

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

重金屬離子污染主樣來源為電鍍、金屬表面處理、印刷電路板、電池及農藥等工業製造程序所產生之廢水，有多種方式已被運用於處理金屬廢液，包括濃縮、還原、沈澱、離子交換、和電解等等【沈氏等人，1999】。另有用活性炭【Kadirvelu *et al.*, 2001】及金屬氧化物來當吸附劑【Weng *et al.*, 1997】。以吸附法濃縮重金屬，具有反應性快、省時及成本較低之優點，因此成為近年來污染防治工程研究及應用發展的重點。在吸附劑的選擇上，通常以低成本、易取得、孔隙性良好及具化學反應性者為佳。

許多農作物的殘體，例如稻殼、稻草、蔗渣、玉米穗軸及玉米桿，為大量之農業廢棄物。這些廢棄物皆為有機體，含有各種官能基【Ketty and Alex, 1996】及帶有電性，可以與其他化學成份或離子作用，因此，利用農業廢棄物將水中重金屬移除及濃縮，在理論上應是可行，且有許多優點，例如其價格比離子交換便宜，且吸附重金屬後，可利用裂解或焚化達到濃縮於灰渣之目的。

## 1-2 研究目的

本研究探討部份農業廢棄物(稻殼、及其富含碳之稻殼灰)對重金屬離子的吸附現象，進而評估吸附電鍍廢液的可行性，達到以廢棄物處理污染物之目的。

### 1-3 研究內容

本研究內容共分為下述三點：

1. 以稻殼及其含碳之稻殼灰來吸附含銅或鉻之金屬廢液(50-4000 mg/l)，在 48 小時的平衡吸附時間下，以 Langmuir 及 Freundlich 吸附方程式模擬吸附數據。然後將部份固體殘渣以(i)掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀(Scanning Electron Microscope /Energy Dispersive Spectrometer, SEM/EDS)觀察吸附前後固體之表面型態及金屬分佈，(ii)傅立葉轉換紅外線光譜(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)及  $^{13}\text{C}$ -固態核磁共振光譜儀(Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer,  $^{13}\text{C}$ -NMR) 判斷吸附前後固體官能基之變化，(iii)X 光吸收光譜(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)初步分析銅、鉻在稻殼及稻殼灰中所形成之物種。藉上述各種光學方法此了解其吸附現象。
2. 將吸附銅或鉻之稻殼固體，自溶液中分離，在不同溫度(105~1100)加熱處理 2 小時後，其殘渣以 (i)事業廢棄物毒性特性溶出程序 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)測定重金屬溶出值，(ii)X 射線粉末繞射(X-Ray Powder Diffraction, XRD)測定結晶之化合物，(iii)SEM/mapping 測定其表面形態及金屬分佈，(iv)X 光吸收光譜(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)研究鉻及銅之物種變化。
3. 以稻殼或稻殼灰吸附實廠之電鍍廢水之重金屬(Cu、Ni、Cr)，進行實廠應用可行性之概略評估。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 農業廢棄物現況

台灣每年產生的農產廢棄物總量約為 2,300 萬公噸，大致有下列幾種：(一)穀類廢棄物，(二)特用作物廢棄物，(三)蔬果廢棄物，(四)食品工廠廢棄物，(五)菇類栽培介質廢棄物，(六)禽畜及養殖廢棄物，(七)樹皮、庭園及行道樹修剪之廢棄物【方氏，2001】，這些農產廢棄物大半均可回收再利用，製成堆肥，再回歸到農田，惟若隨意傾倒、丟棄或燃燒等處理不當，則均會造成環境污染。

稻殼俗稱粗糠，為碾米工廠穀粒加工生產之副產物，本省每年之稻殼廢棄物約有四十萬公噸【吳氏，1999】，而且遍佈全台灣，取得非常方便。一般碾米廠或農會大都採取露天燃燒或傾倒在河川空地的方式處理，過去稻殼為主要的農家燃料。由於稻殼質硬疏鬆，且矽含量豐富【Yalcin and Sevinc., 2001】，因此若能直接再施用於農地，經分解腐爛後，可提供大量有效矽、鉀，供水稻生長利用。目前稻殼僅有少量作為飼料及建築材料之填充料，極少部份做為果園、花卉及蔬菜之畦面敷蓋。

稻殼是一種廉價的燃料，含水量低，每公斤燃燒後可產生 3,600 卡的能量【張氏，1992】，為台灣煙煤的 60%，燃燒後所產生的酸性腐蝕氣體又非常少，是一種很好的燃料。就資源回收的觀點來看，稻殼灰中 90% 以上為二氧化矽成分，經過加工後，可做為高經濟價值的耐火及保溫材料。若將國內全年產生的稻殼拿來做燃料，每年可節省五億元的燃料費，而將稻殼灰外銷日本做隔熱材料，每年也會有五千四百萬元的產值【楊氏，1997】。

稻殼的應用，可直接或經炭化（一般在 300 °C 炭化）後再施用於土壤。未經炭化的稻殼通氣性較佳；而炭化使稻殼粒子破裂，因此密度增加，通氣性降低。但是炭化後的稻殼，其保肥力卻可提升一倍，陽離子交換能力由 10 me/100ml 提高為 22 me/100ml。若炭化程度愈高，其 pH 值會上昇而偏鹼性【黃氏，1996】。

## 2.2 銅、鉻來源

本研究主要針對含銅或鉻廢水進行吸附處理，因此對重金屬銅、鉻簡述如下：

鉻在天然水體中主要以 Cr(Ⅲ)及 Cr(Ⅵ)兩種氧化態存在【Low，1999】。Cr(Ⅵ)具極強之氧化力，易溶解於人體內，且其擴散性大於 Cr(Ⅲ)，可穿透細胞膜，故毒性遠大於 Cr(Ⅲ)。鉻及其化合物主要用途為合金、防蝕、耐火材料、催化劑等，另鉻酸鹽(chromate)可用於油漆，並可配製成實驗室之酸洗液，自然界中鉻酸鹽很少見，當其在水中出現時，表示已受工業廢水污染【江氏，1996】。常見鉻化合物進入體內的途徑計有：經口食入、皮膚吸收與呼吸道吸入，其中以呼吸道吸入最為常見。

銅在工業上主要用途為製造銅線、合金等，硫酸銅(CuSO<sub>4</sub>)為相當有效的殺菌劑及除藻劑【江氏，1996】，因常被施用於果樹及其他農作物，而得以進入土壤、農田排水中。另在銅礦及電鍍工廠鄰近區域亦會產生銅污染，民國 75 年 4 月間，所發生的二仁溪河口綠牡蠣事件，就是二仁溪上游電鍍業者隨意排放電鍍廢液的結果，造成銅污染。銅可經由呼吸、口服、眼睛及皮膚接觸進入人體。

### 2.3 水中重金屬對環境的影響

重金屬係指密度大，且絕大部份為週期表之過渡元素，如鎘(cadmium, Cd)、銅(copper, Cu)、鋅(zinc, Zn)等元素。如果水中重金屬含量太高，則通常會對水體生物造成危害，或經由食物鏈之生物累積(bioaccumulation)，而對人體或動植物產生毒害，因此各種用水均訂定管制標準，以飲用水為例，各國飲用水中重金屬之水質標準由於水質背景及處理技術不同，故在標準訂定上有相異之處(見附錄 1.1)。

水中重金屬偏高之原因，除特殊之天然環境所導致外，工業污染為其主因。排放各種重金屬之工業類別如附錄 1.2 所示，電鍍、製革、化工、染色、電池、農藥等工業為主要污染源。

### 2.4 傳統電鍍廢液處理方法

傳統電鍍廢液之處理，係經由氧化（例如：將氰化物破壞）、還原（在 pH 2.5 時，將鉻(Ⅵ)還原成鉻(Ⅲ)）、酸鹼值調整（在 pH 8.5~10.5 時，形成重金屬氫氧化物）、膠羽(添加高分子或其助凝劑)、沉澱、固液分離、最後將液相 pH 調至 6-9，達到放流水標準後，將其排放或回收【沈氏，1999】。

台灣電鍍工廠多，規模小，將近五成集中在台北及彰化縣。電鍍業因鍍件種類複雜，材質、用途及功能需求各異。處理程序包括：脫

脂、酸洗、電鍍等，會造成廢水中含大量的鎳、鋅、銅、鉻等重金屬【Liu, 1988】。一般電鍍廢水所含的污染物質和產生源如附錄 1.3 所示。不同程序的廢水，其性質不同，處理方法亦各異。

目前電鍍業大都已積極從事水污染防治改善工作，根據工業污染防治技術服務團，調查 50 家電鍍廠中，有 58% 之工廠可符合環保署電鍍廢水放流標準(附錄 1.4)。各大工廠大都採用傳統之物化處理方式，將氰系廢水予以氧化，鉻系廢水予以還原、再與一般酸鹼廢水合併以化學混凝沈澱處理之【經濟部工業局，1996】。

## 2.5 吸附模式

溶質在溶液中被固體吸附，整個過程可分為三個步驟：(1)溶質藉由質量傳送，到達固體顆粒周圍液態膜之邊界層(boundary layer)，(2)藉由擴散方式越過界限層到達固體顆粒表面及孔隙內部，(3)在顆粒表面及孔隙內壁，進行吸附及脫附反應。整個過程，當溶質在固體上的吸附量隨時間而改變，稱為動力狀態(kinetic situation)；最後溶質在固體上的吸、脫附速率相當，溶質在固體上的量維持一個定值，稱為平衡狀態(equilibrium situation)【李氏, 1997】。

等溫吸附是建立於定溫狀況下所進行之吸附實驗，將所得的數據以吸附量對平衡濃度關係作圖，以等溫線表示。目前已有多種數學關係式用來描述溶質在固液兩相之平衡分佈，對於吸附數據之解釋甚有幫助。當然，當使用某一特定的"吸附"等溫式模擬數據結果良好時，也無法確定其吸附機制，例如是吸附或是沈澱。各種吸附模式，以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附方程式最為簡單而廣被使用。

1. Langmuir 等溫吸附方程式：

$$q_e = KQC / (1 + KC)$$

式中，

$q_e$ ：單位吸附劑所吸附之吸附質重量(mg/mg)

$Q$ ：最大吸附量(mg/mg)

$K$ ：常數

$C$ ：吸附質在溶液中之平衡濃度(mg/l)

2. Freundlich 等溫吸附方程式：

$$\log Q_e = \log K + 1/n \log C_e$$

式中，

$q_e$ ：單位吸附劑吸附之吸附質重量(mg/mg)

$C_e$ ：平衡濃度 (mg/L)

$K$ ：經驗常數(吸附容量指標)

$n$ ：經驗常數(吸附強度)

## 2.6 有機物官能基之鑑定方法

### 2.6.1 傅利葉轉換紅外線光譜(FTIR)

有機分子中含有某一特定官能基時，會吸收一特殊波長的紅外線，記錄有機物對不同波長紅外線的吸收度或穿透度可得到該有機物的紅外線光譜。不同波長範圍下，常見之有機物官能基如表 2.1 所示：

表 2.1 不同波長範圍下之有機官能基【Davis *et al.*, 1999】。

cm <sup>-1</sup>	functional group
3400-3200	-OH stretch from -COOH and -COH
2800-3100	-CH stretch from -CH, -CH <sub>2</sub> , and -CH <sub>3</sub>
2400-2700	-OH stretch from strongly H-bonded -COOH
1700	-C=O stretch from -COOH
1600-1650	aromatic -C=C vibration ; -C=O stretch from H-bonded conjugated ketones ; and -COO- asymmetric stretch
1400	-OH and -CO deformation from alcoholic and phenolic -OH ; and -COO- symmetric stretch
1200-1220	-CO stretch and -OH bending from -COOH
1020-1050	-CO stretch of poly-saccharides ; and Si-O stretch from silicate impurities
925	OH bend ; carboxylic acid dimers

## 2.6.2 碳 13-核磁共振光譜法

在一適當的條件下，有機物可以吸收無線電波帶的電磁輻射，其吸收頻率和各樣品的特性有關，圖 2.1 為 RH 之  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖形，其中(C)代表纖維素(cellulose)，(L)代表木質素(lignin)，(H)代表半纖維素(hemicellulose)。而官能基鑑定是通常將其分為幾個不同區段的吸收，各段分別代表不同的官能基吸收，通常可以分為 Aliphatic (0-50 ppm)、Carbohydrates(50-90 ppm)、Polysaccharides(90-110 ppm)、Aromatic(110-160 ppm) 以及 Carboxylic ( 160-200 ppm ) 等。其中 ppm 為化學位差(chemical shift)之表示方法。

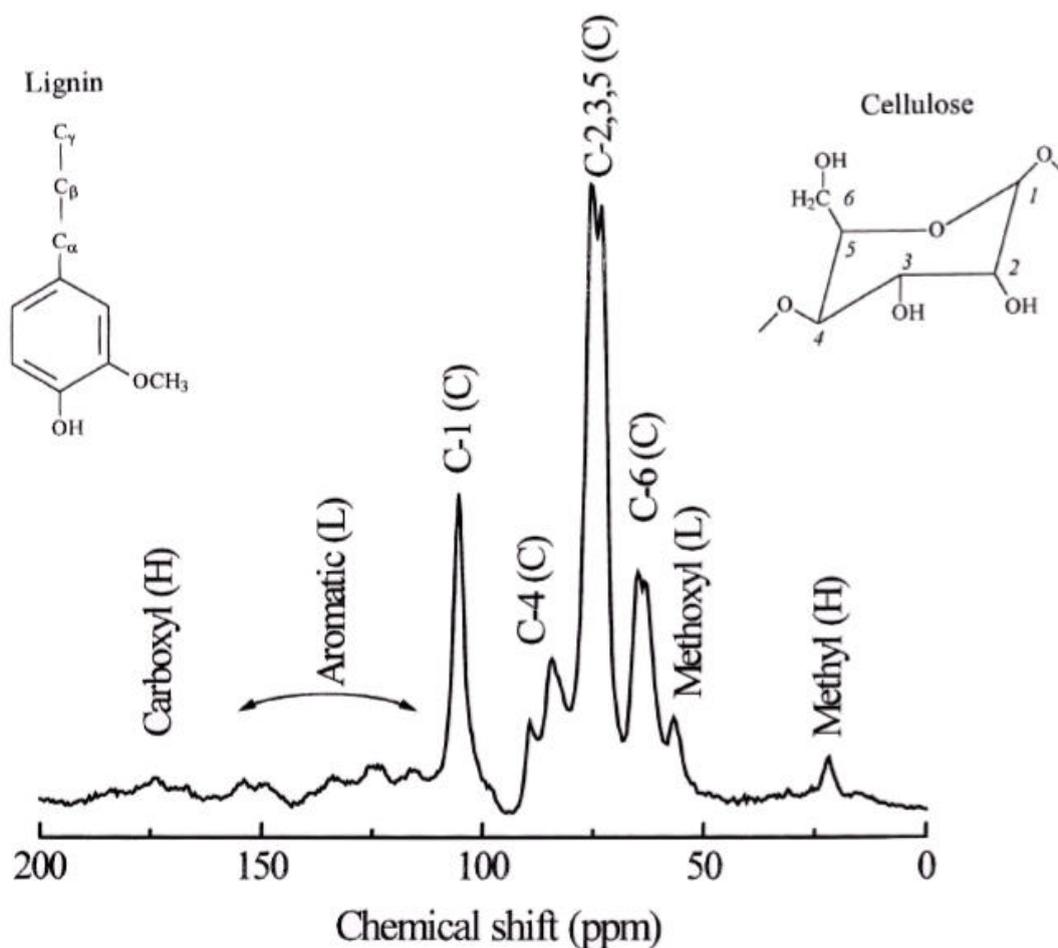
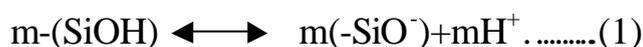


圖 2.1 RH 之  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜【Freitas *et al.*, 2001】

## 2.7 稻殼吸附重金屬文獻

【Nakbanpote et al., 2000】將稻殼加熱至 300、400、500 °C，製成稻殼灰，來吸附 gold-thiourea complex ( $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^+$ ，並與活性碳做比較：結果發現；(i)因為 300 °C 的稻殼灰有 silanol group ( $\text{Si-OH}$ ) 及含氧官能基在碳上，可吸附 gold-thiourea complex，而 400、500 °C 則否。(ii)與活性碳比較後發現，300 °C 所製成的稻殼灰之吸附量為 21.12mg/g，不如活性碳(33.27mg/g)，但稻殼灰所吸附的 gold 較容易被  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  洗出，可提升資源的再利用。

【Khalid et al., 1999】利用稻殼來吸附製革工廠之含鉻廢水，實驗參數包括；離子強度、振盪時間、吸附劑量、溶液濃度。研究結果指出；在溶液濃度  $2.73 \times 10^{-3}$  mol/l 及 0.01 mol/l 的酸性溶液( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HClO}_4$ )下，於 5 分鐘時，可達最大吸附量。其實驗數據符合 Freundlich 等溫吸附方程式，並指出吸附模式如下：



(1)+(2)



其中 M 為金屬離子，n 為價數，反應主要來自稻殼中 silanol group( $\text{SiOH}$ )與金屬離子之表面錯合反應。文章並指出使用 21 公斤之稻殼可處理 5000~6000 公升之含鉻廢液，其濃度從 10.5 mg/l 降至 0.5 mg/l，符合法規排放水標準。

【黃氏等人，1996】評估六種有機介質(稻殼、炭化稻殼、稻草堆肥、牛糞、金針菇堆肥、及泥炭苔)對銅的吸附能力，六種介質對銅的吸附量有顯著的差異，其中以牛糞最高、稻殼最低。研究結果指出由於銅的吸附狀態不同，使部份介質中的銅可經水淋洗而釋出，隨淋洗液流出，並可能在栽培植物的過程中，釋放成為可交換性的水溶性狀態，對植物造成傷害。

## 2.8 其他有機物吸附重金屬文獻

【梁氏等人，1999】進行以農業廢棄物清除水中鎘、鎳、鉛及鋅的研究。他們以富含單寧酸的花生殼、茶渣、及玉米穗軸等作為吸附重金屬之材料，先將此材料在稀硫酸中使用福馬林處理。經處理過後的花生殼、茶渣，網狀結構明顯，網孔多且大。經酚醛縮合後其低分子量的單寧酸變為水溶性的高分子聚合物，具有較高的重金屬吸附能力。而玉米穗軸經酚醛處理後，內部的官能機曝露的機會增多，但不若縮合的單寧酸對重金屬的吸附能力。

【Sharma and Forster, 1995】等人填充泥煤苔(moss peat)於管柱，用以吸附  $\text{Cr}(\text{VI})$ 。他們在不同 pH 值(2.0 及 2.5)及不同進流速度(40 ml/min 及 80 ml/min)下進行測試，結果指出在 pH 2.0 及流速 80ml/min 下，可得最大吸附量 65.87mg/g，且在較高的流速下則容易將  $\text{Cr}(\text{VI})$  還原成  $\text{Cr}(\text{III})$ 。

【Lytle *et al.*, 1998】等人利用溼地植物 *Eichhornia crassipes* (water hyacinth) 吸附含  $\text{Cr}(\text{VI})$  之培養液，觀察  $\text{Cr}(\text{VI})$  在植物組織中的轉換。結果發現，植物根部吸收  $\text{Cr}(\text{VI})$  的同時也將其轉化成較無毒的  $\text{Cr}(\text{III})$ ，然後  $\text{Cr}(\text{III})$  被傳輸到葉柄、葉子等其它組織。在根部的  $\text{Cr}(\text{VI})$

主要為水合物，而在葉柄則有一部份的 Cr( )是與草酸鹽配位體 (oxalate ligands)結合，並於葉部表面富含 Cr 化合物結晶，實驗指出此植物可將 Cr( )還原成 Cr( )。

【Lee *et al.*, 1995】利用 natural moss 移除水中 Cr( )和 Cr( )，其研究參數包括：pH 值、接觸時間、初始濃度、吸附劑使用量和溫度。以 Langmuir 等溫吸附方程式可得到最大吸附量 Cr( )為 18.9 mg/g 及 Cr( ) 7.1 mg/g。他們表示，使用管柱移除廢水中 Cr( )或 Cr( )的方法是可行的。

## 2.9 相關重金屬吸附文獻

【Scott, 1995】研究 Cr 在土壤和水中的表面反應，指出 Cr 在環境中是一種氧化還原反應性相當大的金屬物質，尤其是對 Cr( )及 Cr( )而言，Cr( )可以被錳氧化物氧化，而 Cr( )則可被針鐵礦物還原。

