷萃取後之 GC 圖譜、(b) 二氯甲烷萃取劑 GC 圖

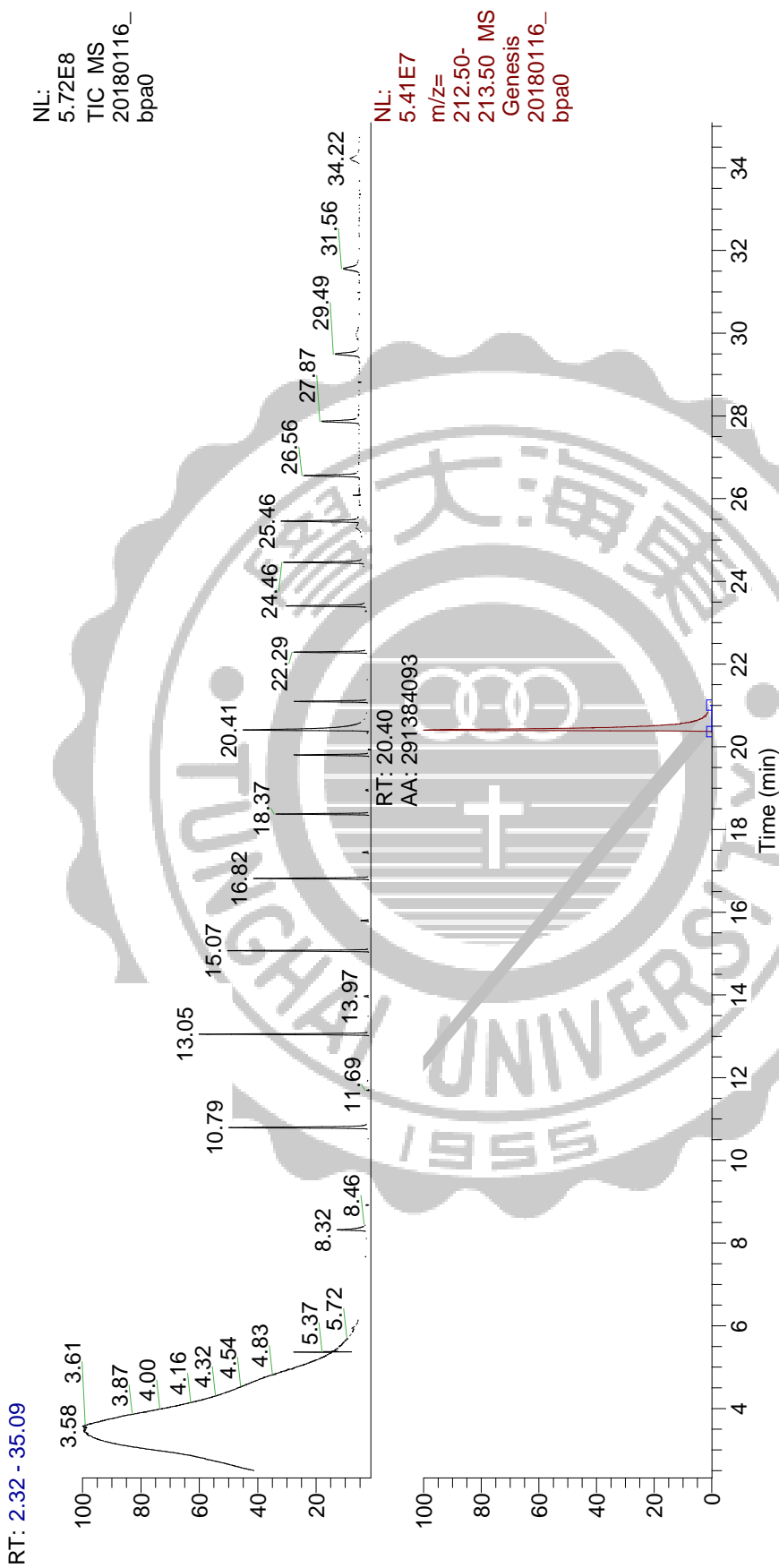


圖 16. 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以二氯甲烷萃取後 GC 圖譜停留時間 20.41 min 處之波峰積分面積計算結果圖

20180116_bpa0 #5260-5300 RT: 20.39-20.52 AV: 41 SB: 274 21.81-22.74 NL: 2.76E7
T: {0,0} + c EI Full ms [35.00-550.00]

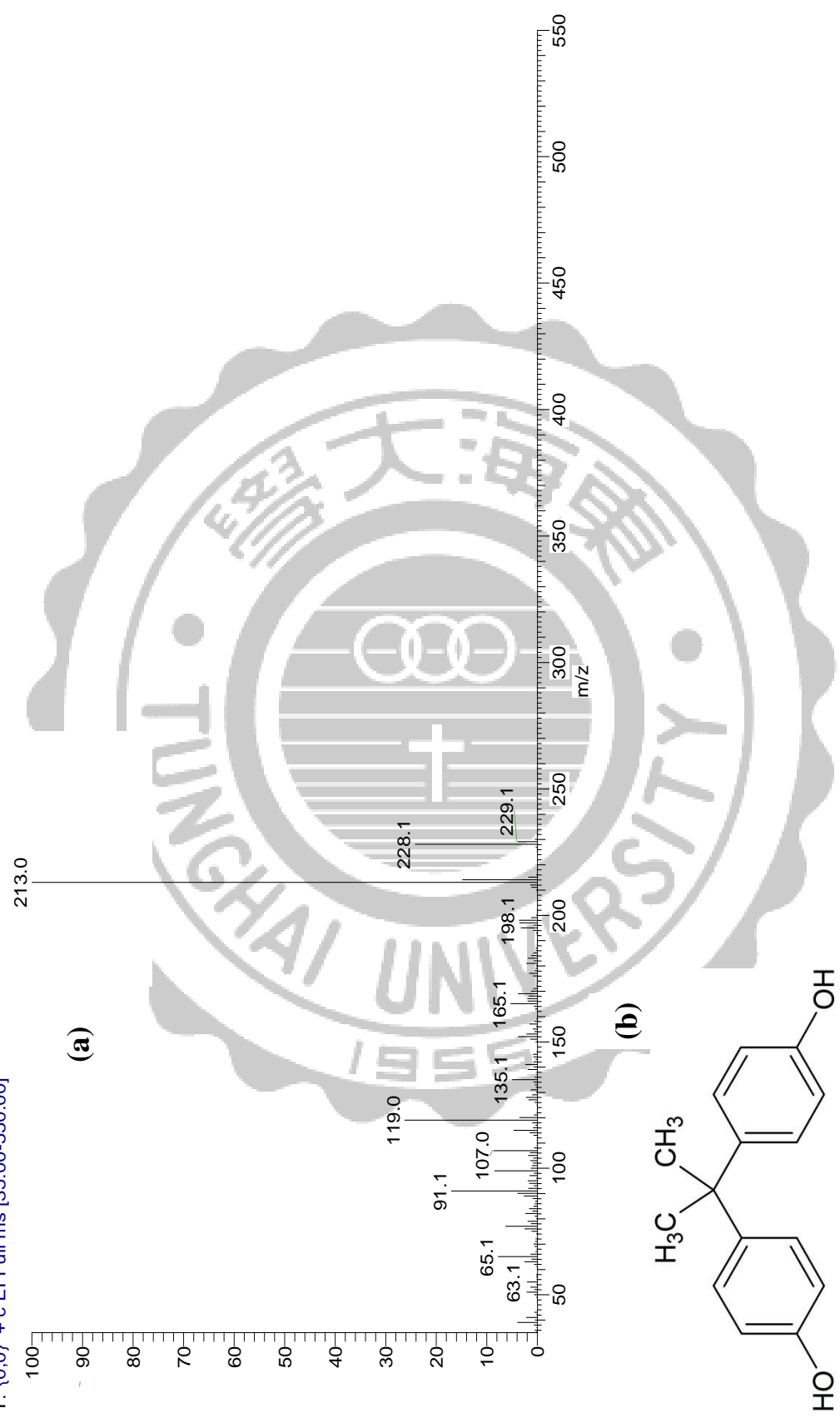