【Ajmal *et al.*,】使用經磷酸處理過後的鋁屑來吸附電鍍廠的 Cr( )廢液，研究結果指出；在 pH 值 < 2 時，於 8-50 mg/l 的廢液中，其移除率達可達到 100%。在經 0.01M NaOH 的反沖洗下，Cr( )的回收率可達 87%。

【孫氏等人，1996】利用鐵氧化物覆膜石英砂來吸附 Cr( )，研究結果顯示；在低 pH 值(0.8~1.5)所生成的覆膜石英砂，吸附 Cr( )的效率較佳，但在 pH 值 < 3 以下，有微量的鐵溶出，使吸附效果略降。若水中有 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>離子，會與 Cr( )競爭表面可吸附位置，所以造成 Cr( )的吸附能力降低。

【夏氏等人，1991】以非結晶性氧化鐵來吸附 Cr( )水溶液，研究指出隨著 pH 值的減少，其吸附量有增加之趨勢，以表面錯合模式模擬非結晶性氧化鐵在  $1.0 \times 10^{-3}$  及  $2.0 \times 10^{-3}$  M 濃度下對  $1.0 \times 10^{-4}$  M Cr( )之吸附，結果以形成外層錯合物之  $\text{SOH}^{2+}\text{-CrO}_4^{2-}$  及  $\text{SOH}^{2+}\text{-HCrO}^4$ ，推測非結晶性氧鐵對 Cr( )的吸附是以形成離子對之外成錯合物為主要之表面吸附反應。

## 2.10 熱破壞重金屬文獻

【魏氏等人，1996】對受鉛、鎘或鉻污染之土壤進行熱安定化之處理。使用以鎳鉻絲纏繞之不鏽鋼爐體作為熱安定化設備，利用電加熱的方式使爐體到達設定的溫度，將含重金屬之土壤於設定溫度下置入爐內，到達處理時間後，測試其受污染土壤加熱前後之重金屬溶出量，結果發現；鉛、鎘之溶出值接隨熱處理的時間增加及溫度升高，而有下降之趨勢，而鉻則呈現不規則跳動。

【Wunsch *et al.*, 1996】對焚化飛灰進行熱處理，再以連續萃取探討其中重金屬分布情形，結果發現利用熱處理對鉻、鎳並無安定化效果，而鋅、鎘、鉛及銅則可利用熱處理安定化；並表示利用熱處理可以使廢棄物中的重金屬抵抗溶出的能力增加，因此高溫燒結抑制飛灰中重金屬溶出可能是比較合理的方法。

【黃氏，2000】於含鋅及鉻電鍍污泥中添加飛灰進行熱處理，結果發現；隨著熱處理的溫度增加，其鋅和鉻的溶出值的降低主要是形成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  及  $\text{ZnCrO}_4$  物種結晶。

## 2.11 同步輻射之相關文獻

【Rinehart *et al.*, 1997】利用 XAS 研究 Portland cement 固化/安定化土壤中之 Cr( ), 結果顯示, Portland cement 並無法使 Cr( ) 轉變為 Cr( ), 且 Cr( )/ total Cr 愈大, 其銻 TCLP 溶出值愈高。建議於水泥中添加如 Fe<sup>2+</sup>化合物、硫化物, 可有效將 Cr( ) 還原。

【Hsiao *et al.*, 2001】利用 XAS 研究以水泥固化飛灰後, 銅之物種轉變, 實驗使用之標準品包括 CuCl<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、Cu(OH)<sub>2</sub>、CuO。將飛灰添加於水泥固化後, 發現其溶出值降低, 推測可能有一些化學反應, 經由 XAS 證實銅有下列主要之反應:

1. 羥基化反應 (水合/hydroxyation): CuCl<sub>2</sub> 轉變成 Cu(OH)<sub>2</sub>。
2. 氧化反應 (oxidation): Cu<sub>2</sub>O 轉變成 CuO。
3. 安定化反應: 利用傅立葉 fitting 結果得知, 於固化過程中飛灰之 Cu-O-Cu 第二層結構, 固化後較單純飛灰減少 0.12-0.22 Å, 推測也許是銅之物種於水泥-飛灰基質中安定化原因。

【Kelley *et al.*, 1999】利用水生風信子(*Eichhornia crassipes*)來模擬復育受銻 Eu( ) 污染之水體環境, 藉由 SEM 可觀察出 Eu( ) 主要吸附在根部表面。經由 XAS 證實, 在 Eu( ) 的周圍有 10~11 個 O 位於 2.44 Å 的位置, 其主要來自於表面根部官能基(Carboxylate group 及 Hydration)之鍵結反應。

## 第三章 實驗設備與方法

### 3.1 實驗設備、儀器與藥品

#### 3.1.1 實驗設備及儀器

12. 旋轉裝置，每分鐘  $30 \pm 2$  次之頻率旋轉裝置：TYPE 34R4BFCI-5R，Associated Design，Gearmotor，Chicago，USA。
13. 高溫灰化爐：程式控制器 N4440，WEST Co.，英國；max. temperature 1450，中聯高熱工業有限公司，台北縣，台灣。
14. 天平：LIBROR AEX-200B，可精秤至  $10^{-4}$  克，SHIMADZU Corp.，JAPAN，。
15. pH meter：pH/mV/TEMP. METER SP-701，SUNTEX，Taipei，Taiwan。
16. 恆溫烘箱：RHD-120L，max. temperature 200，RISEN，USA。
17. 離心機：Allegra 21 Centrifuge，ROTOR F0630，最大轉速 14500rpm，Beckman，JAPAN。
18. 火焰式原子吸收光譜儀 (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FAAS)：Z-6100，HITACHI，JAPAN。
19. X 光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer, XRPD)：X-RAY DIFFRACTOMETER D-500，SIEMENS Co.，Germany。
20. 比表面積分析儀(BET Micromeritics)：Gemini 2360，Micromeritics，USA。
21. 微波消化器：MDS-2000，CEM Corp.，USA。
22. X 光吸收光譜：Wiggler C (BL-17C)，Synchrotron Radiation Research Center，Taiwan。

23. 多功能掃描式電子顯微鏡 (Multi-Function Scanning Electron Microscope, M-SEM) : JXA-840 型 , JEOL , JAPAN , 主要配置 2 頻道之波譜儀 (Wave Length Dispersive Spectrometer, WDS)及英國 LINKS 公司 AN10000/85S 型之能譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)。
24. 固態核磁共振光譜儀 ( Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR ) : AVANCE 400 , BRUKER , Germany。
25. 元素分析儀 ( Elemental Analyzer, EA ) : vario EL CHNOS Elemental Analyzer , Elementar Analysensysteme GmbH Co. , Hanau , Germany。
26. X 光螢光分析儀 ( X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF ) : X-ray Spectrometer System 3063M , Rigaku , Japan。
27. 管狀高溫爐 : Tube Furnaces , Temp : room temperature~1200 , ELE : 220V, 50-60Hz, Wattage : 8000W, Young Chen Co, Taipei, Taiwan。
28. 傅立葉轉換紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) : BIO-RAD FTS-40 , USA。

### 3.1.2 實驗藥品

1. 硝酸銅  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  : G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany。
2. 三氧化鉻  $\text{CrO}_3$  : G.R 級 , Merck , Germany。
3. 硝酸( $\text{HNO}_3$ ) : 69% G.R.級 , Merck , Germany。
4. 鹽酸( $\text{HCl}$ ) : 37% G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany。
5. 冰醋酸 (  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ) : 98% G.R.級 , Merck , Germany。
6. 氫氧化鈉( $\text{NaOH}$ ) : G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany。

7. 三氧化鉻 (  $\text{CrO}_3$  ) : 99.9 % , G.R.級 , ALDRICH , USA。
8. 三氧化二鉻 (  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ) : 99.995 % , G.R.級 , ALDRICH , USA。
9. 氫氟酸 ( HF ) : 48 % G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany。
10. 1,5-diphenylcarbohydrazide : G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany。
11. 銅標準溶液 : Copper standard solution : 1000 mg/l , Merck , Germany。
12. 硫酸 (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) : 98 % , G.R.級 , Merck , Germany。
13. 鉻標準溶液 : Chromium standard solution : 1000 mg/l , Merck , Germany。
14. 濾紙 : (1) Ashless Circles # 42 , 90 mm , Whatman Co. , England。  
(2) Advantec glass fiber filter Gf75 , 142 mm , Toyo Roshi Kaisha Co. , Japan。
15. 過氧化氫 (  $\text{H}_2\text{O}_2$  ) : 30 % , G.R.級 , Ridel-de Haën , Germany。
16. Chromium( ) acetate hydroxide (  $\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)_7$  ) : G.R.級 , Alfa Aesar , Massachusetts , USA

### 3.2 實驗材料

1. 稻殼 (rice husk, RH) : 取自台中縣大甲鎮農會碾米廠 , 實驗前先去除髒物後 , 破碎到 50mesh 以下 , 置於  $105 \pm 5$  烘箱內 , 烘乾後以 1L 之 PE 瓶收集備用。
2. 稻殼灰 (rice husk ash, RHA) : 將去除髒物後之稻殼 , 置入直徑 20 公分之蒸發皿 , 以 900 高溫灰化 1 小時 , 待冷卻後破碎到 50 mesh 以下 , 烘乾  $105 \pm 5$  後以 1L 之 PE 瓶收集備用之。

稻殼和稻殼灰之元素定性分析及物理化學組成如表 3.1~3.2 所示：

表 3.1 RH 和 RHA 之元素定性分析

Sample	Elemental
RH	Si, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn
RHA	

表 3.2 RH 和 RHA 之三成份及固體 pH 分析

項目	RH	RHA	分析方法
水份(%)	9.89	1.43%	NIEA R203.00T
灰份(%)	21.56	80.57%	NIEA R204.00T
可燃份(%)	68.55	18.0%	NIEA R205.00T
pH	6.34	9.85	【黃氏等人，1996】

### 3.3 實驗步驟

#### 3.3.1 飽和吸附曲線實驗(見圖 3.1)

在 0.1 升之 PE 瓶內，配製不同濃度 ( 50、 100、 200、 500、 1000、 2000 及 4000 mg/l ) 之 Cu( )、 Cr( ) 金屬溶液 0.1 升與 RH 及 RHA 各 5g 於旋轉裝置上進行混合，於 0.5 ~48 小時內利用火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)分析不同時間(0.5、 1、 2、 4、 8、 12、 24、 36 及 48 hrs) 液體中之金屬濃度，再以 Langmuir 及 Freundlich 吸附方程式來模擬實驗結果，此處共進行了 252 批次之吸附實驗。

取上述飽和吸附實驗 252 個樣品中的 12 個固相物，以貴重儀器 (FTIR、 <sup>13</sup>C-NMR、 SEM 及 XAS)進行量測。由於貴儀時段有限，故僅量測其中 12 個。

#### 3.3.2 含重金屬之 RH 配製及熱破壞實驗(見圖 3.2)

為了將吸附重金屬後之 RH 予以減少體積，故於此設計“熱破壞”實驗，以利其灰渣之最終處理或回收再利用。實驗方法如下：於兩升之高密度聚乙烯(HDPE)瓶中，分別將 0.3147 mole CrO<sub>3</sub> 及 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O 水溶液(在 1.5L 去離子水中)與 RH 置於旋轉裝置上進行混合，旋轉 2 天後固液分離，固體置入烘箱內，以 105 ± 5 之溫度烘乾 3-5 天，取出後進行研磨備用。熱處理參數包括：重金屬種類 ( Cu 或 Cr ) 熱處理溫度 ( 105、 300、 500、 700、 900、 1100 )。

將上述人工所配製之重金屬 RH 置於 50 c.c 之坩堝中，將高溫爐爐體溫度升至預先設定之溫度後，再將含樣品之坩堝移入爐內，熱處理 2 小時後，將樣品取出冷卻至室溫。

### 3.3.3 RH 或 RHA 吸附實廠電鍍廢水實驗(見圖 3.3)

為評估 RH 或 RHA 吸附實廠電鍍廢水之可行性，故進行實廠測試，實廠廢水取至台中縣大里市之三家電鍍廠，分別以鍍鉻(A)、銅(B)及鎳(C)為主(見表 3.3)，實驗方法如下:取 10g RH 或 RHA 分別混合三廠廢水 (200 ml)，於旋轉裝置上混合 12 小時，固液分離後，量測液體中重金屬濃度及 pH 值。

### 3.3.4 樣品分析

針對固體樣品進行分析，分析項目及條件如下所述：

#### 3.3.4.1 X 光螢光分析儀 (*X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF*)

主要作元素分析。任何元素受到 X 光線照射時,會產生各元素之固有線譜，元素不同各線譜的波長亦不同。利用這種性質，將待用之樣品用 X 線照射，由各元素所發出的固有線譜，利用適當的分光鏡及檢出計以分析試料中的各種成份。

#### 3.3.4.2 傅立葉轉換式紅外光譜儀(*Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR*)

係以樣品分子震動頻率與紅外光源產生共振吸收原理，分子振動吸收能量的頻率和被吸收的紅外線輻射線頻率相同，利用干涉光譜轉換成紅外光譜鑑定樣品之分子結構。使光譜呈現特定吸收峰，主要運用於有機化合物的鑑定。

### 3.3.4.3 <sup>13</sup>C-固態核磁共振光譜儀 (*<sup>13</sup>C-Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, <sup>13</sup>C SS-NMR*)

核磁共振光譜學是基於某些特定原子核具有自旋角動量造成的磁矩而產生。當我們將這些原子核置於磁場內時，會選擇某些特定量化方向，而每一方向會對應到某特定能階，磁矩與外加磁場同向者應至較低能量，反之與外加磁場反向則對應至較高能階。吸收特定頻率的無線電波會造成原子核的躍遷，此特定頻率正比於此二能階的能量差。若以無線電波照射，當其頻率恰為  $E$  能量時，則處於低能階的核會吸收能量而進入高能階，這種改變自旋方向的現象，稱為核磁共振。因此 <sup>13</sup>C 核磁共振乃利用原子吸收無線電頻率，尋求有機物質分子構造。

### 3.3.4.4 元素分析儀 (*Elemental Analyzer, EA*)

將欲分析之物質在氧化銅等氧化催化劑存在下利用氧氣將其完全燃燒，轉變成二氧化碳、水、氮及氮之氧化物；再利用銅將氮之氧化物還原成氮。經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器(TCD)分別測定其含量，再經資料處理機運算，即可自動列計碳、氫、氮及硫之重量百分比。

### 3.3.4.5 多功能掃描式電子顯微鏡(*Multi-Function Scanning Electron Microscope, M-SEM*)

本研究利用 SEM 進行顆粒形狀及表面形態的觀察，以得知樣品吸附重金屬前後及熱破壞後之形狀變化。在直徑 15mm、高 6mm 的圓形碳錠上，以雙面膠帶固定樣品，於近真空狀態下進行鍍白金處

理，以增加樣品導電性。利用加負壓於金屬尖端上，以強電場將電子吸出尖端而形成很微小的電子束，在極高的真空中操作（ $\sim 10^{-10}$  torr）可得到高品質分辨率的影像。

#### 3.3.4.6 X-ray 繞射儀 (X-Ray Diffractometer, XRD)

物質的繞射圖譜可以同時提供多種資料，如利用繞射線發生的布拉格角度 (Bragg angle) 可鑑定物質的種類及結構，利用繞射線的波形可決定晶粒大小、晶格扭曲或晶格應力，以及利用繞射線強度 (Bragg intensity) 可定量混合物中各組成的比例。本研究操作時之相關參數設定為：Cu 陽極管，電壓 40 kV，電流 30 mA，掃描角度  $2\theta$  為 5 ~ 80 度，掃描速率為 0.05 ° / sec，掃描結束後，利用 JCPDS 圖譜資料庫，進行化合物種類鑑定。

#### 3.3.4.7 比表面積測定儀 (BET Surface Area)

利用氮吸附儀來進行比表面積的測試。樣品先行加熱（以不破壞樣品原性質的溫度為前提），將水分移除，藉抽真空或以惰性氣體烘烤的方式，清潔樣品表面，將含潔淨粉末之試管後置入液態氮中，調整溫度至可吸附的溫度點，調整氮氣及液態氮混流至一特定分壓比，求取粉末表面的氣體吸附量與分壓間的關係，進而求得比 BET 值。

#### 3.3.4.8 X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)

XAS 可分為兩部份：X 光吸收近邊緣結構 (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES) 用於分析原子的電子性質，如氧化價數

及 d-軌域電子佔有率；延伸 X 光吸收精細結構 ( Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS )配合傅立葉轉換( Fourier Transform, FT ) 分析原子周圍之局部幾何結構，如周圍原子種類、配位數 ( N)、原子間距離 ( R ) 及排列雜亂度 (  $\sigma^2$  )。

XAS 圖譜由 SRRC Wiggler C ( BL-17C ) 光束線測得，電子儲存環能量為 1.5 GeV、電流為 120~200 mA，其單光器調之能量範圍為 4-15 keV。實驗時標準品以穿透、含重金屬樣品則以螢光的方式，於室溫下進行，數據以 Win XAS 2.0【Ressler, 1998】軟體分析。

#### 3.3.4.9 事業廢棄物毒性特性溶出程序 ( Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP )

將熱處理前後含鉻或含銅之 RH 以 USEPA SW-846 Method 1311 (TCLP) 測試鉻或銅之溶出值。步驟如下：首先決定萃取液之種類，將 5g sample+96.5 mL 去離子水，攪拌五分鐘後測 pH 值，若 pH 值 < 5，則使用萃取液 A。若 pH 值 > 5，則再加入 3.5 mL 1.0N HCl，在 50 加熱 10 mins，冷卻至室溫，測 pH 值，若 pH 值 < 5，則使用萃取液 A；若 pH 值仍 > 5，則使用萃取液 B。萃取液 A 及 B 分別為 CH<sub>3</sub>COOH / NaOH 混合液，其 pH 值為 4.93 ± 0.05 ( 萃取液 A ) 及 2.88 ± 0.05 ( 萃取液 B )。量取 20 倍樣品重之萃取液，針對含鉻或銅 RH 進行 18 小時之萃取 ( 30 rev/min )，溶出液經高壓濾出後，使用 FAAS 分析萃取液之重金屬濃度。

#### 3.3.4.10 固體樣品之 pH 值測定

固體樣品與去離子水之重量比例 1:30 混合均勻震盪 1 小時後離心，以校正過之 pH meter 進行 pH 值之測定。

#### 3.3.4.11 燒失重之測定

為求得 RH 之燒失重，取適量 RH 置於已知重量( $W_1$ )之坩鍋後，精秤記錄其總重量 $W_2$ ，將樣品置入不同溫度(300~1100 )下之高溫爐加熱 2 小時，取出，冷卻，秤總重 $W_3$ ，所得之重量差即為該特定溫度之燒失重。其計算公式如下：

$$\text{燒失重}\% = [1 - (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1)] \times 100$$

### 3.4 實驗 QA/QC

銅或鉻的標準溶液(供 FAAS 使用),以 Merck 儲備溶液(1000 mg Cu( )/L 及 1000 mg Cr( )/L) 配製檢量線；再將儲備溶液稀釋至不同濃度，配製檢量線，每條檢量線至少需涵括六個不同濃度，每個濃度重覆三次，檢量線之相關係數 ( $R^2$ ) 須大於 0.995 始可使用，檢量線範圍如下，Cr( )為 0.5 ~ 4.00 ppm，Cu( )為 0.5 ~8.00 ppm。本研究並使用品管樣品標準溶液 (QC standard) 校正檢量線，每測完 20 個樣品須用 QC standard 查核檢量線是否適用，若回收率在 80 ~ 120 % 範圍之外，則須重新製作檢量線。