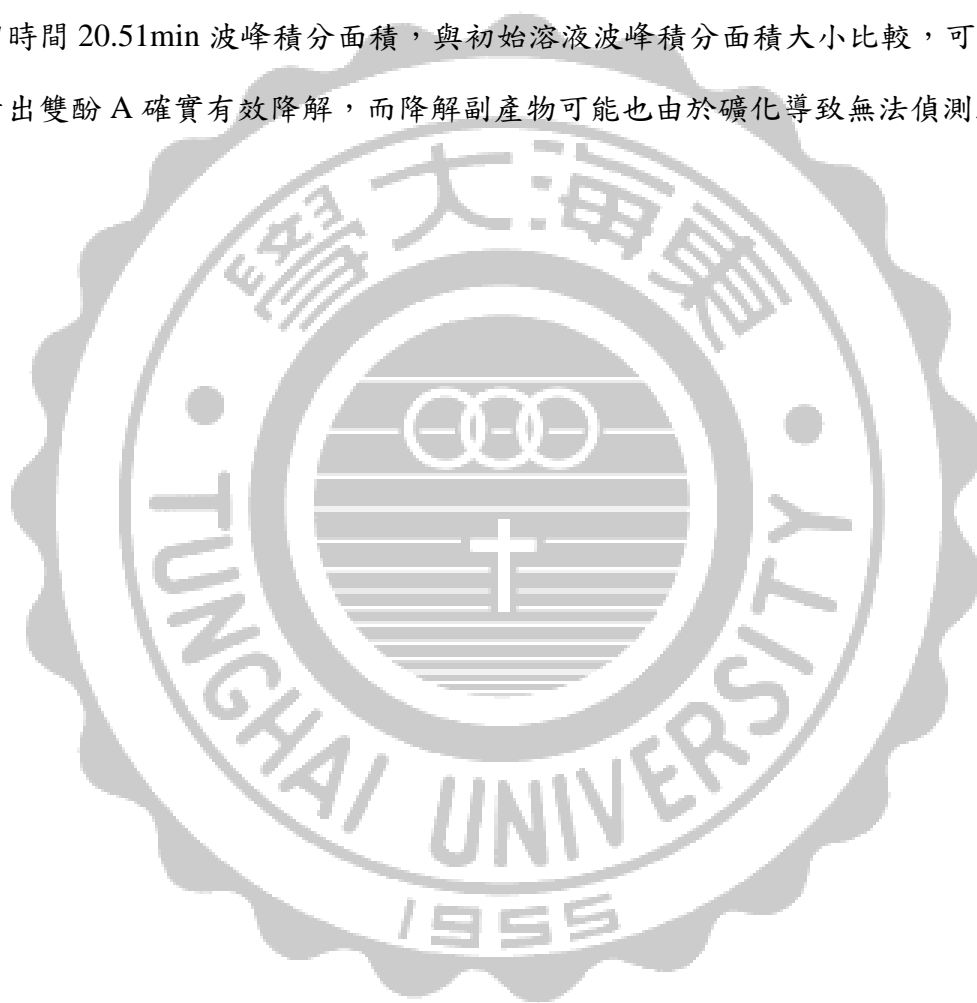


圖 17. (a) 停留時間 20.41 min 處之全質譜掃描圖、(b) 雙酚 A 結構式

4.5.2 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.66)降解10分鐘後、離心固液分離，溶液以 50 ml 二氯甲烷萃取後之 GC-MS 圖譜

圖 18. (a)為雙酚 A 溶液經 10 分鐘降解後氣相層析圖與圖 18.(b)二氯甲烷萃取劑氣相層析圖，經比較後發現雙酚 A 溶液經 10 分鐘降解後氣相層析圖在停留時間 20.51 min 偵測到微弱波峰；經圖 20 質譜圖鑑定發現為殘留的雙酚 A，雙酚 A 經過高鐵雙鉀降解，但 GC-MS 未偵測到其他降解產生之中間物質。圖 19 為停留時間 20.51min 波峰積分面積，與初始溶液波峰積分面積大小比較，可以明顯看出雙酚 A 確實有效降解，而降解副產物可能也由於礦化導致無法偵測到訊號。



RT: 0.00 - 35.10

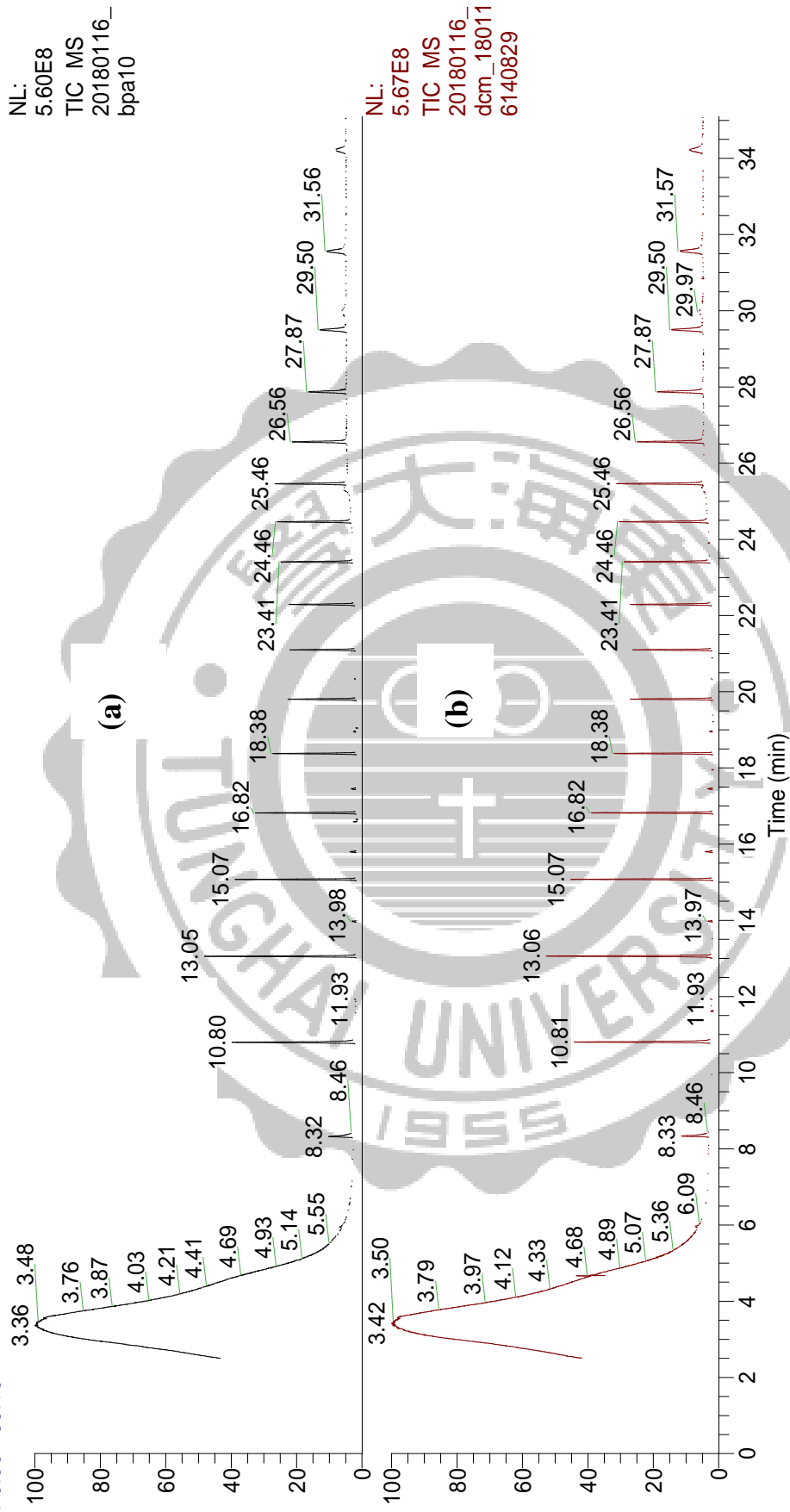
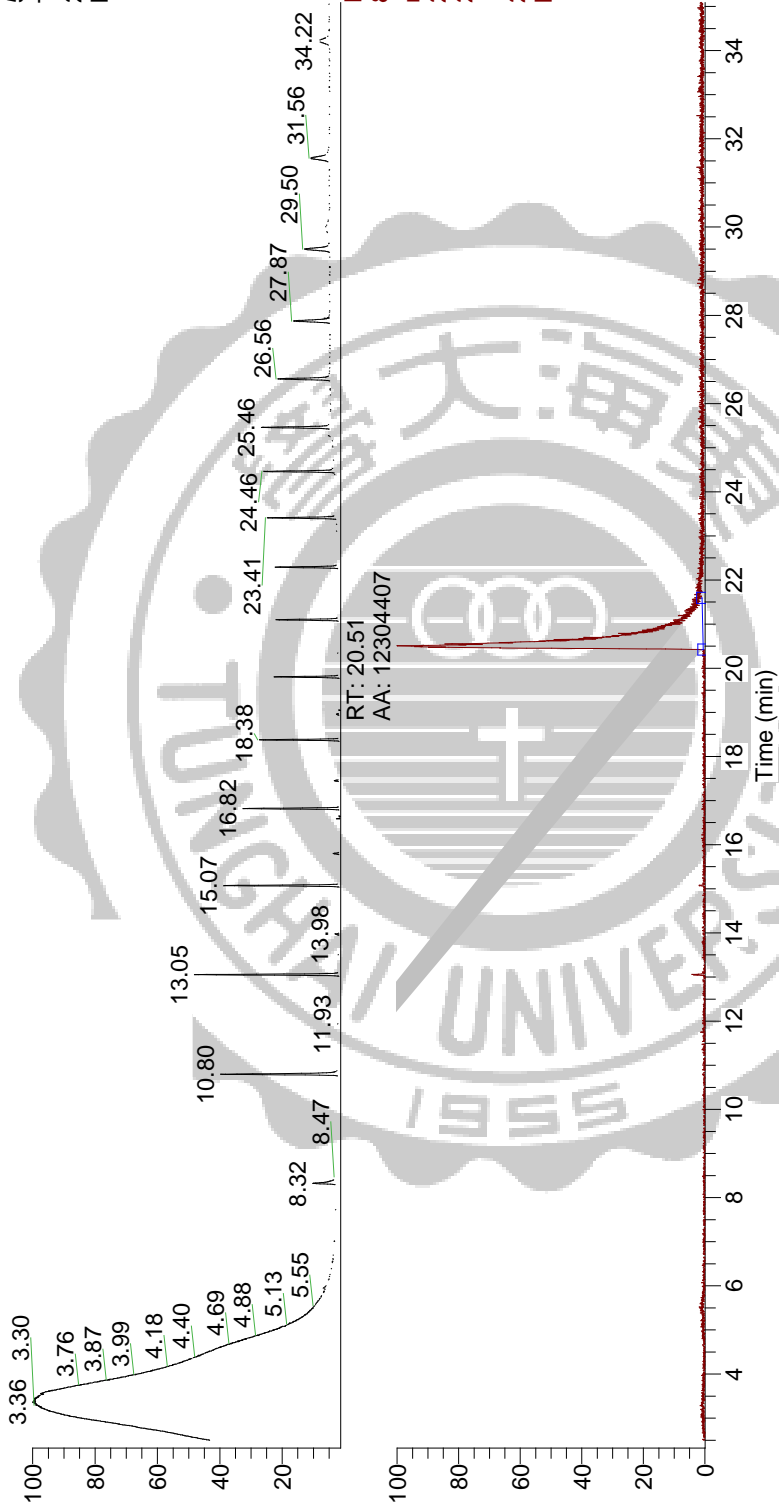