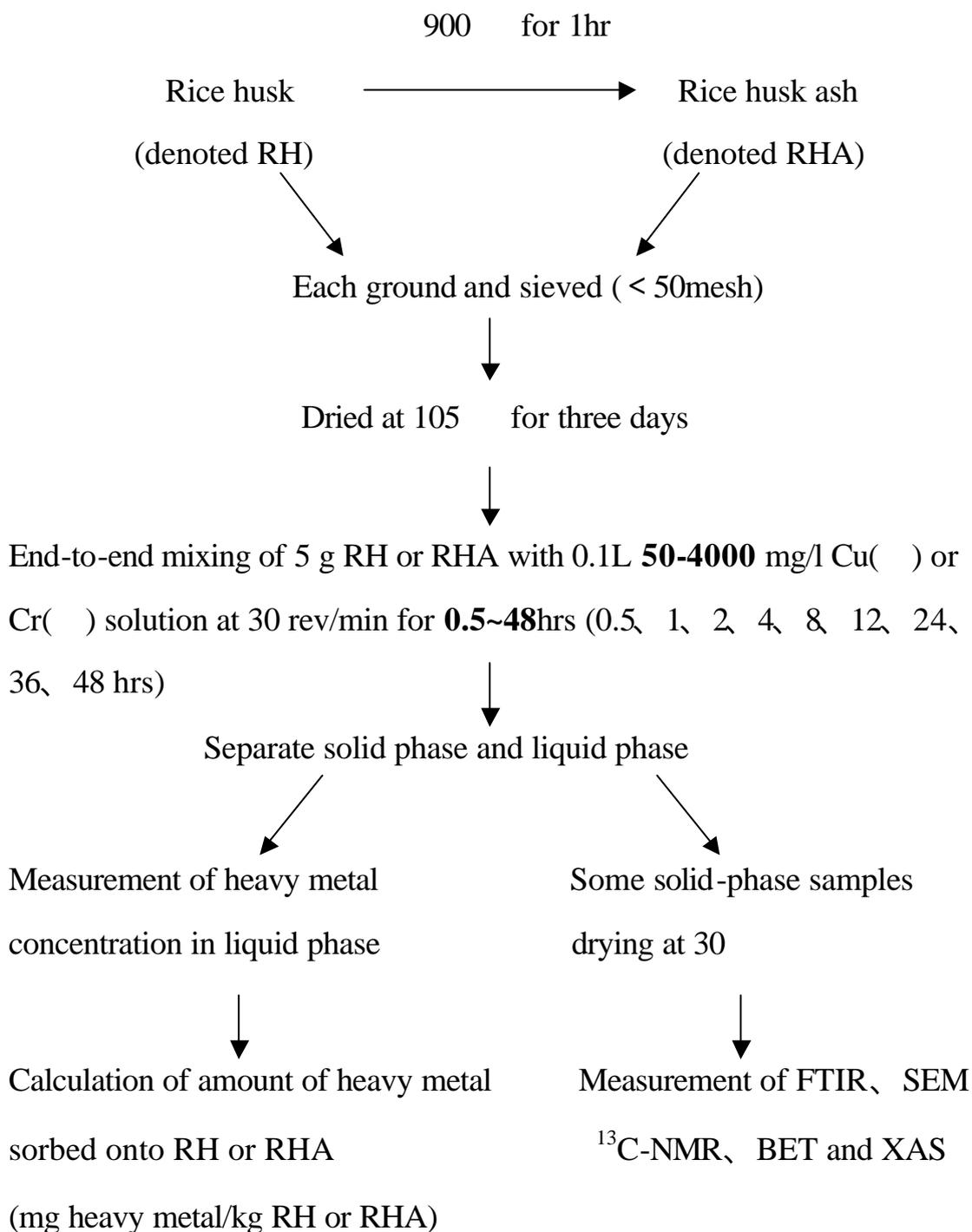


Fig 3.1 Experiment flowchart for sorption isotherms

End-to-end mixed 500g RH with 0.3147 mole  $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$   
or  $\text{CrO}_3$  (in 1.5L de-ionized water) at 30rev/min for 2 days

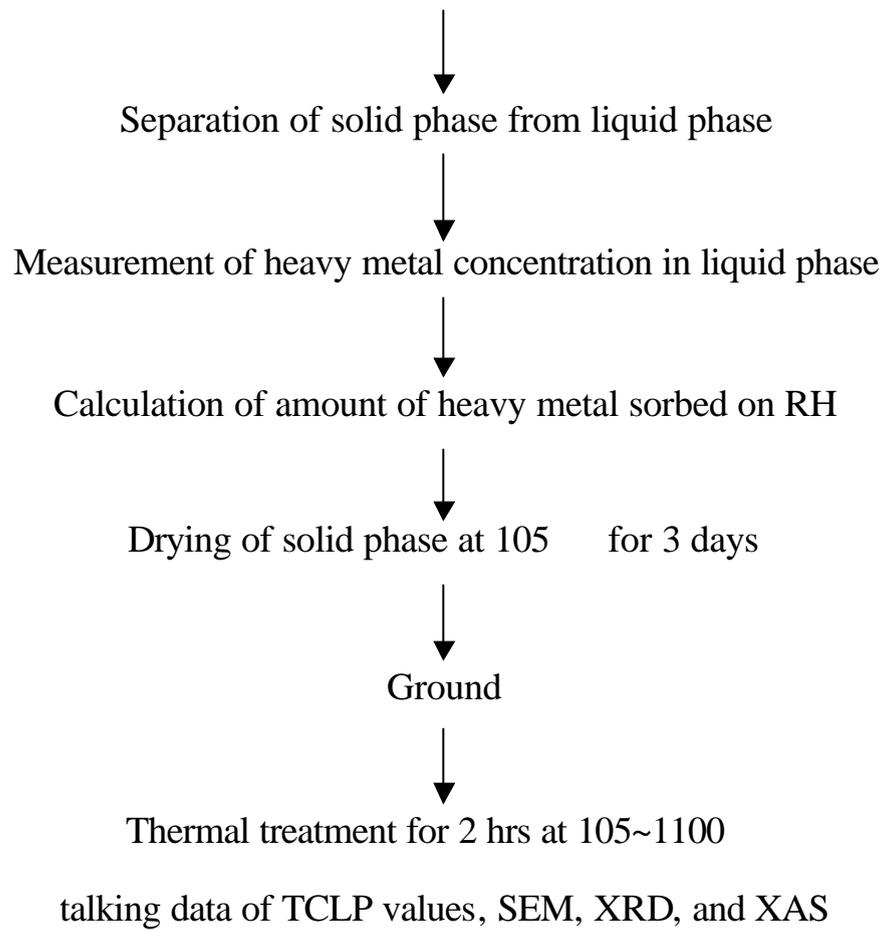


Fig 3.2 Flowchart for experiments related to the thermal treatment of heavy metal-sorbed RH

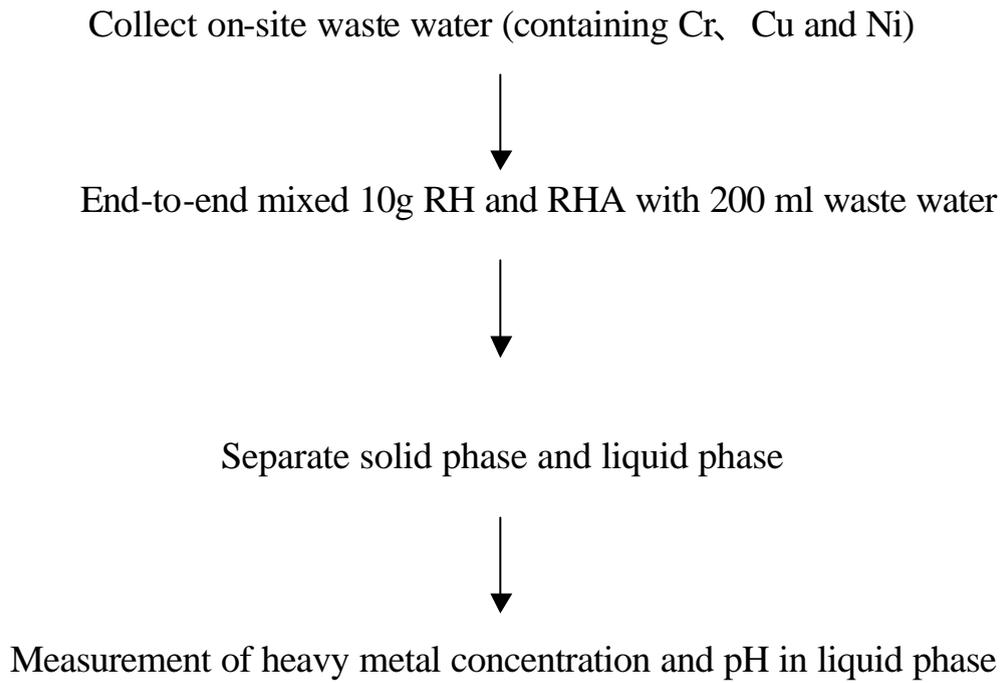


Fig 3.3 Flowchart for experiments related to the waste water mixed with RH or RHA

## 第四章 結果與討論

本章分為三個部份：(i) 以 RH 或 RHA 浸入 Cu( )或 Cr( )金屬溶液(50~4000 mg/l)，加以旋轉 0.5-48 小時，使重金屬吸附於 RH 或 RHA 之表面。所得實驗結果涵括：吸附曲線、BET、SEM、FTIR 和 NMR 圖譜分析及 XAS 之物種鑑定，(ii)熱破壞含銅或鉻之 RH，並將其灰渣進行 SEM、TCLP、XRD、BET 及 XAS 量測，(iii)以 RH 或 RHA 針對實廠電鍍廢水進行吸附實驗。

### 4.1 RH 或 RHA 對 Cu( )或 Cr( )之吸附實驗及其固相物之量測分析

#### 4.1.1 吸附實驗結果與討論

Cu( )吸附實驗結果如圖 4.1~ 4.2 所示；吸附量(mg/kg)隨著初始濃度的增加而增加，且 RHA 之吸附量大於 RH。

Cr( )吸附實驗結果如圖 4.3~4.4 所示；隨著 Cr( )初始濃度之增加，RH 與 RHA 的吸附量亦隨之增加；在低濃度 50~500 mg/l 溶液中，RH 與 RHA 的其吸附量並無明顯差異。在濃度大於 1000 mg/l (100Q 200Q 4000 mg/l)之 Cr( )溶液中，RHA 之吸附量略高於 RH。不論是 RH 或 RHA，對 Cr( )的吸附量均大於對 Cu( )的吸附量。

底下將吸附實驗結果以 Langmuir 及 Freundlich isotherms 進行模擬：取 48 小時為平衡吸附時間，將 48 小時之實驗數據代入 Langmuir 及 Freundlich 之恆溫吸附方程式中，「其中 Langmuir 吸附方程式所計算出來的最大吸附量並不符合實驗結果(表 4.1)，所以本研究的吸附

並非單層吸附」。

就 Freundlich 吸附模式而言，RHA-Cu 及 RHA-Cr 之  $n$ (吸附強度指標)與  $K$ (吸附容量指標)指標分別大於 RH-Cu 及 RH-Cr(表 4.2)，顯示 RHA 對銅、鉻的吸附效果皆優於 RH，與吸附實驗結果相符。

#### 4.1.2 固相物之儀器分析

為方便 RH 與 RHA 對銅或鉻之吸附現象做深入探討，本節特別針對在 2000 mg/l 銅或鉻溶液中，以 RH 及 RHA 樣品(吸附 12 或 48 小時後，其固體分離後的殘渣做下列儀器分析。

##### 4.1.2.1 SEM

觀察 RH 在吸附 2000 ppm Cu( )、Cr( )溶液 48 小時後之固體表面形態，由圖 4.5 可看出，RH 混合 Cu( )或 Cr( )溶液後，由於 Cu( )不具氧化能力，而 Cr( )具強氧化力，因此 Cr( )與有機物反應時，因氧化作用造成孔洞現象產生，由表層則可明顯看出纖維結構遭破壞，而圖 4.6 顯示因 RHA 之有機物質較少，故與 Cu( )或 Cr( )溶液反應前後則無明顯改變。

##### 4.1.2.2 $^{13}\text{C-NMR}$

圖 4.7 為 RH 與 Cu( )溶液吸附前後之官能基變化，從圖譜看其官能基變化不太明顯。而圖 4.8 則為 RH 與 Cr( )溶液反應前後，可明顯看出其官能基變化較多。圖 4.9 為 RHA 及 RHA-Cr-48 的  $^{13}\text{C-NMR}$  圖譜，因磁場與旋轉管不均勻所造成的旋轉支帶(spinning

side bands), 因此導致官能基不易明確判讀。表 4.3 為 RH 及其吸附 Cu 或 Cr 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 主要官能基的相對面積比; RHA 方面則無法進行量化比較(S/N 值偏低)。

#### 4.1.2.3 FTIR

RH 吸附含 Cu( )或 Cr( )溶液前後之圖譜如圖 4.10~4.11, 其所含官能基如圖上所示: 從圖譜可見, Cu( )離子與-OH 基反應相當明顯, 而 Cr( )則易與 Carbohydrates 反應。

在 RHA 吸附 Cu( )或 Cr( )方面, RHA 主要以含 Si-O 及 C-O 官能基為主, 分別為在波數在  $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  的 Si-OH、-COOH、及 -COH, 在  $1703\text{-}1722\text{ cm}^{-1}$  為-C=O, -C-OH 及在  $1050\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  為 Si-O-Si。從圖 4.12~4.13 可看出, Cu( )離子與-OH 基吸附離子交換, 導致-OH 基減少, 而與 Cr( )反應之官能基也有所消長。

#### 4.1.2.4 BET

由於氮氣無法吸附在 neat RH、RH-Cu 及 RH-Cr 固體樣品上, 因此無法量測其 BET 值。而針對 neat RHA 及 RHA-Cr-48 量測其 BET 值, 結果並無變化(RHA:  $21.4\text{ m}^2/\text{g}$ ; RHA-Cr-48:  $21.2\text{ m}^2/\text{g}$ ), 配合圖 4.6 的 SEM morphology, 可推測是因為 RHA 雖然含碳量約 35%, 但是其結構多為芳香族, 不易被 Cr( )氧化, 故其 BET 值並無什麼變化。

#### 4.1.2.5 固相物之 XAS 分析

研究結果如圖 4.14 (左側 panels)所示；RH 吸附銅 12 或 48 小時後之固相物，主要物種以  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  及  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的形式存在( $\text{CuO}$  僅佔 4~8%)，顯示銅能與 RH 中之-OH 基反應。圖 4.14 (右側 panels)為 RHA 吸附銅之固相物的結果，顯示  $\text{CuO}$  的含量佔 24~35%。

接著將能量座標轉至 k-space，並進行  $k^2$  之加權運算，將  $(k)k^2$  對  $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )座標作圖，圖 4.15 係以 XANES fitting 之比例，將標準品進行線性合成，該合成圖與樣品圖作疊圖比較，其兩者圖形大致吻合。

RH 或 RHA 吸附  $\text{Cr}(\text{VI})$  並進行還原，反應過後鉻物種以  $\text{Cr}(\text{III})$  形式為主(圖 4.16)，因此，無論是 RH 和 RHA 皆使  $\text{Cr}(\text{VI})$  還原成  $\text{Cr}(\text{III})$ 。但在 RH 之三價有機鉻百分比遠大於在 RHA 表面者。隨著 RH 吸附的時間增加， $\text{Cr}(\text{VI})$  下降到 12%，推測  $\text{Cr}(\text{VI})$  與 RH 之有機官能基發生氧化還原反應，使  $\text{Cr}(\text{VI})$  轉變為  $\text{Cr}(\text{III})$ 。而大部分的鉻在 RHA 上主要以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  形式為主，主要原因為，RHA 之製造係將 RH 加熱(900 °C, 1 小時)，故 RHA 的有機官能基較 RH 者為少，因此，RHA 吸附  $\text{Cr}(\text{VI})$  後，以有機鉻的形式存在者較少。比較  $(k)k^2$  合成圖與樣品圖作疊圖(圖 4.17)，在 48 小時後其圖譜相當吻合，而在 12 小時則效果不佳，目前無法解釋。

## 4.2 熱破壞含銅或鉻之 RH 實驗結果與討論

### 4.2.1 含銅或鉻之 RH 熱破壞後的重量損失

將 neat RH 及含銅或鉻 RH 進行熱破壞實驗，溫度由 300 1100，加熱時間為 2 小時，圖 4.18 結果顯示：隨著溫度的增加，含銅或鉻之 RH 重量也隨之減少，殘餘重量從 300 的 RH-Cu ( 45.7% ) 及 RH-Cr ( 48.2% ) 到 1100 的 RH-Cu ( 18.7% ) 及 RH-Cr ( 18.2% )。主纖維素在 900~1100 已被完全分解，以致殘餘重量有漸趨平緩的趨勢，藉此可達到廢棄物減量化的效果。

### 4.2.2 含銅、鉻之 RH 熱破壞後之 XRD 結果

表 4.4 為 RH 及含銅或鉻之 RH 於不同溫度熱破壞後之 XRD 量測結果，(XRD 圖譜詳見圖 4.19 4.21)。RH 有豐富的 Si 含量，隨熱破壞的溫度升高，在  $2\theta$  角度  $22^\circ$  處中可看出矽酸(silicic acid)含量增加，其  $\text{SiO}_2$  主要以 amorphous 形式存，在 1100 時則有結晶產生。

RH-Cu 加熱後主要結晶產物為  $\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{Cu}$ ，在 300 即有少量之  $\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{Cu}$  結晶產生，隨著熱破壞溫度增加，結晶現象越明顯，在 1100 時，亦伴有明顯  $\text{SiO}_2$  結晶產生。

RH-Cr 在熱破壞溫度小於 900 時，並無明顯結晶，在 900 時發現有少量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  結晶現象，至 1100 時則有  $\text{SiO}_2$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  結晶產生。

### 4.2.3 熱破壞不同溫度下含銅或鉻之 RH 之 TCLP 溶出結果

取熱破壞後之含銅或鉻 RH 的殘渣進行 TCLP 溶出試驗，其溶出率如圖 4.22，RH-Cu 隨著熱破壞的溫度增加，其銅溶出率有降低的趨勢，推測其所形成矽酸中之 silanol group(Si-OH)有利於銅的吸附，但在 1100 °C，溶出率有增加的現象，推測是 SiO<sub>2</sub> 形成 XRD 可偵測得的晶相時，將重金屬排至其表面上。且在加熱過程中，和銅吸附的有機物隨著溫度提高而被破壞，且銅主要物種為 Cu<sub>2</sub>O 及 Cu(依外觀顏色判斷)，而 Cu 可緩慢溶於醋酸中【Merck】，因此導致溶出率偏高。

另外，RH-Cr 隨著熱破壞溫度增加，溶出率亦隨之降低，推測原因除了矽酸中之 silanol group 有利於鉻的吸附，而熱破壞溫度大於 500 °C 時，Cr(III) 較易還原成安定不易溶出之物種 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(依外觀顏色判斷)，而在 1100 °C 時，溶出率稍微上升，推測原因亦是形成 SiO<sub>2</sub> 晶相，將重金屬排至表面。

就溶出值而言；RH-Cu 經熱破壞後，不符合銅之法規溶出標準(Cu：15 mg/l)，而 RH-Cr 卻遠低於法規溶出標準(Cr：5mg/l)，但不論是 RH-Cu 或 RH-Cr 經熱破壞後其溶出率均有明顯下降，顯示熱破壞對安定化重金屬為一可行的方式。

### 4.2.4 含銅、鉻之 RH 熱破壞後之 SEM/Mapping

本研究利用 SEM 針對熱破壞 RH-Cu 或 RH-Cr 的殘渣，進行表面觀察(放大 1000 倍)及對 Cu、Cr 進行 mapping，結果如圖 4.23 ~4.24 所示，RH-Cu 或 RH-Cr 在 300 °C 熱破壞 2 小時後，表面並無明顯變化，隨著溫度的增加，有熔融現象發生，在 900 °C 時更為明顯，主要為纖

維素碳化之結果(外觀為黑色)，從 mapping 圖形來看，在熔融之 RH 表面，其含銅或鉻之金屬亮點較少，與 TCLP 溶出值來比較，推測因熔融現象發生，將部份金屬包覆其中，以至於溶出值隨溫度增加而有減少的趨勢。在 1100 時，含銅、鉻之 RH 表面有少許破裂情形發生，推測原因為內部有機物在高溫時以氣體形式逸出。

#### 4.2.5 熱破壞含銅或鉻 RH 之 BET 結果

針對 900 1100 ，探討 RH 及含銅或鉻之 RH 於不同溫度熱破壞後，其 BET 值之變化，表 4.5 顯示加熱後 BET 值均有下降的趨勢，顯示高溫熱破壞後 RH 及含銅或鉻之 RH 由非結晶性變成結晶性，導致比表面積之大幅降低。