圖 18. (a) 100 mg/L 雙酚 A 水溶液以高鐵酸鉀(C/Fe 莫爾比=100:6.66)降解 10 分鐘後、離心固液分離，溶液以二氯甲烷萃取後之氣相層析圖譜、(b) 二氯甲烷萃取劑氣相層析圖

RT: 2.32 - 35.09

NL:
5.60E8
TIC MS
20180116_
bpa10



NL:
8.29E5
m/z=
212.50-
213.50 MS
Genesis
20180116_
bpa10

圖 19. 停留時間 20.51 min 處之波峰積分面積計算結果圖

20180116_bpa10 #5277-5381 RT: 20.45-20.80 AV: 105 SB: 274 21.81-22.74 NL: 4.32E5
T: {0,0} + c EI Full ms [35.00-550.00]

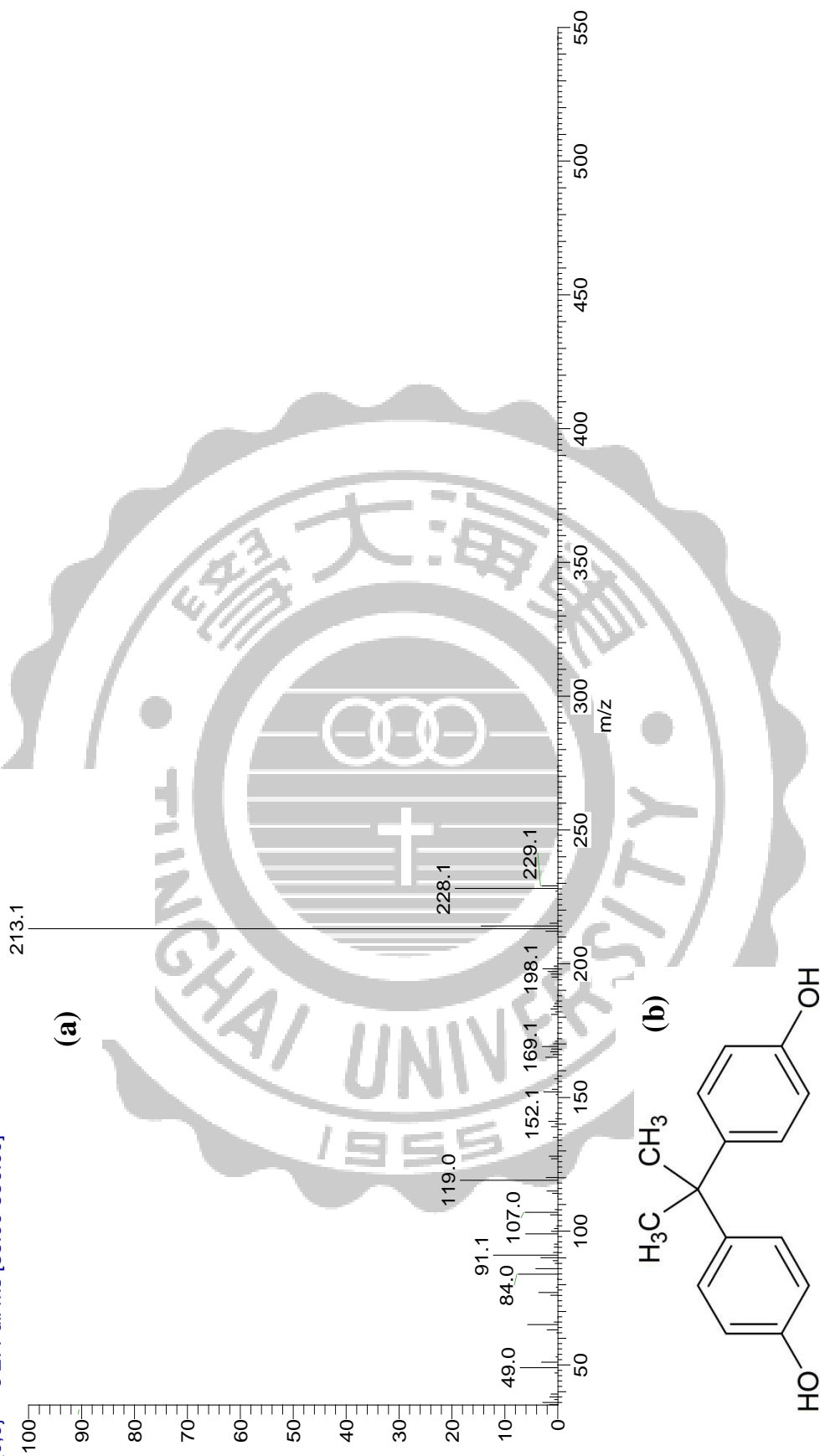


圖 20. (a) 停留時間 20.51 min 處之全質譜掃描圖、(b) 雙酚 A 結構式

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究改良本實驗室學長先前提取電弧爐集塵灰所含之鐵分，以之合成高鐵酸鉀，並藉以氧化降解亞甲基藍(水溶液)與雙酚 A(水溶液)，實驗中使用 ICP、XRD、SEM-EDS、UV/Vis、GC-MS、LC-MS、HPLC/HRMS 針對原料、鐵源、高鐵酸鉀產品、降解產物進行分析鑑定，得到的結論如下：