#### 4.2.6 熱破壞含銅或鉻 RH 之 XAS 結果

圖 4.25 含銅 RH 熱破壞之 XANES 及  $(k)k^2$  fitting 圖譜，當加熱溫度在 500 時，銅之物種以  $\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{Cu}$  為主。從圖譜來看，其 XANES 及  $(k)k^2$  fitting 皆相當吻合。肉眼觀察熱處理後之殘渣，在表面上有紅棕色的結晶物產生，與標準品  $\text{Cu}_2\text{O}$  對照後(圖 4.26)，有形成  $\text{Cu}_2\text{O}$  的可能性很高。

RH-Cr 後之殘渣則以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、及  $\text{CrO}_3$  為標準品進行 fitting。結果如圖 4.27 所示，在 500 時以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  為主，隨著加熱溫度到 700 時，則以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的為主要物種，而在 500 時，其 XANES 及  $(k)k^2$  fitting 圖形並不好，推測可能有其他物種產生，導致 fitting 不佳，原因需進一步探討。但不論是 500 或是 700 ，

其 Cr( )皆能有效地還原成 Cr( ), Cr( )之 pre- edge peak 幾已消失

### 4.3 實廠電鍍廢水案例分析

利用 RH 或 RHA 來吸附實廠廢水，以評估實際運用之可行性。廢水取至台中縣大里市之三家電鍍廠，分別以鍍鉻(A)、銅(B)及鎳(C)為主，其基本水質分析如表 4.6 所示；其中 A 廠廢水鉻濃度為 129.3 mg/l B 廠廢水以銅(22.6 mg/l)及鉻(24.5 mg/l)、C 廠廢水則以鎳(117.2 mg/l)及銅(23.1mg/l)為主。

經 RH 與 RHA 混合攪拌 12 小時後(30 轉/min)，由表 4.7 可看出；經 RH 處理過後的三家電鍍廢水，其主要所含之重金屬含量及 pH 值皆不合法規排放標準，而以 RHA 來處理時，則有良好的處理效果(以 A 廠為例，見圖 4.28)，顯示 RHA 有處理含重金屬廢水的潛能，但實廠廢液成份複雜，仍須作進一步之研究與經濟評估。

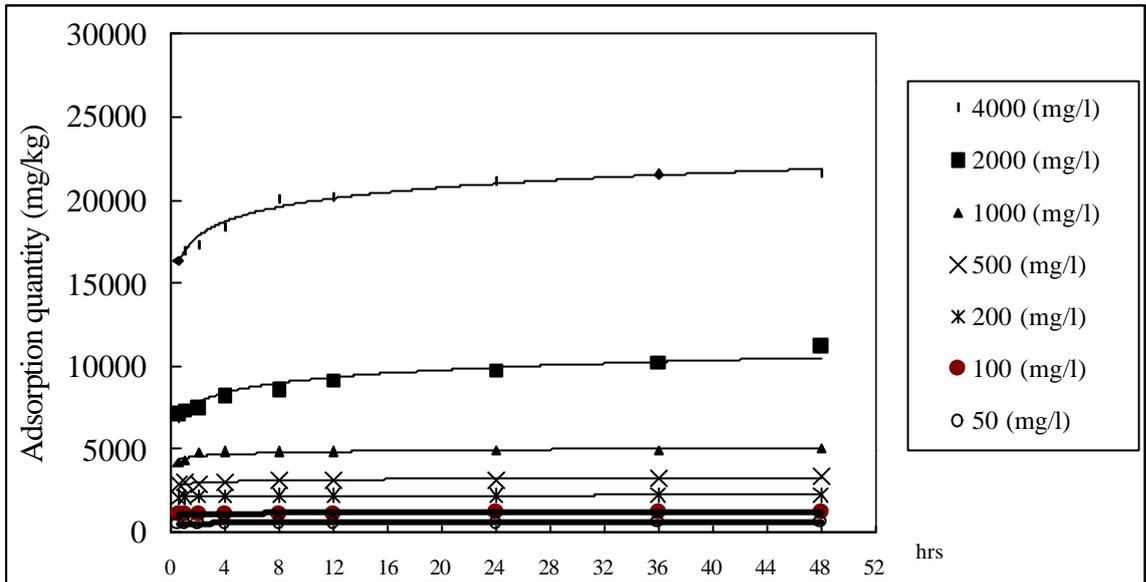


圖 4.1 RH 與 Cu( )溶液(50-4000 mg/l)之平衡吸附曲線

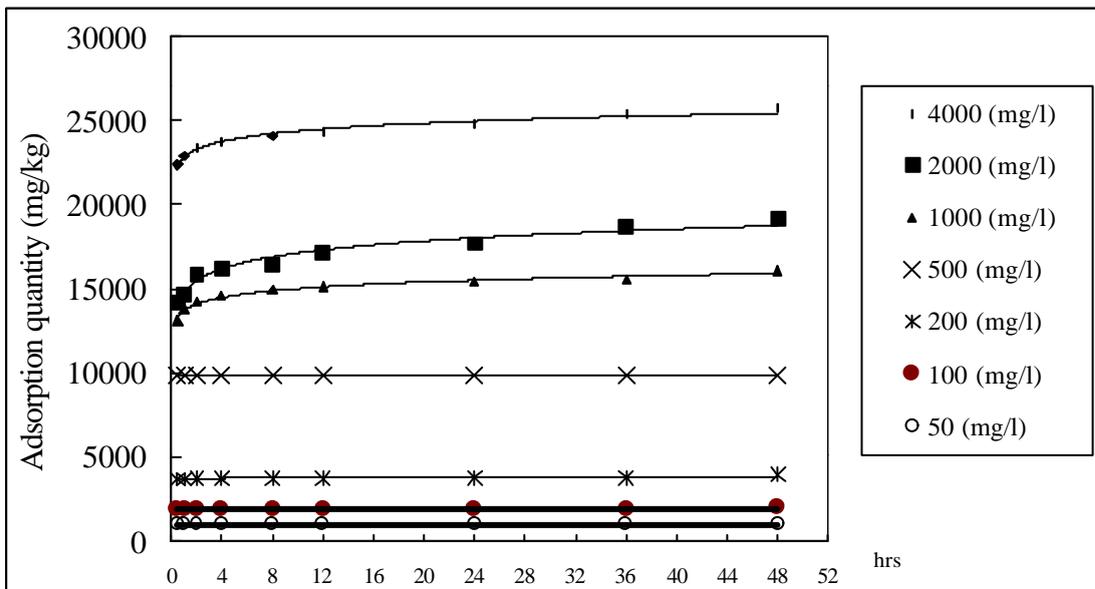


圖 4.2 RHA 與 Cu( )溶液(50-4000 mg/l)之平衡吸附曲線

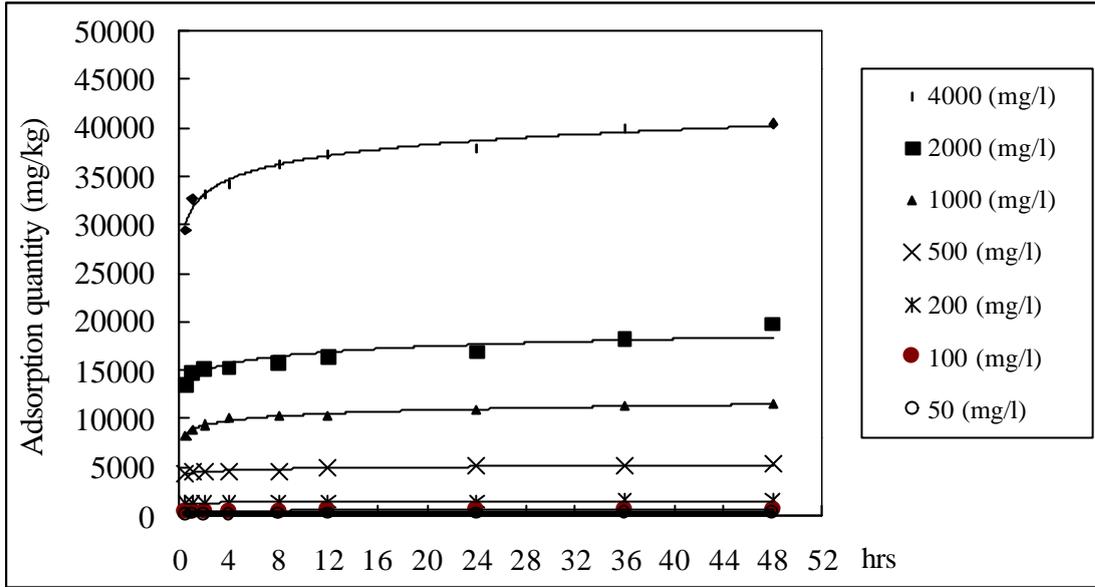


圖 4.3 RH 與 Cr(VI) 溶液(50-4000 mg/l)之平衡吸附曲線

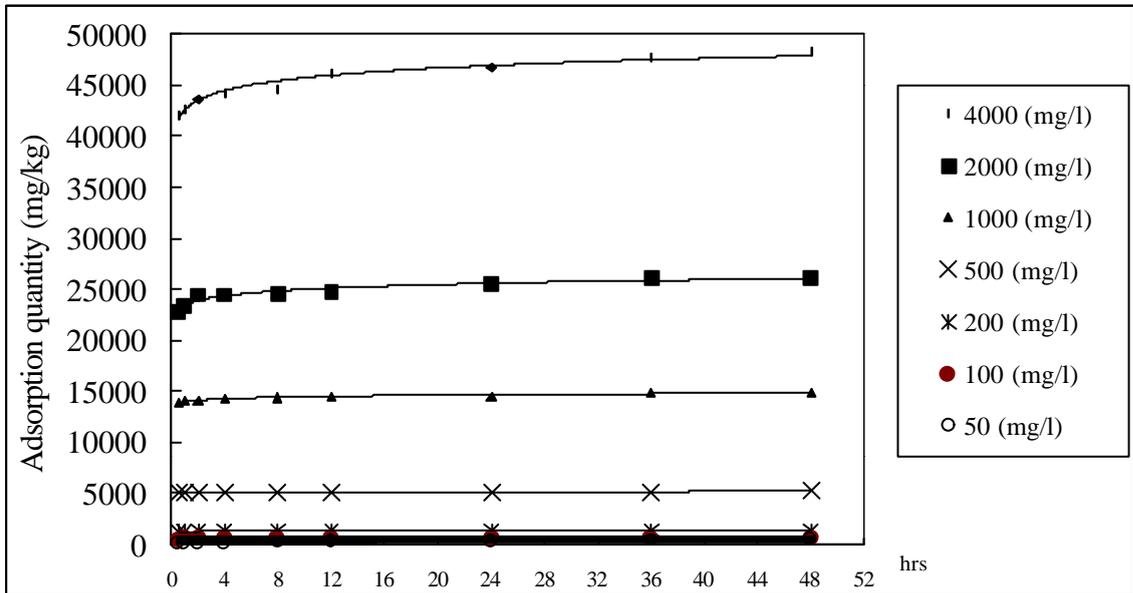


圖 4.4 RHA 與 Cr(VI) 溶液(50-4000 mg/l)之平衡吸附曲線

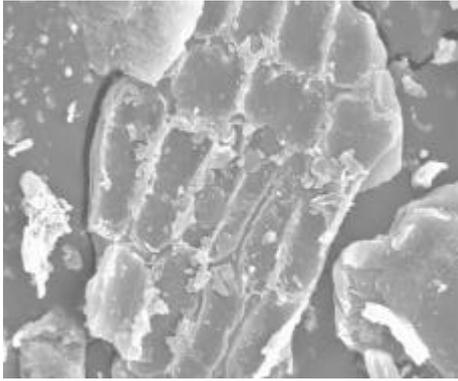
表 4.1 Langmuir 等溫吸附模式

sample	線性方程式	R <sup>2</sup>	Q(mg/kg)
RH-Cu	Y=0.0328X+0.0001	0.9898	10000
RHA-Cu	Y=0.0002X+0.0001	0.9496	10000
RH-Cr	Y=0.1153X-0.0002	0.9909	*
RHA-Cr	Y=0.06X+0.00008	0.9119	12500

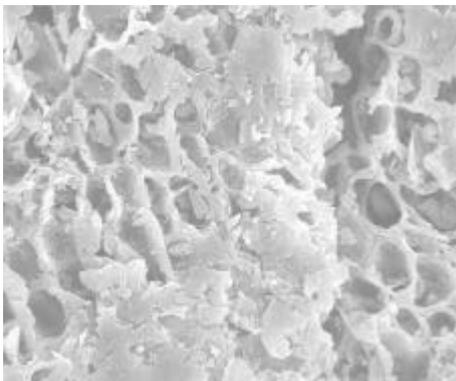
\* cannot be calculated

表 4.2 Freundlich 等溫吸附模式

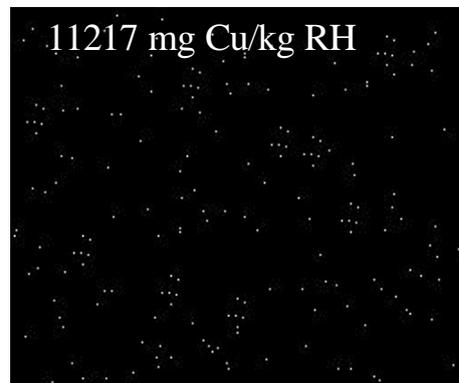
sample	線性方程式	R <sup>2</sup>	K	n
RH-Cu	Y=0.6625X-4.0961	0.9465	8.0x10 <sup>-5</sup>	1.51
RHA-Cu	Y=0.3183X-2.5705	0.8663	2.7x10 <sup>-3</sup>	3.14
RH-Cr	Y=1.2343X-5.2886	0.9767	4.3x10 <sup>-6</sup>	0.79
RHA-Cr	Y=1.2632X-5.3623	0.9528	5.2x10 <sup>-6</sup>	0.81



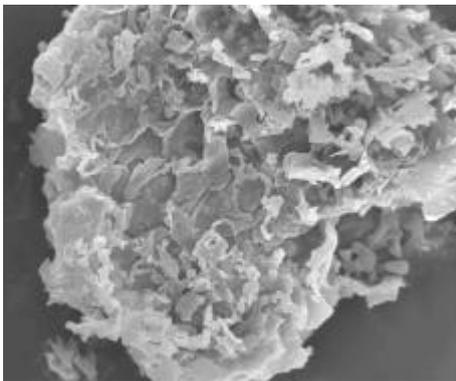
Neat RH



RH-Cu-48 hrs



Cu mapping of RH-Cu

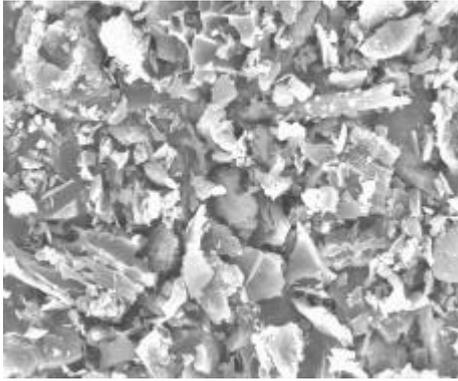


RH-Cr-48 hrs

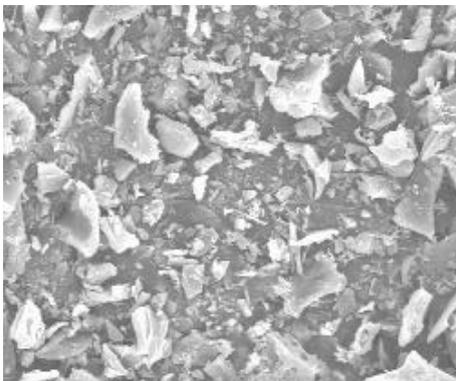


Cr mapping of RH-Cr

圖 4.5 單純 RH 及其混合 2000 mg/l Cu( )或 Cr( )溶液 48 小時後，固體物之 SEM 照相(× 1000 倍)及銅或鉻 mapping。



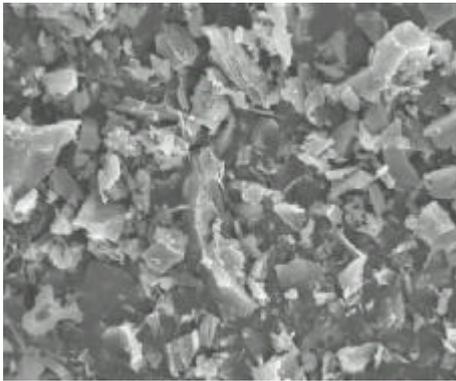
Neat RHA



RHA-Cu-48hrs



Cu mapping of RHA-Cu



RHA-Cr-48hrs



Cr mapping of RHA-Cr

圖 4.6 單純 RHA 及其混合 2000 mg/l Cu( )或 Cr( )溶液 48 小時後，固體物之 SEM 照相(× 1000 倍)及銅或鉻 mapping。

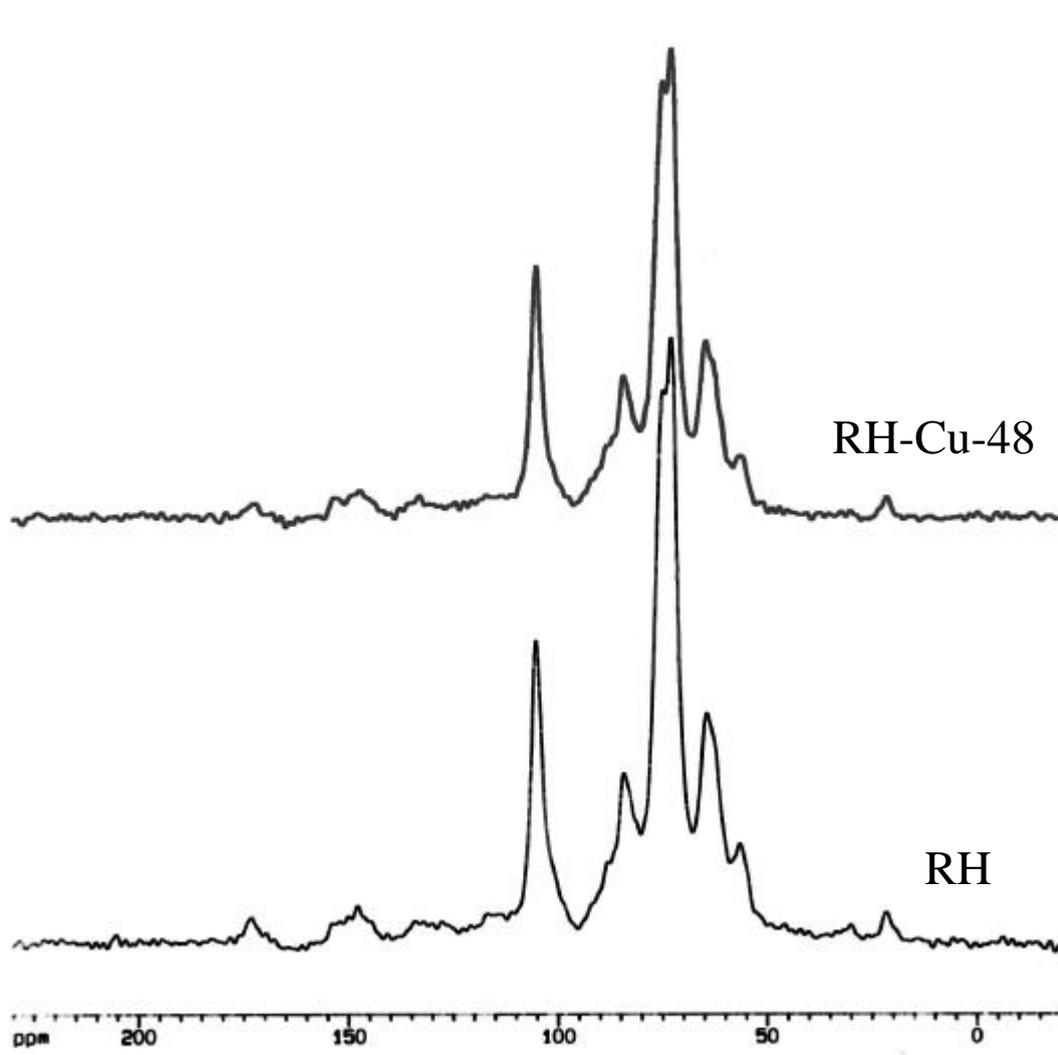


圖 4.7 RH 及其混合 2000 mg/l Cu( ) 溶液 48 小時後，固體物之  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜。

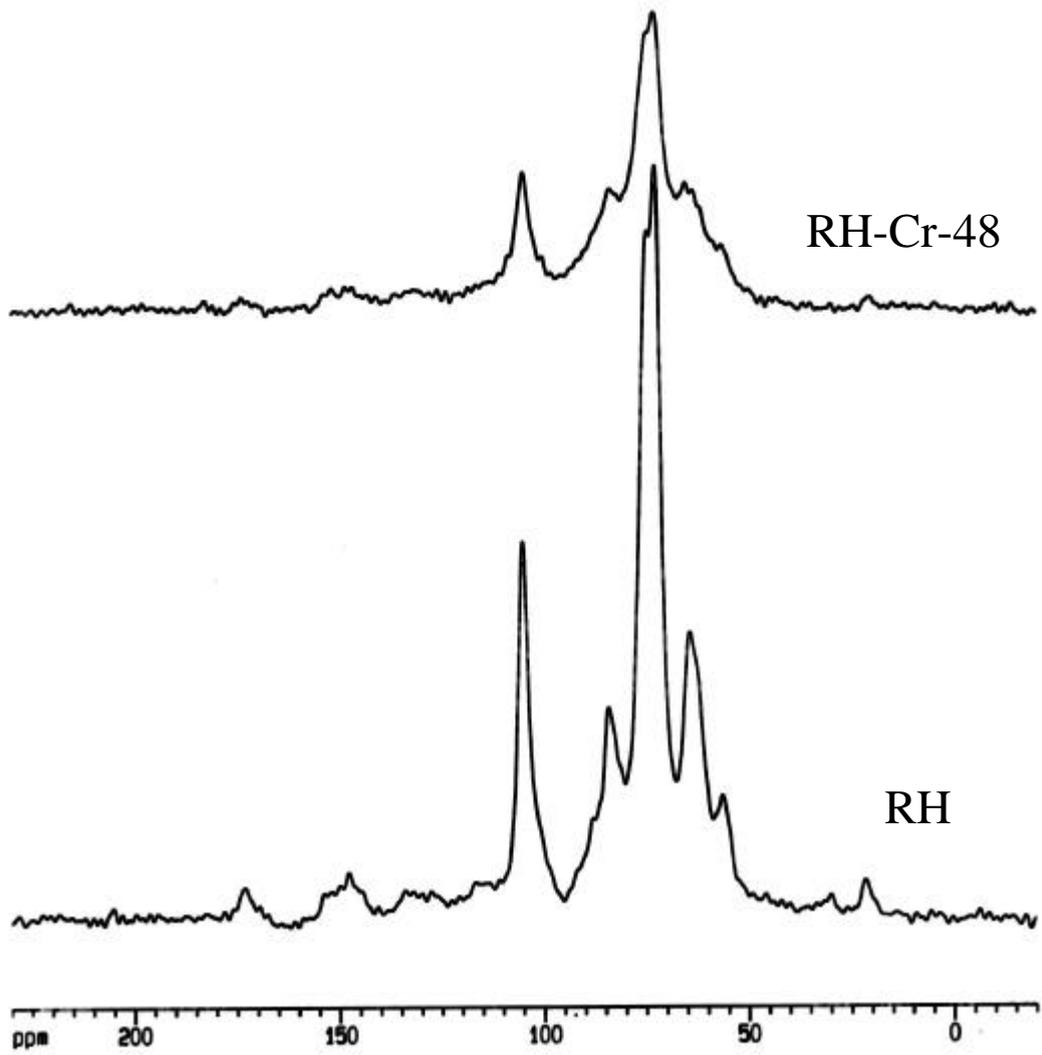


圖 4.8 RH 及其混合 2000 mg/l Cr( ) 溶液 48 小時後，固體物之  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜。

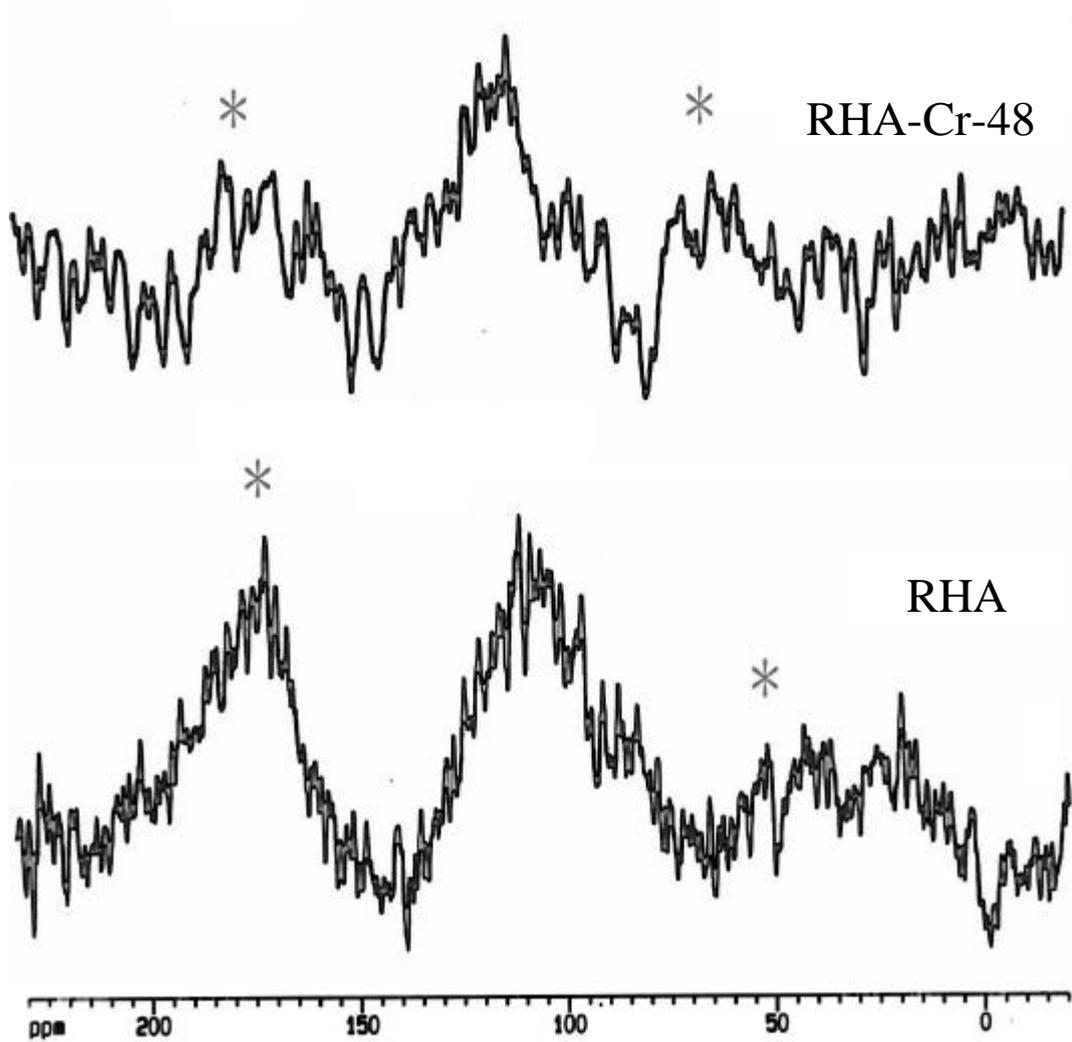


圖 4.9 RHA 及其混合 2000 mg/l Cr( ) 溶液後，固體物之  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜(\* : spinning side bands)。

表 4.3 RH 及其吸附 Cu 或 Cr 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 主要官能基的相對面積比

sample	peak area of various carbon-containing group				
	200-160	160-110	110-90	90-50	50-0
	Carbonylic	Aromatic	Polysaccharides	Carbohydrates	Aliphatic
RH	100	353.3	471.9	1957.4	191.3
RH-Cu-48	91.4	232.5	358.6	1454.2	80.5
RH-Cr-48	92.2	264.8	288.6	1072.7	99.3

1600-1650	aromatic $-C=C$ vibration ; $-C=O$ stretch from H-bonded conjugated ketones ; and $-COO-$ asymmetric stretch
1400	$-OH$ and $-CO$ deformation from alcoholic and phenolic phenolic $-OH$ ; and $-COO-$ symmetric stretch
1200-1220	$-CO$ stretch and $-OH$ bending from $-COOH$
1020-1050	$-CO$ stretch of poly-saccharides ; and $Si-O$ stretch from silicate impurities

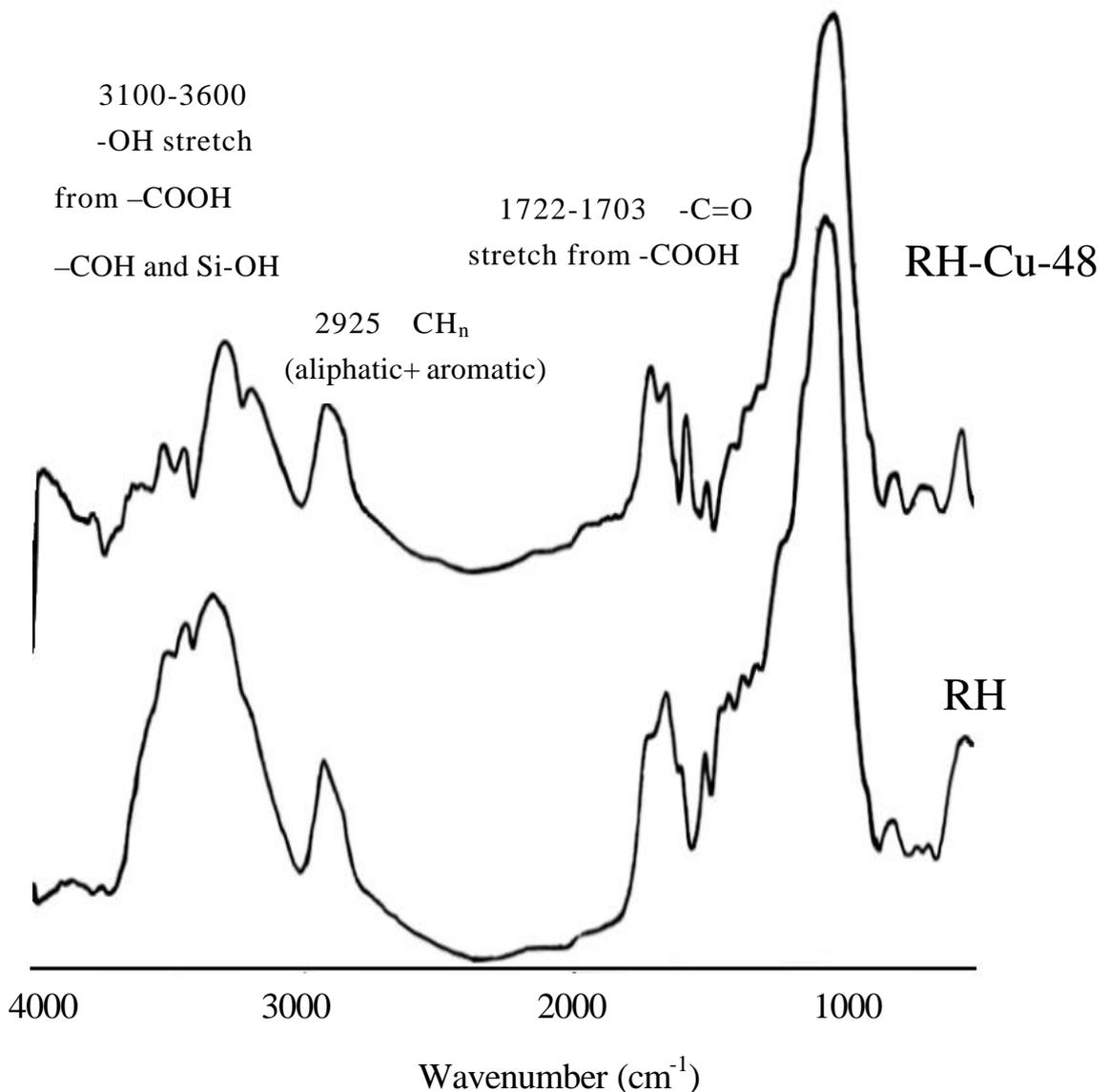


圖 4.10 RH 及其混合 2000 mg/l Cu( ) 溶液 48 小時後，固體物之 FTIR 圖譜。

1600-1650 aromatic  $-C=C$  vibration ;  $-C=O$  stretch from H-bonded conjugated ketones ; and  $-COO-$  asymmetric stretch  
 1401  $-OH$  and  $-CO$  deformation from alcoholic and phenolic phenolic  $-OH$  ; and  $-COO-$  symmetric stretch  
 1200-1220  $-CO$  stretch and  $-OH$  bending from  $-COOH$   
 1020-1050  $-CO$  stretch of poly-saccharides ; and  $Si-O$  stretch from silicate impurities