1. 高鐵酸鉀合成方法中會產生大量的氫氧化鉀廢液，本研究以此廢液取代原先濕式冶金法調整 pH 所使用的氫氧化鈉溶液，所得鐵源經 ICP 分析其成份元素，並用以合成高純度高鐵酸鉀，結果顯示廢液回收利用是可行的。
2. 先前研究高鐵酸鉀合成法中使用到次氯酸鈉溶液，本研究則使用自行調製的次氯酸根，然後以間接碘量法測定該次氯酸濃度，並計算所需之成本，結果發現其相較於試藥級次氯酸鈉溶液不但能有更高的次氯酸濃度也更便宜。
3. 本研究合成出之高鐵酸鉀純度達 98%，其 SEM 圖中可以看到高鐵酸鉀的結晶為長條形與先前研究比較，本研究之結晶顆粒較大且完整，EDS 結果顯示高鐵酸鉀中含有 S 雜質，未來如欲再提高其純度，則必須使用其他檢測分析方法/儀器找出雜質成分。

4. 亞甲基藍與雙酚 A 降解測試中，經 UV/Vis、GC-MS 檢測結果發現，高鐵酸鉀能迅速降解污染物。從 GC-MS 結果中亞甲基藍與雙酚 A 降解後均未偵測到其他物質的波峰，LC-MS 偵測到亞甲基藍經降解後產生質荷比為 257、270 的物質，HPLC/HRMS 分析結果顯示亞甲基藍經降解後層析圖停留時間 12.9 min 波峰最高處做全質譜掃描之結果看到質荷比 637 處出現一最大訊號，經 Bruker 分析軟體鑑定其分子式其可能為： $C_{20}H_{42}N_{14}O_{10}$ 、 $C_{15}H_{42}ClN_{18}O_8$ 、 $C_{25}H_{46}N_8Na_5O_4$ 、 $C_{20}H_{49}N_{10}O_9S_2$ ，再經同位素分布比對排除物質為 $C_{15}H_{42}ClN_{18}O_8$ 的可能性。



5.2 建議

1. 對於六價鐵合成，未來可研究合成不同種類的高鐵酸鹽的方法(如高鐵酸鋰)，以拓廣六價鐵應用層面。
2. 對於亞甲基藍與雙酚 A 之降解途徑，從 GC-MS、LC-MS、HPLC/HRMS 之結果，尚未能確切鑑定出降解後之副產物與其降解機制，未來需要進行相關實驗，例如:回收率、增加實驗組數、調整藥劑濃度、反應時間等。



第六章 參考文獻

- Arnold M.C., de Vargas A.S., Bianchini L., “Study of electric-arc furnace dust (EAFD) in fly ash and rice husk ash-based geopolymers”, *Advanced Powder Technology*, 28, 2023–2034, 2017.
- Audette R.J., Quail J.W., Smith P.J., “Ferrate (VI) ion, a novel oxidizing agent” *Tetrahedron Letters*, 3, 279–282, 1971.
- Bayraktar A.C., Avşar E., Toröz İ., Alp K., Hanedar A., “Stabilization and solidification of electric arc furnace dust originating from steel industry by using low grade MgO”, *Archives of Environmental Protection*, 41, 4, 62–66, 2015.
- Bouzek K., Rousar I., “Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, 1317–1322, 1993.
- Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., “Influence of anode material composition on the stability of electrochemically prepared ferrate(VI) solutions”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74, 1188–1194, 1999.
- Bouzek K., Schmidt M.J., Wragg A.A., “Influence of electrolyte hydrodynamics on current yield in ferrate(VI) production by anodic iron dissolution”, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 65, 133–140, 2000.
- Delaude L., Laszlo P., “A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI)”, *Journal of Organic Chemistry*, 61, 6360–6370, 1996.
- El Maghraouia A., Zeroualea A., Ijjaali M., Fikri Benbrahim K., “The role of ferrates (VI) as a disinfectant: Quantitative and qualitative evaluation for the inactivation of pathogenic bacteria”, *African Journal of Microbiology Research*, 7(28), 3690–3697, 2013.
- Gombos E., Felföldi T., Barkacs K., Vertes C., Vajna B., Zaray G., “Ferrate treatment for inactivation of bacterial community in municipal secondary effluent”, *Bioresource Technology*, 107, 116–121, 2012.
- Gombos E., Barkacs K., Felföldi T., Vertes C., Makó M., Palkó G., Zaray G., “Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology”, *Microchemical Journal*, 107, 115–120, 2013.

- 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.
- Jiang J.Q., Zhou Z., Pahl O., "Preliminary study of ciprofloxacin (cip) removal by potassium ferrate(VI)", *Separation and Purification Technology*, 88, 95–98, 2012.
- Johnson M.D., Sharma K.D., "Kinetic and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants", *Inorganica Chimica Acta*, 293, 229–233, 1999.
- Lee Y., Cho M., Kim J.Y., Yoon j., "Chemistry of Ferrate(Fe(VI)) in Aqueous Solution and its Application as a Green Chemical", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1), 161-171, 2004.
- Li C., Li X. Z., Graham N., "A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate", *Chemosphere*, 61, 537–543, 2005.
- Li J., Zhang H., Li J. and Chen Y., "Studies on Degradation of Methylene Blue by Potassium Ferrate", *Advanced Materials Research*, 781-784, 2106-2109, 2013.
- 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.
- Litch S., "A High Capacity Li-Ion Cathode: The Fe(III/VI) Super-Iron Cathode", *Energies*, 3, 960-972, 2010.
- 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.
- Prucek R., Tuček J., Kolařík J., Hušková I., Filip J., Varma R. S., Sharma V. K., and Zbořil R., "Ferrate(VI)-Prompted Removal of Metals in Aqueous Media: Mechanistic Delineation of Enhanced Efficiency via Metal Entrenchment in Magnetic Oxides", *Environmental Science & Technology*, 49, 2319–2327, 2015.

- Ranitović M., Kamberović Ž., Korać M., Gavrilovski M., Issa H., Anđić Z., “Investigation of Possibility for Stabilization and Valorization of Electric Arc Furnace Dust and Glass From Electronic Waste”, *Science of Sintering*, 46, 83-93, 2014.
- Schiopescu A., Albu A., Sandulescu D., “The ferrate (VI), FeO_4^{2-} , as oxidizing-agent”, *Revue Roumaine De Chimie*, 36, 65–69, 1991.
- Schreyer J.M., Ockerman L.T., “Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution”, *Analytical Chemistry*, 23, 1312 –1314, 1951.
- Sharma V.K., “Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant“, *Advances in Environmental Research*, 6, 143–156, 2002.
- 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.
- Tiwari D., Lee S.M., “Ferrate(VI) in the treatment of wastewaters: a new generation green chemical”, *waste water – treatment and reutilization, InTech*, 241–263, 2011.
- Wagner W.F., Gump J.R., Hart E.N., “Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate(VI) solution”, *Analytical Chemistry*, 24, 1397, 1952.
- Wang G., Feng L., “Experimental studies on application of potassium ferrate for 3-methylphenol removal from solution in laboratory”, *Procedia Environmental Sciences*, 18, 486 – 492, 2013.
- Wang S., Yang Z., Liu D., Wang S., “Ultrasonic-assisted convenient chemical of battery grade potassium ferrate(VI) “, *Electrochimica Acta*, 55, 1985–1989, 2010.
- Wu C., Jin L., Zhang P., Zhang G., “Effects of potassium ferrate oxidation on sludge disintegration, dewaterability and anaerobic biodegradation”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 137–142, 2015.
- Xu X., Wei W., Tao P., Zhang Y., “Preparation and Application of Sustained-Release Potassium Ferrate(VI)”, *Journal of Chemistry*, 2014.
- Yuan B., Li Y., Huang X., Liu H., Qu J., “Fe(VI)-assisted photocatalytic degrading of microcystin-LR using titanium dioxide”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 178, 106–111, 2006.

Zhang K., Luo Z., Zhang T., Gao N., and Ma Y., “Degradation Effect of Sulfa Antibiotics by Potassium Ferrate Combined with Ultrasound (Fe(VI)-US)”, BioMed Research International, 2015.

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.

Zheng H., Deng L., Ji F., Jiang S., Zhang P., “A New Method for the Preparation of Potassium Ferrate and Spectroscopic Characterization”, Spectroscopy and Spectral Analysis, 30, 2646-2649, 2010.

甘其銓、林秀雄、陳政宏、吳奇恆、郭彥廷、孫璋良，”不同型態錳之存在對於六價鐵製備的影響”，中華民國環境工程學會 2013 廢水處理技術研討會，2013。

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。

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。

劉佳宏，「回收集塵灰製備六價鐵及其應用於處理有害廢棄物」，東海大學環工科學與工程研究所碩士論文，2016。

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>