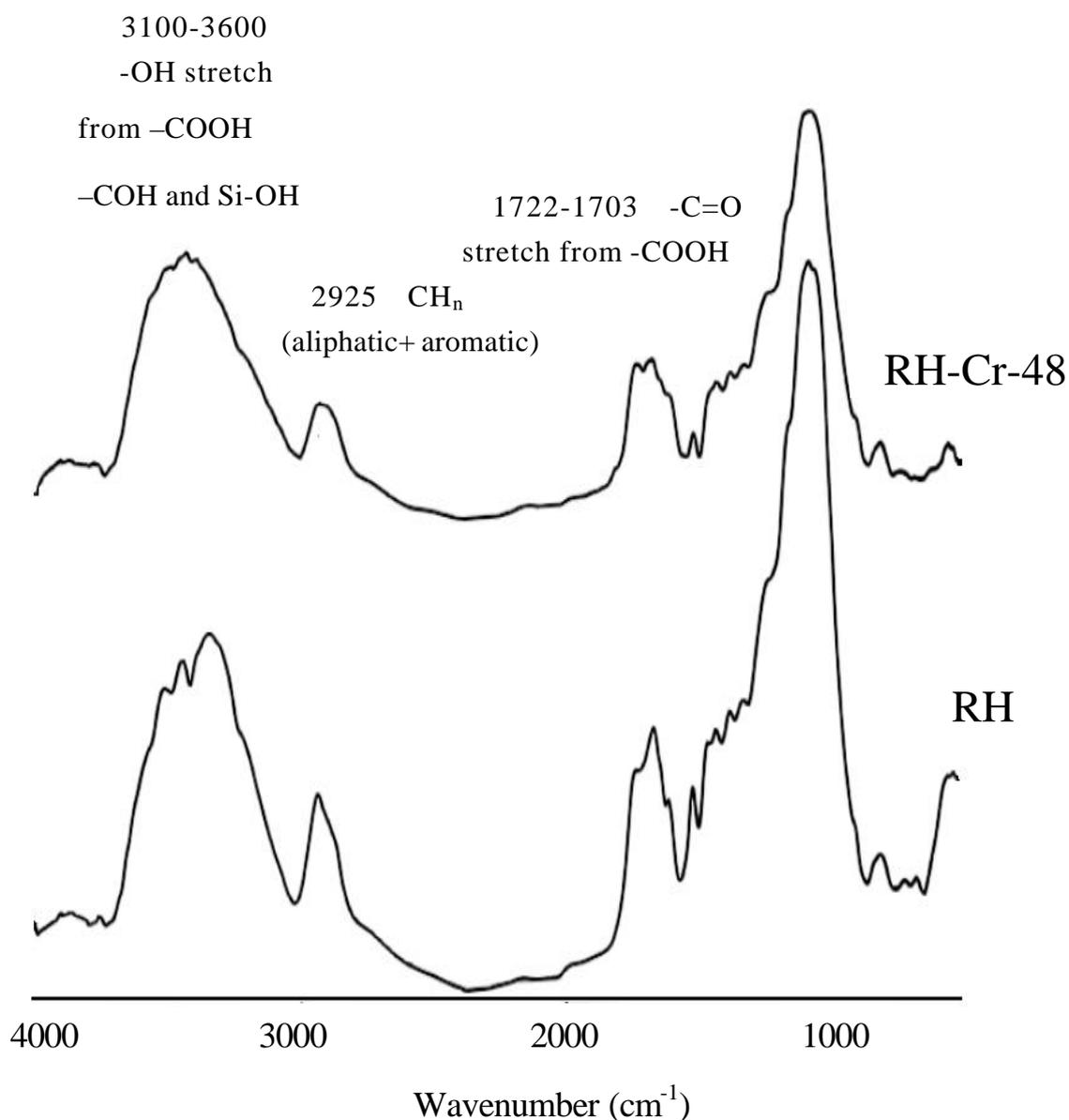


圖 4.11 RH 及其混合 2000 mg/l Cr( ) 溶液 48 小時後，固體物之 FTIR 圖譜。

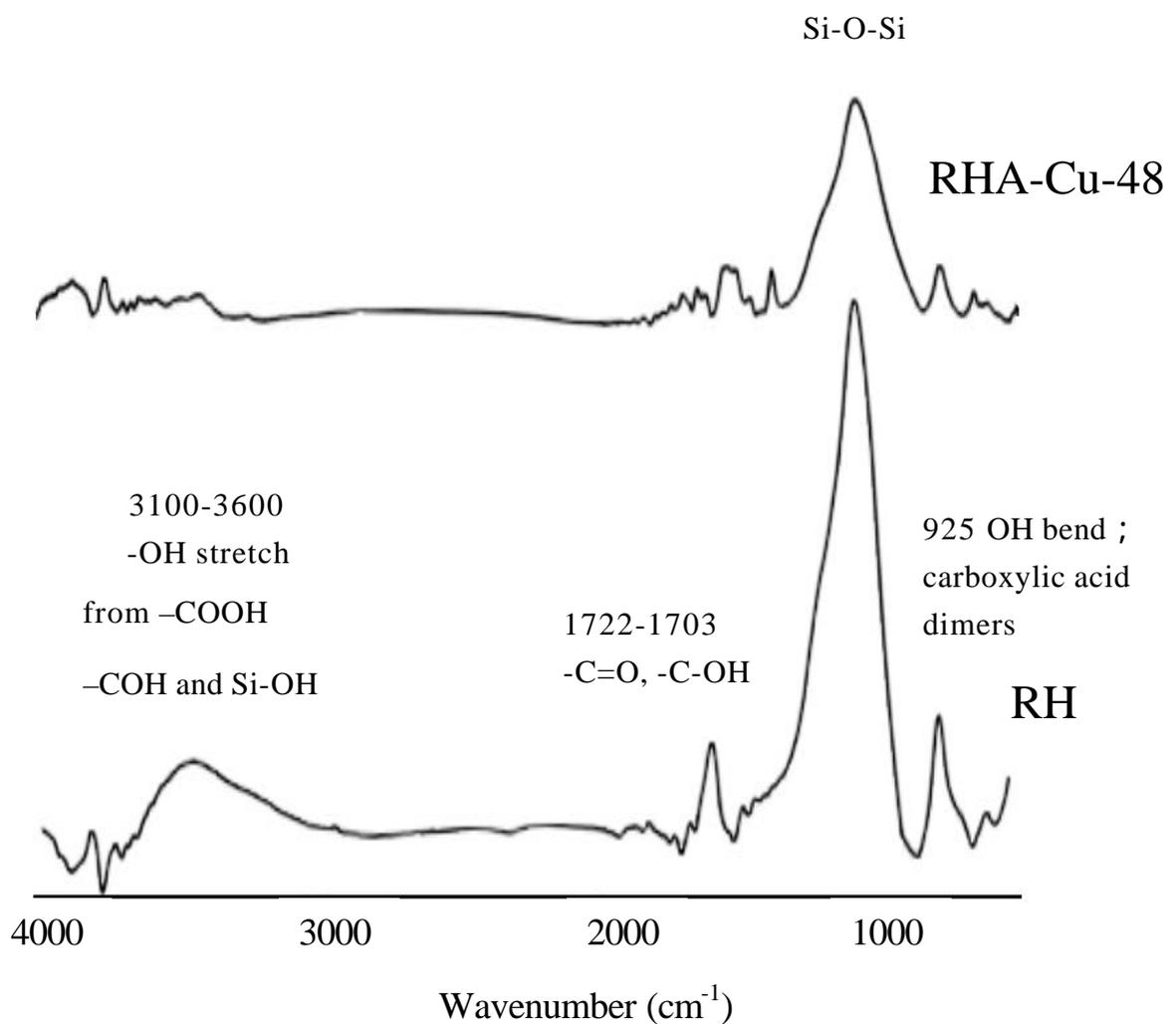


圖 4.12 RHA 及其混合 2000 mg/l Cu( ) 溶液 48 小時後，固體物之 FTIR 圖譜。

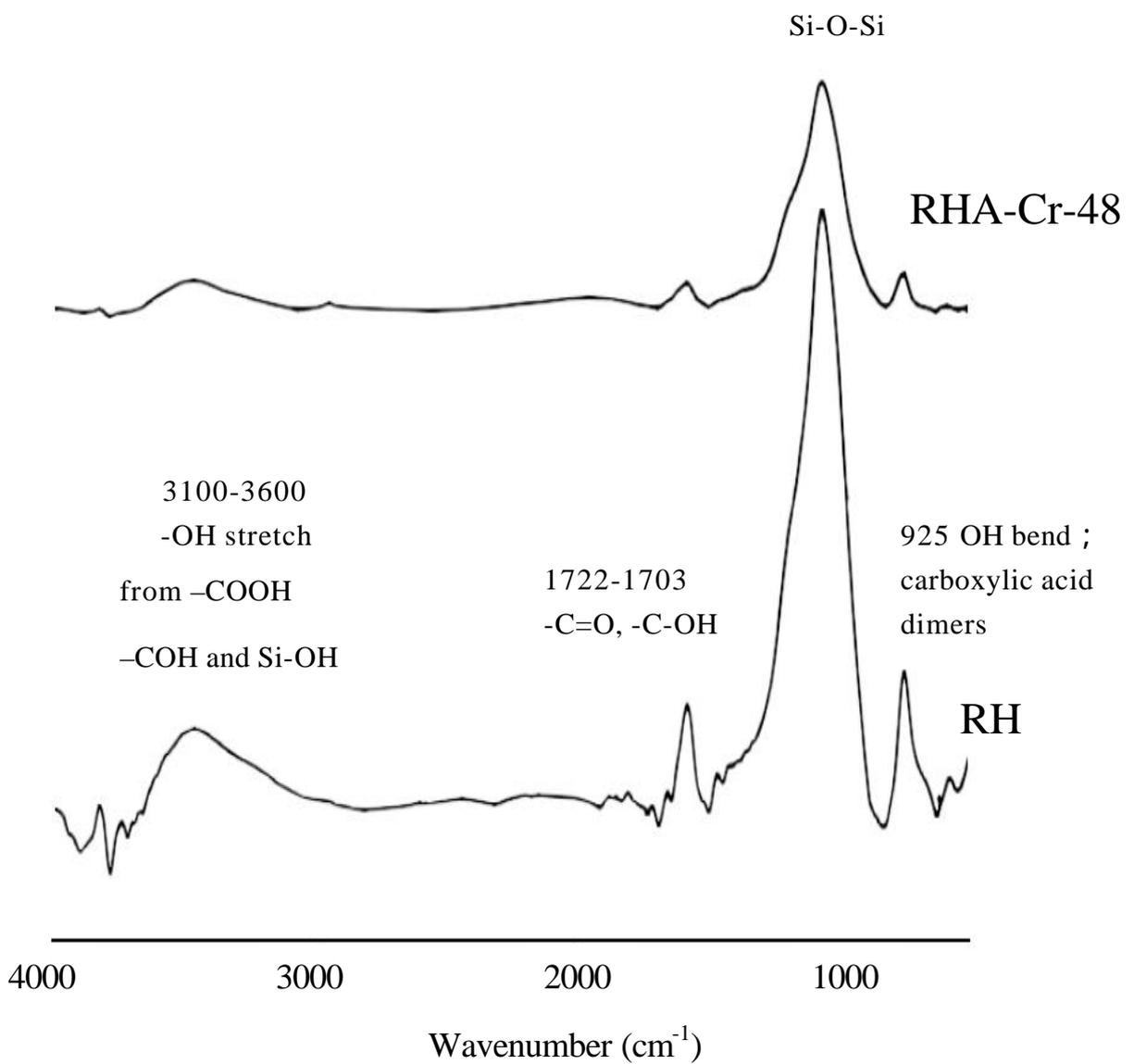


圖 4.13 RHA 及其混合 2000 mg/l Cu( ) 溶液 48 小時後，固體物之 FTIR 圖譜。

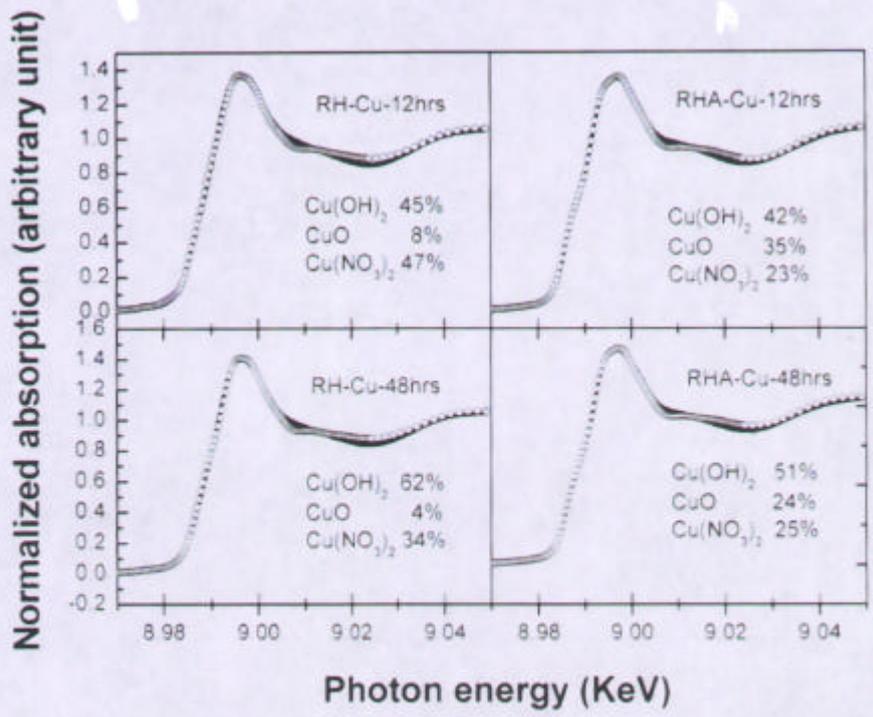


圖4.14 RH 和RHA 混合 2000 mg/l Cu(II)溶液12及 48小時之XANES fitting 圖譜

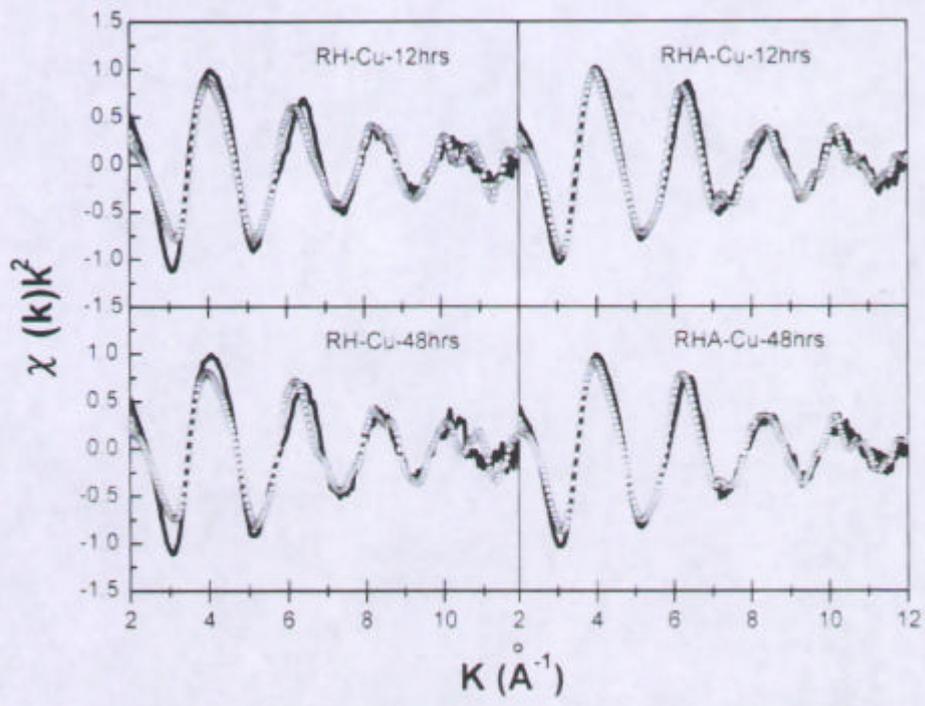


圖4.15 RH 和RHA 混合 2000 mg/l Cu(II)溶液12及 48小時之  $\chi(k)k^2$  fitting 圖譜

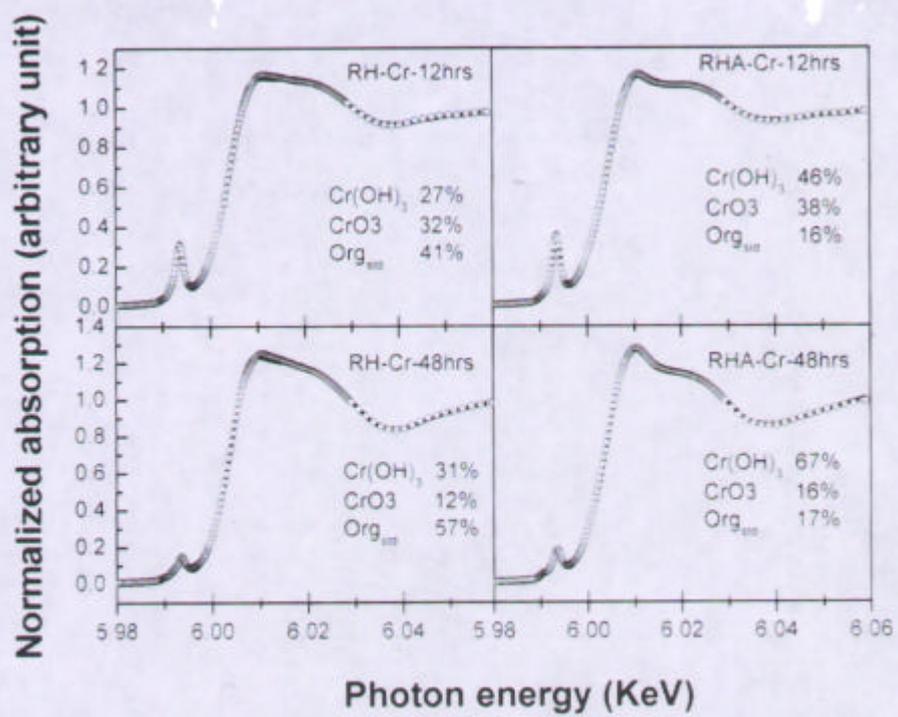


圖4.16 RH 和RHA 混合 2000 mg/l Cr(VI) 溶液12及 48小時之 XANES fitting 圖譜

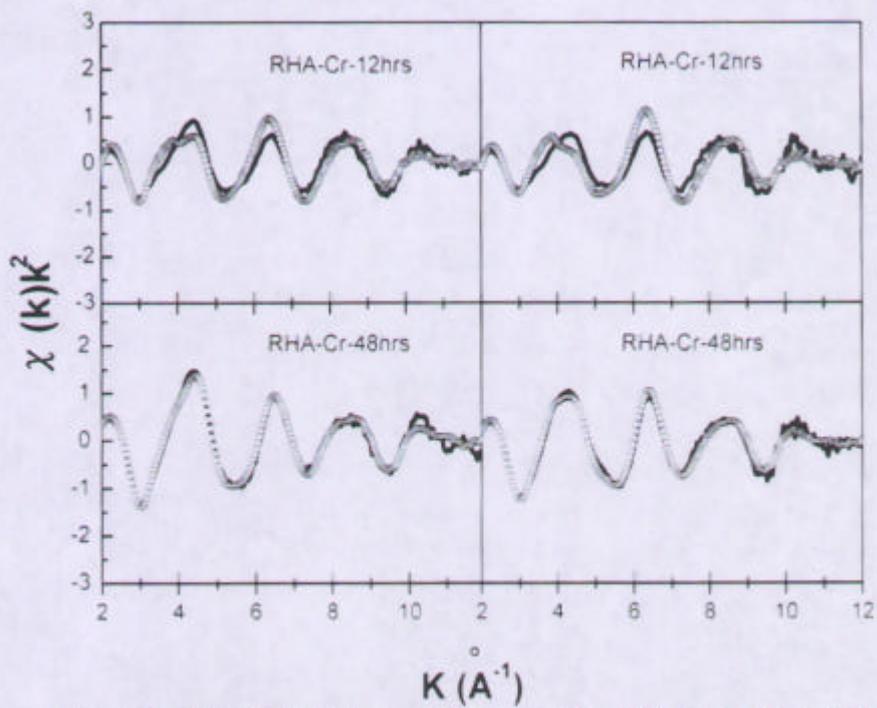


圖4.17 RH 和RHA 混合 2000 mg/l Cr(VI)溶液12及 48小時之  $\chi(k)k^2$  fitting 圖譜



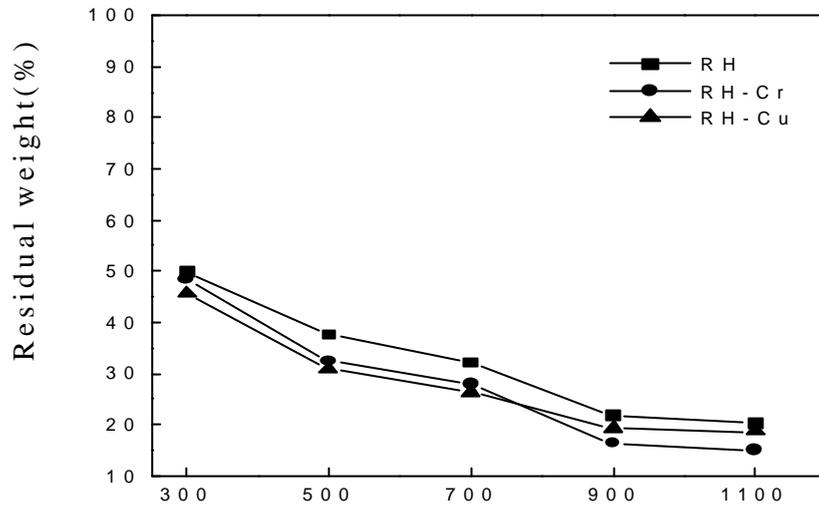


圖 4.18 RH 及含銅或鉻之 RH 在不同溫度熱破壞後之剩餘重量

表 4.4 RH、及含銅或鉻之 RH 在不同溫度熱破壞下 XRD 測得結果

temperature( )	XRD-detectable Species		
	RH	RH-Cu	RH-Cr
300	-	Cu <sub>2</sub> O、 Cu	-
500	-	Cu <sub>2</sub> O、 Cu	-
700	-	Cu <sub>2</sub> O、 Cu	-
900	-	Cu <sub>2</sub> O、 Cu	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1100	SiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O、 Cu、 SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 、 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

- : no species detectable with XRD

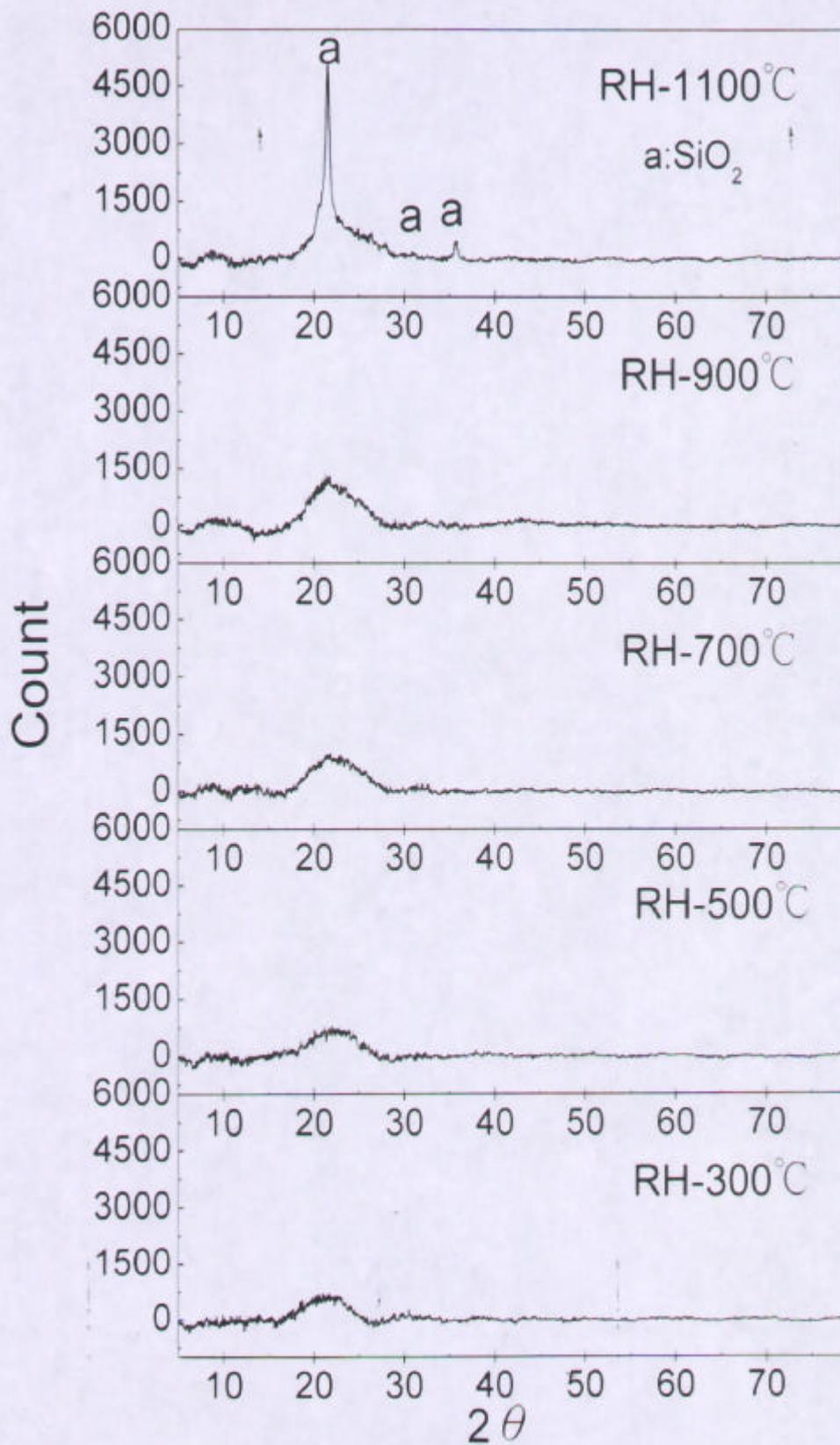


圖 4.19 不同溫度熱破壞下RH之XRD圖譜

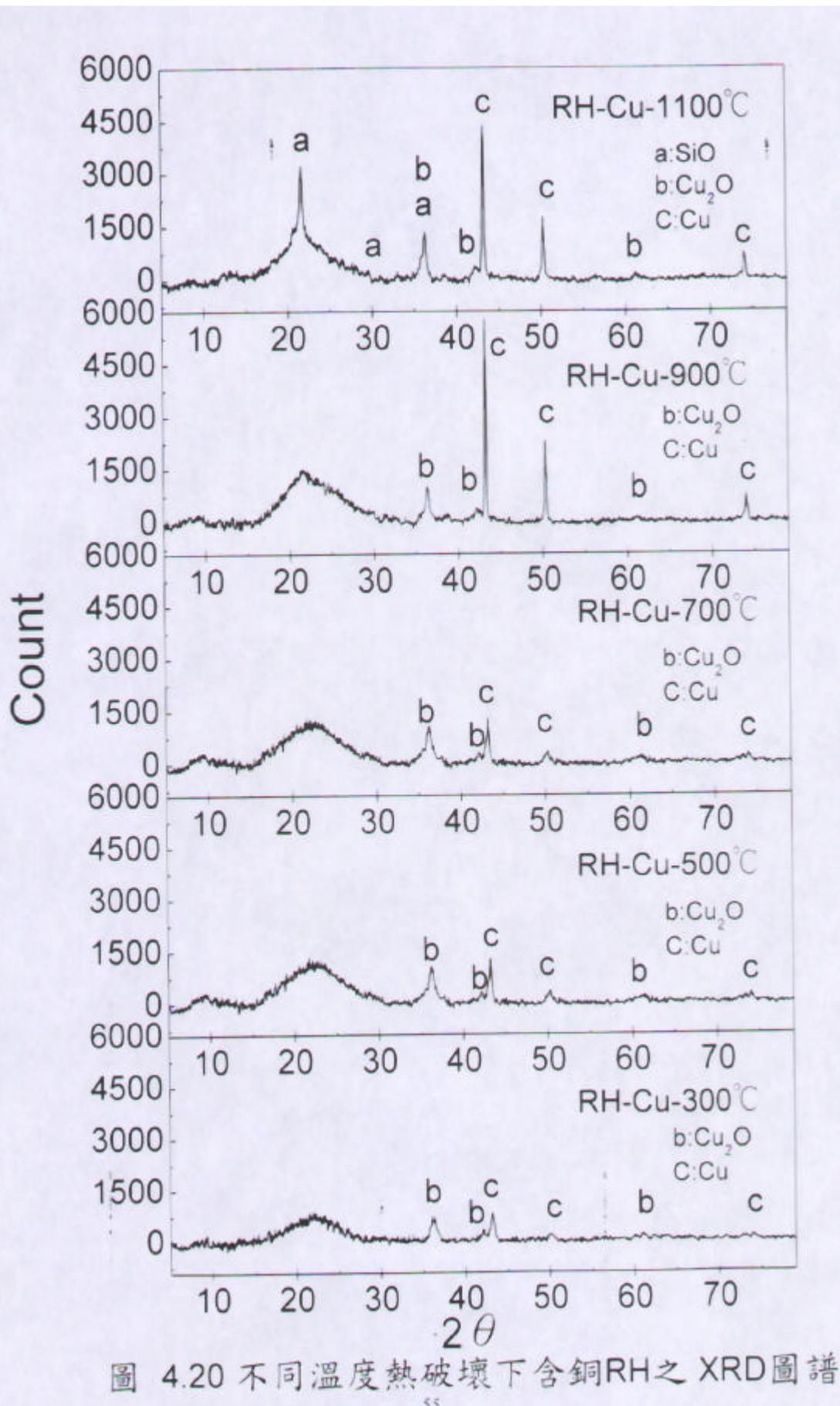


圖 4.20 不同溫度熱破壞下含銅RH之 XRD圖譜

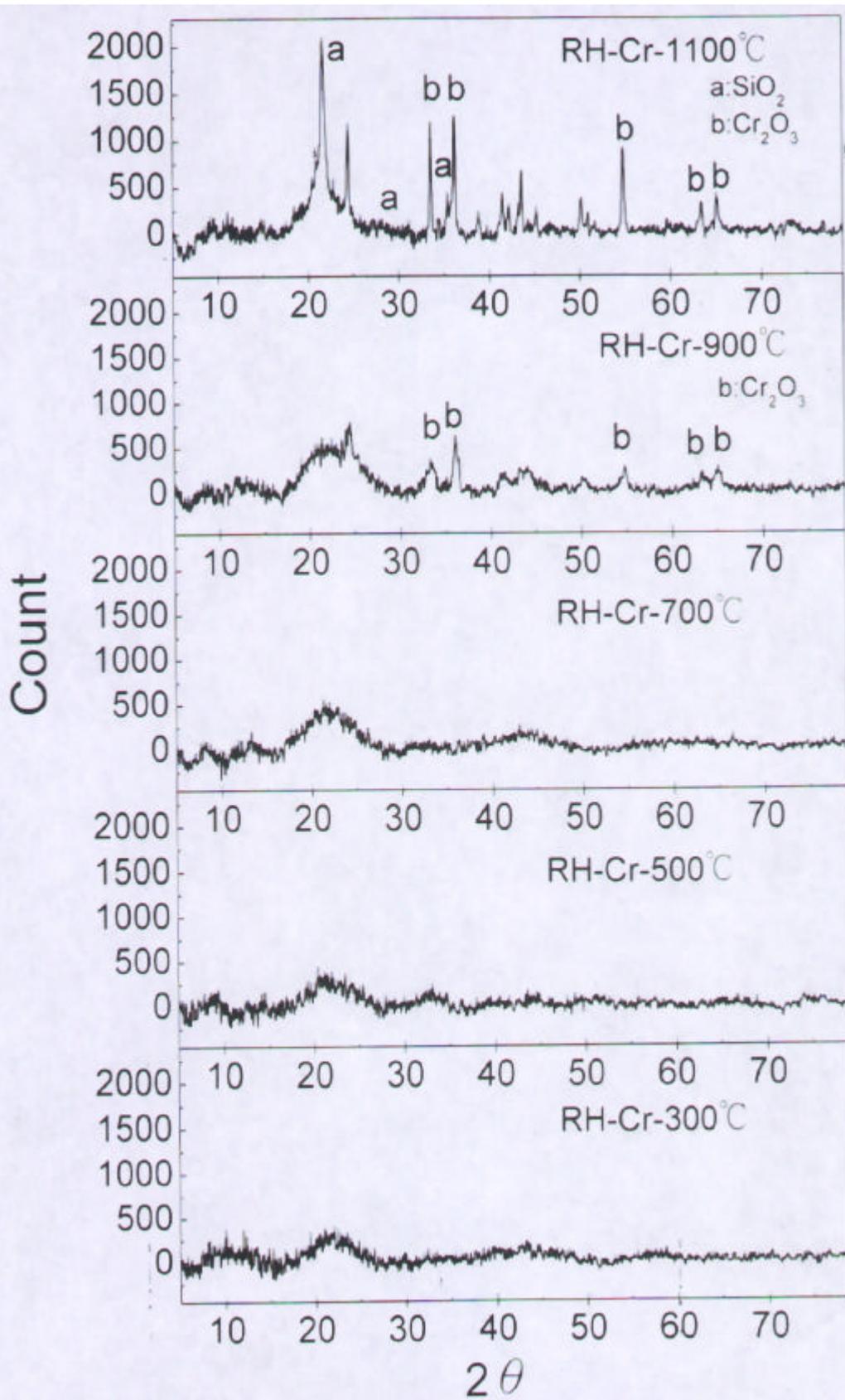


圖 4.21 不同溫度熱破壞下含鉻RH之 XRD圖譜

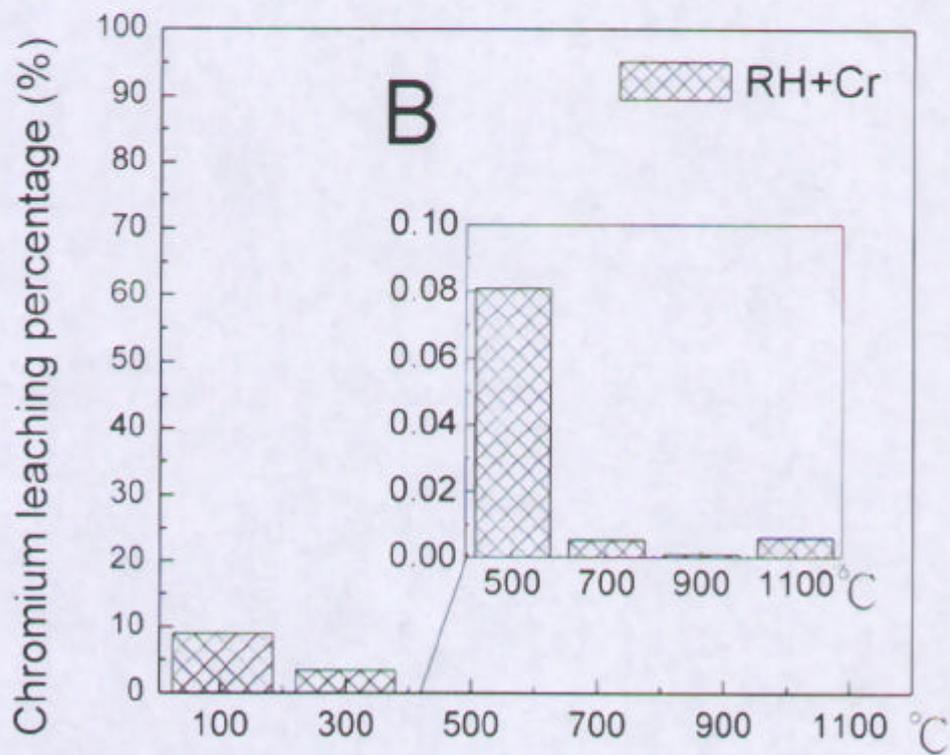
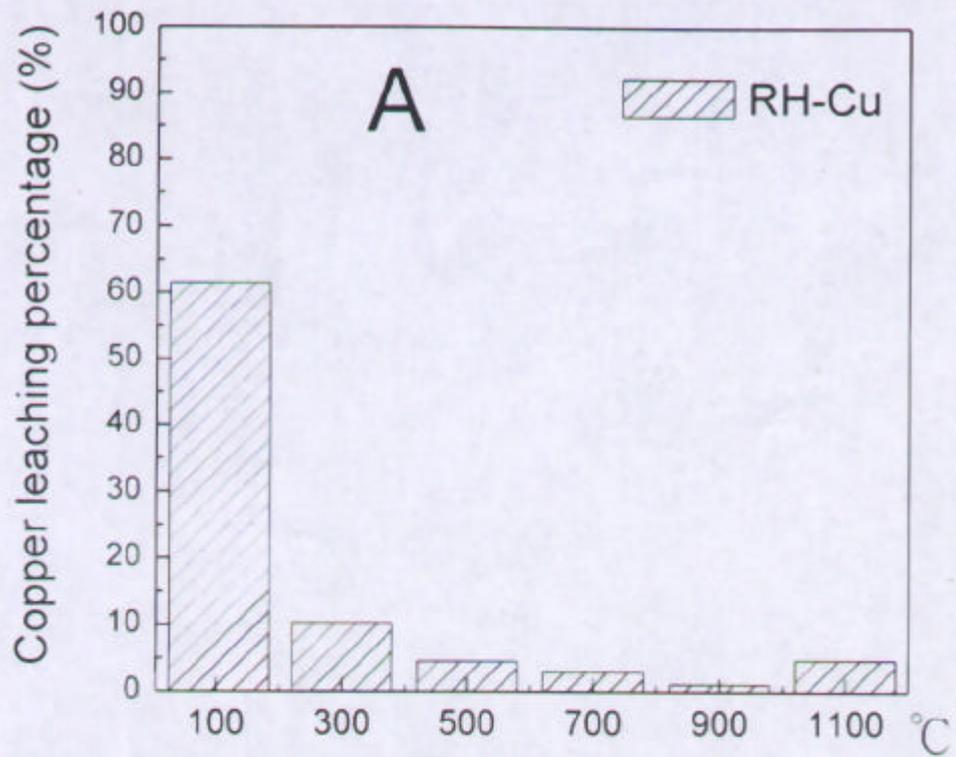
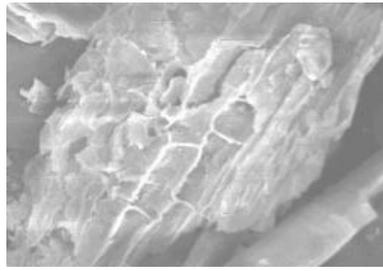


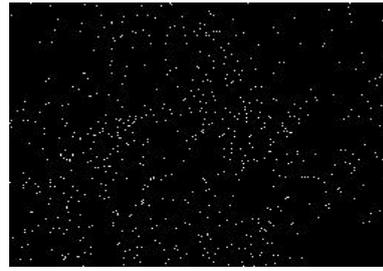
圖4.22 不同溫度下

A: RH-Cu TCLP溶出率

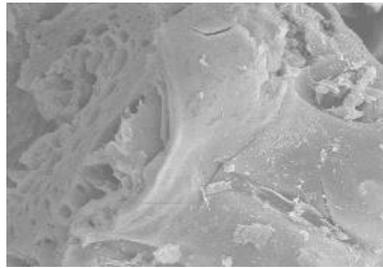
B: RH-Cr TCLP溶出率



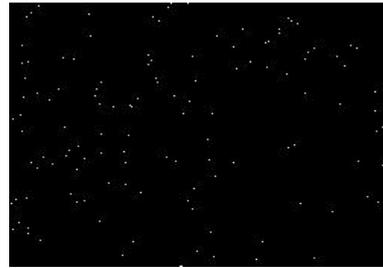
(a) RH-Cu-300



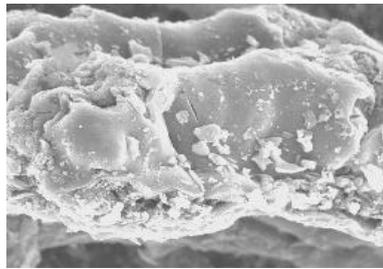
Cu mapping of (a)



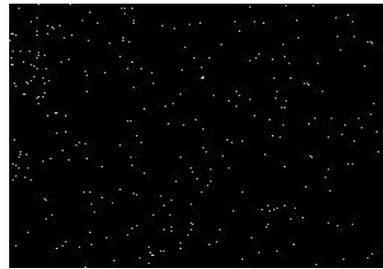
(b) RH-Cu-500



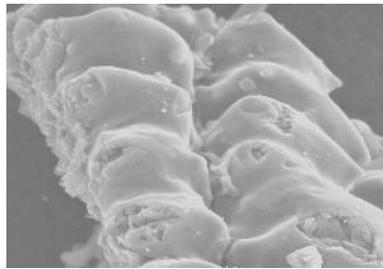
Cu mapping of (b)



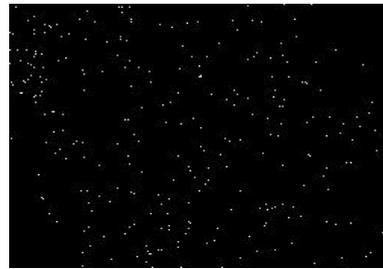
(c) RH-Cu-700



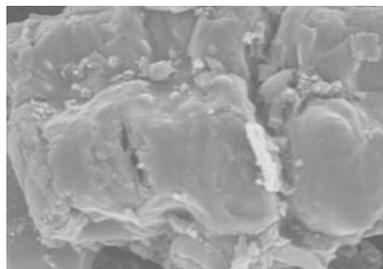
Cu mapping of (c)



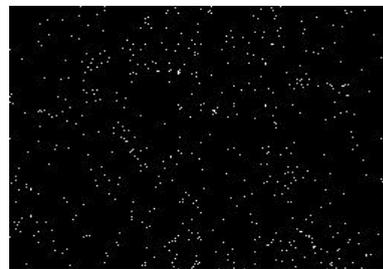
(d) RH-Cu-900



Cu mapping of (d)

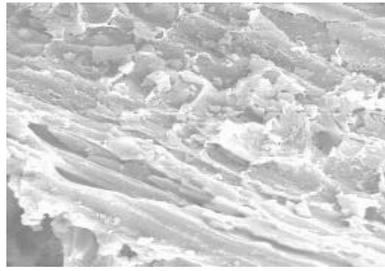


(e) RH-Cu-1100

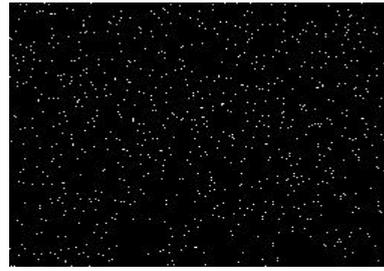


Cu mapping of (e)

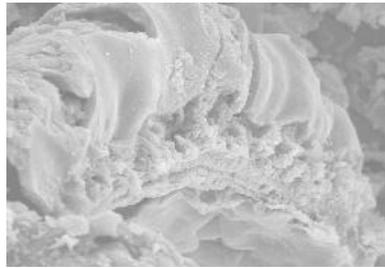
圖 4.23 不同溫度下含銅 RH 熱破壞之 SEM( $\times 1000$ )及 Cu 之 mapping



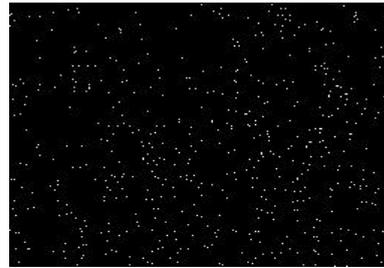
(a) RH-Cr-300



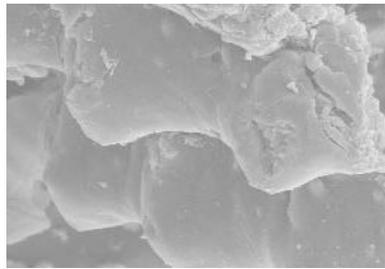
Cr mapping of (a)



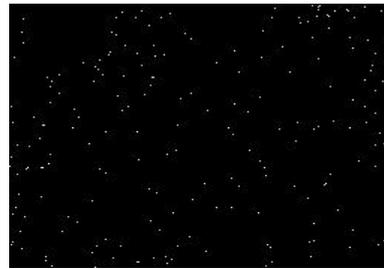
(b) RH-Cr-500



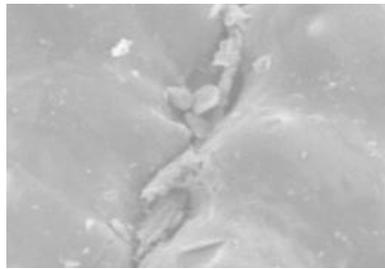
Cr mapping of (b)



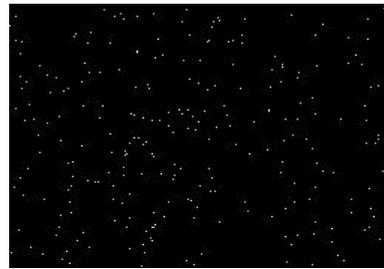
(c) RH-Cr-700



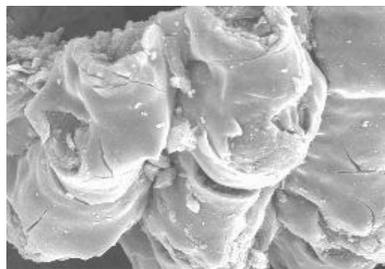
Cr mapping of (c)



(d) RH-Cr-900



Cr mapping of (d)



(e) RH-Cr-1100



Cr mapping of (e)

圖 4.24 不同溫度下含鉻RH熱破壞之SEM( $\times 1000$ )及Cr之mapping

表 4.5 RH 及含銅或鉻 RH 熱破壞後之 BET 值 m<sup>2</sup>/g

Temperatutre ( )	RH	RH-Cu	RH-Cr
105	-	-	-
300	*	*	*
500	*	*	*
700	*	*	*
900	250	307	407
1100	71	174	346

-: no cannot detectable

\*:未測

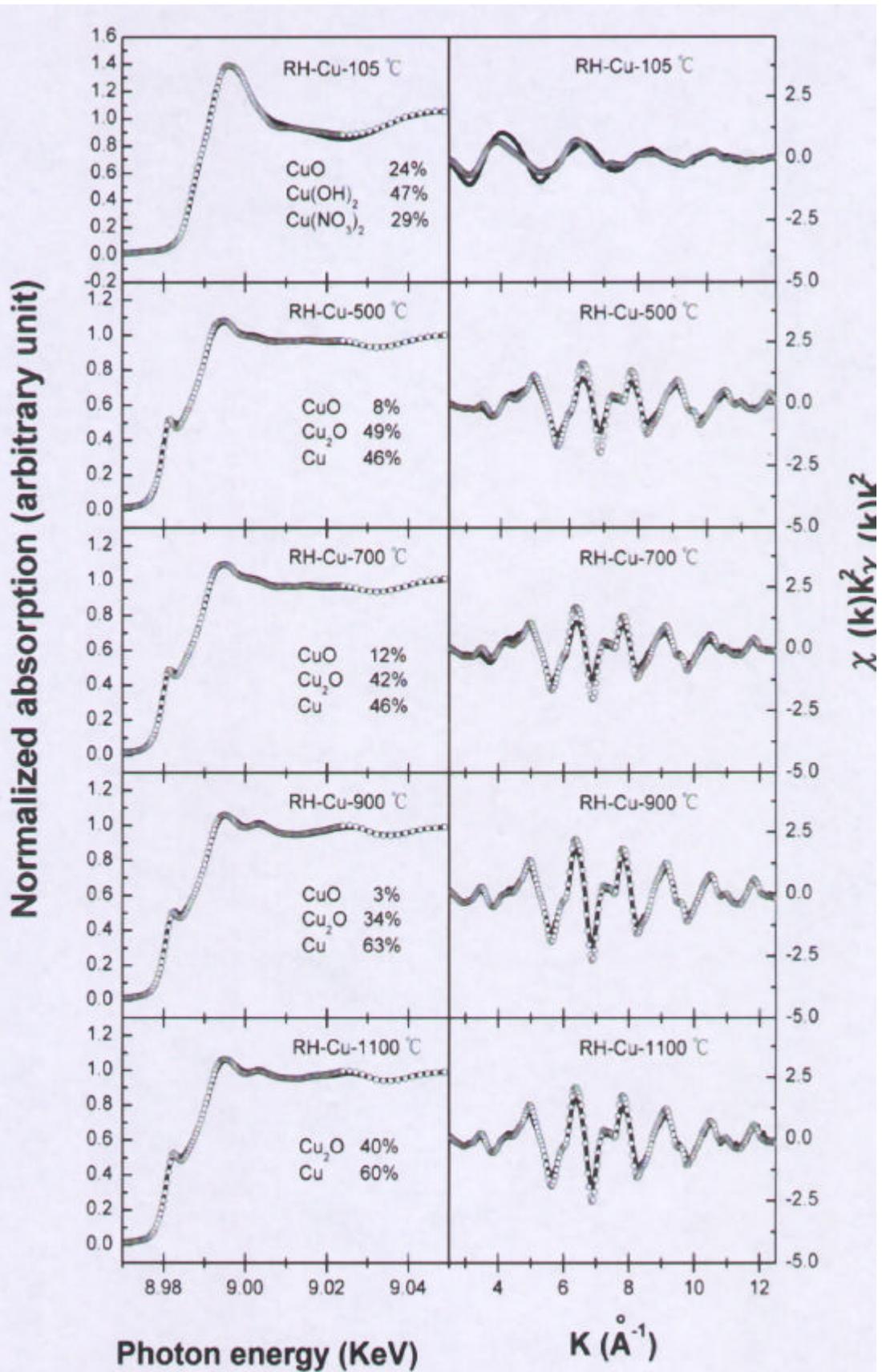


圖 4.25 熱破壞105~1100°C 含銅RH之XANES and  $\chi(k)k^2$  fitting 圖

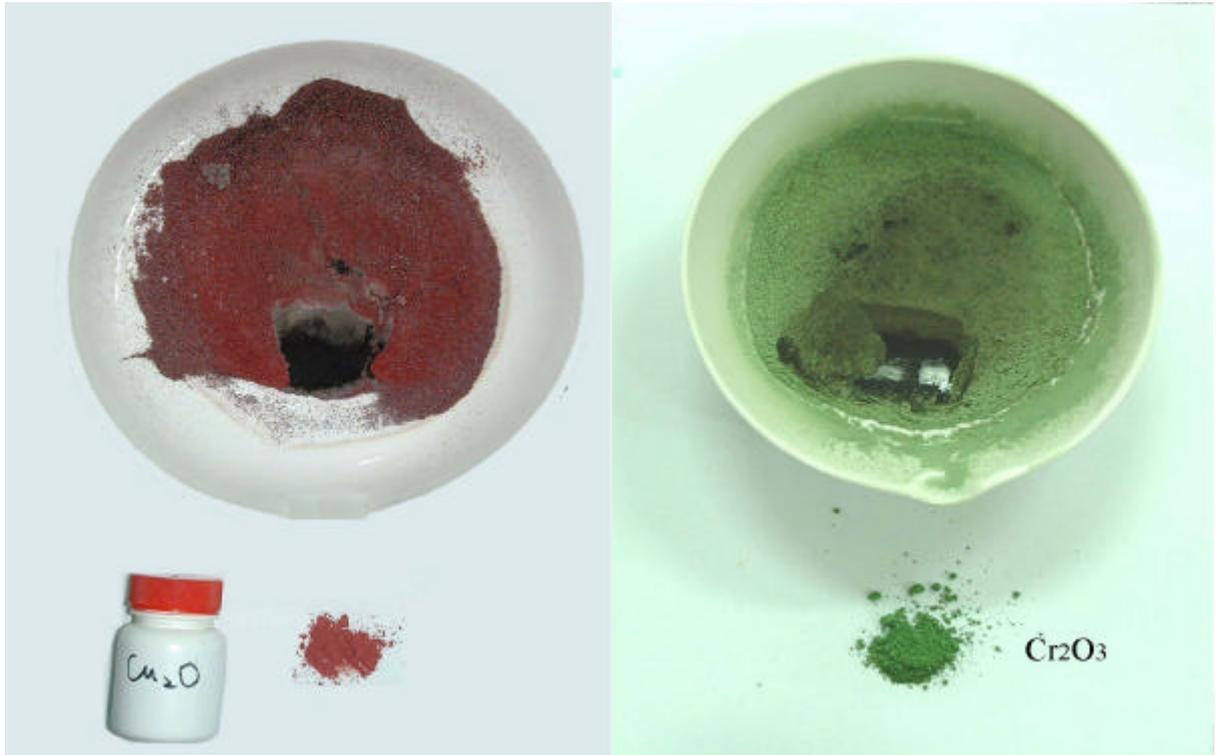


圖 4.26 700 熱破壞含銅或鉻 RH 與標準品  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$

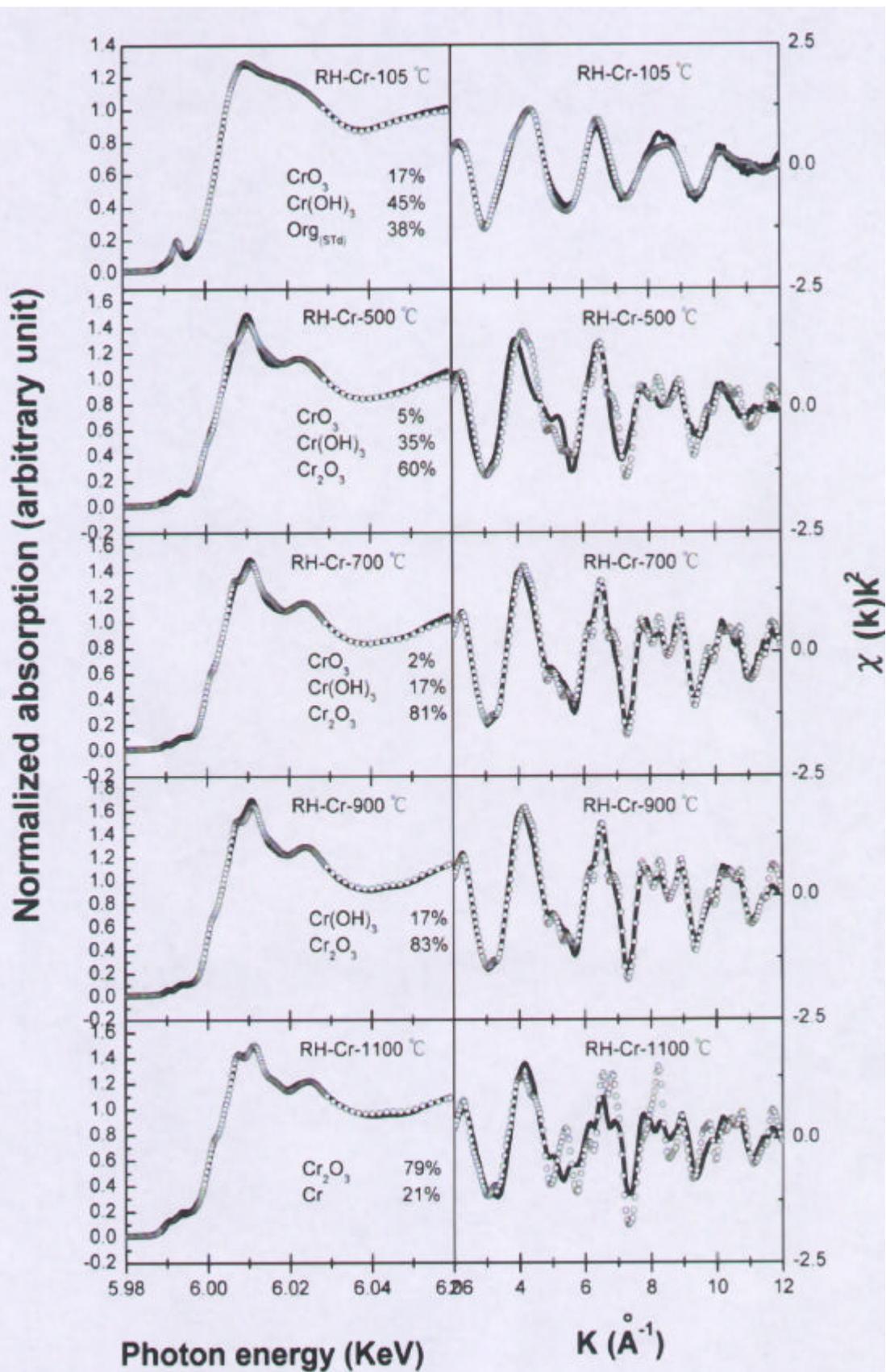


圖 4.27 熱破壞105~1100°C含鉻RH之XANES and  $\chi(k)k^2$  fitting 圖

表 4.6 實廠電鍍廢液之重金屬及 pH 分析

Metal / pH	A plant	B plant	C plant
Cr (mg/l)	129.3	24.53	23.1
Cu (mg/l)	2.17	22.55	0.38
Ni (mg/l)	0.09	9.57	117.2
pH	3.0	2.07	3.04

表 4.7 以 RH 及 RHA 混合電鍍廢液 12 小時後之重金屬及 pH 分析

	A plant		B plant		C plant		Law
	RH	RHA	RH	RHA	RH	RHA	
Cr	108.5	0.1	23.76	1.1	20.13	0.01	2.0
Cu	1.21	0.22	22.55	0.01	0.33	0.02	3.0
Ni	0.01	0.02	9.57	0.01	104.1	0.01	1
pH	3.70	6.34	2.07	7.47	3.12	9.06	6-9

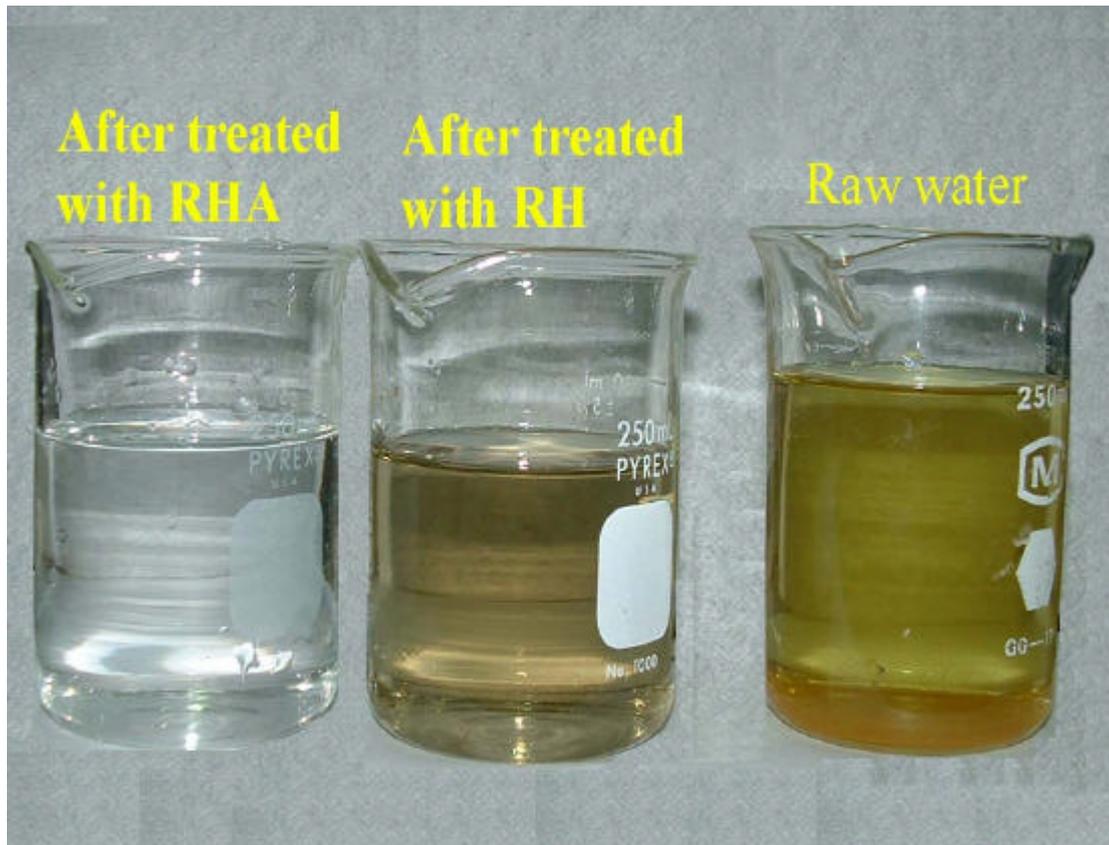


圖 4.28 A 廠原廢水及利用 RH 及 RHA 處理後之比較

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

1. 由 FTIR 與  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜可知，利用 RH 及 RHA 來處理含銅或鉻廢液，對含銅廢水而言，主要與-OH 及-COOH 官能基發生反應，而鉻廢水則除與-OH 基及-COOH 發生反應，並可能與其它官能基（如：Carbohydrates）發生氧化還原反應，而達到吸附的效果。
2. 吸附銅或鉻之 RH，經熱破壞後可達到廢棄物減量之目的。雖然對鉻而言，可將  $\text{Cr}(\text{VI})$  轉變為安定且不易溶出之物種  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。對銅而言，熱破壞會析出  $\text{Cu}(\text{O})$  及亞銅化合物。
3. 由 SEM 圖譜得知，重金屬主要分佈在表面，含銅或鉻之 RH 經加熱後，因碳化形成熔融，且熔融體的表面之重金屬 mapping 亮點較少，推測重金屬包覆於其中，因此導致溶出值減少。但在 1100 °C，溶出率有增加的現象，推測是 RH 所含的  $\text{SiO}_2$  形成 XRD 可偵測得的晶相時，將重金屬排至其表面上。
4. 經 XAS 分析後，銅吸附在 RH 中，主要以  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  形式為主，加熱處理過後則形成  $\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{Cu}$ 。  $\text{Cr}(\text{VI})$  吸附在 RH 中主要以  $\text{Cr}(\text{VI})$  有機鉻的形式存在，但  $\text{Cr}(\text{VI})$  吸附在 RHA 中以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  為主。不論 RH 或 RHA，皆能有效地將  $\text{Cr}(\text{VI})$  還原成  $\text{Cr}(\text{III})$ 。
5. 「實廠廢水」與「自行配製重金屬溶液」之吸附實驗相互比較，結果發現 RHA 對實廠廢水有極佳之去除率，但其原因尚不明，實廠廢水成份較複雜，須進一步研究。

## 5.2 建議

1. 由於利用 RH 處理含有重金屬廢水時，其排放水有色度上之問題，可先利用 RH 處理高濃度含重金屬廢液，待濃度降低後，再搭配 RHA 或是活性碳來進行處理。
2. 含銅、鉻之 RH 經初步熱處理過後，其金屬可嘗試回收再利用。
3. 使用 RH 或 RHA 吸附電鍍廢水，可避免電鍍污泥的產生，但仍須進一步研究，並考慮經濟的可行性。
4. 利用其他農業廢棄物，如蔗渣、果皮等，進行吸附實驗，尋找更好的處理效果。
5. 尋找有機銅或有機鉻標準品，以利 XANES fitting 的執行。
6. 比較 300 700 熱破壞後，含銅或鉻 RH 之 BET 值，以便推測 BET 值對對銅或鉻熱破壞後之影響。

## 參考文獻

Ajmal, Mohammad ; Rafaqat All Khan Rao. “ Studied on Removal and Recovery of Cr( ) from Electroplating Waters ” , *Wat. Res.* 1996, Vol. 30, No. 6, pp. 1478-1482

Chyan-Lan Liu “ The Soil Contamination from Electro-plating Shop ” , *Soil and Environ.* June 1998, Vol. 1, No. 2, pp. 161-169

Davis, W. M. ; Erickson, C. L. Johnston, C. T. “ Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic

Substance Functional Group composition ” , *Chemospher.* 1999, Vol. 38, No. 12, pp. 2913-2928

Freitas, C. C. ; Bonagamba, J ; Emmerich, G. “ Investigation of Biomass-and Polymer-based Carbon Materials Using <sup>13</sup>C High-Resolution Solid-State NMR ” , *Carbon.* 2001, Vol. 39, pp. 535-545

Hsiao, M. C.; Wang, H. P. ; Yang, Y. W. “EXAFS and XANES Studies of Copper in a Solidified Fly Ash”, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, Vol. 35,pp. 2532-2535.

Kadirvelu, K. ; Thamaraiselvi, K. ; Namasivayam, C. “ Removal of Heavy Metal from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid waste ” , *Bioresourcr Technology.* 2001, Vol.76, pp. 63-65

Kelley Colleen;Mielke Randall E. “ Adsorption of Eu( ) onto Roots of Water Hyacinth ” , *Environ. Sci. Technol.* 1999, Vol. 33,pp. 1439-1443

Ketty Bilba ; Alex Ouensange. “ Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Thermal Degradation of Sugar Cane bagasse ” , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.1996, Vol.36, pp. 61-73

Khalid Nasir, ; Shujaat Ahmad, Aqidat Toheed, Jamil Ahmed, “Potential of rice husks for antimony removal”, *Applied Radiation and Isotopes*. 2000, Vol.240, pp. 31-38

Lee, C. K. ; Low, K.S. : Kek, K.L “ Removal of Chromium from Aqueous Solution ” , *Bioresource Technology*.1995, Vol. 54, pp.183-189

Nakbanpote, W. ; Thiravetyan, P. ; Kalambaheti, C. “Preconcentration of cold by rice husk ash”, *Minerals Engineering*.2000, Vol 13 , pp.391-400

Rinehart, T. L.; Schulze, D. G.; Bricka, R. M.; Bajt, S. “Chromium Leaching vs. Oxidation State for a Contaminated Solidified/Stabilized Soil”, *Journal of Hazardous Materials*.1997, Vol.52, pp.213-221.

Ressler, T. “ WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows” *J. Synchro. Radiat*. 1998, 5, 118 ~ 122.

Scott E. Fendorf “ Surface reaction of Chromium in Soil and waters ” , *Geoderma* .1995, Vol. 67, pp. 55-71

Sharm D. C. ; Forster C. F. *Bioresource Technology*, “ Column Studies into the Adsorption of Chromium( ) Using Sphagnum Moss Peat ” ,1995, Vol. 52, pp. 261-267

The merck index , 9th edition ,1976, pp.325

Tiravanti, G. ; Petruzzelli, D. ; Passino, R. “ Pretreatment of Tannery Wastewater by an Ion Exchange Process for Cr( ) Removal and

Recovery ” , *Wat. Sci Tech.* Vol. 36 No. 2-3, pp. 197-207

Wei, Y. L., “Thermal immobilization of lead contaminants in soils treated in a fixed- and fluidized-bed incinerator at moderate temperature”, *J. Air & Waste Management Association*.1996, Vol.46, pp.422-429.

Weng,C. H. ; Wang, J. H. ;Huang, C. P. “ Adsorption of Cr( ) onto TiO<sub>2</sub> from Dilute Aqueous Solutions ” , *Wat. Sci. Tech.*1997, Vol. 7, pp. 55-62

Wunsch, P.,Greilinger, C., Bienick, D. and Kettrup, A., *Chemosphere*, “Investigation of the Binding of Heavy Metals in Thermally Treated Residues from Waste Incineration”, 1996, Vol.32, No.11,pp.2211-2218

Yalcin, N. ; Sevinc, V. “ Studies on Silica Obtained from Rich Husk ” , *Ceramics International*.2001, Vol.27, pp. 219-224

中國工程水利工程學刊 , 1996, Vol.8, No. 2,pp. 263-271

方麗萍 , “ 農業有機廢棄物產業發展現況與展望 ” , *農業一路發* , Vol.5 , 2001

江漢全 , “ 水質分析 ” , 三民書局 , 1996

吳豐智、曾如玲 , “ 木質活性碳製備、吸附特性和孔隙結構 ” , 吸附與離子交換專刊 , Vol.46 , No.4 , 1999 , pp. 101-111

李俊福 , “ 環境基質對污染物的吸附 ” , 吸附專刊 , Vol.44 , No.5 , 1997 , pp. 47-55

沈福銘、徐輝斌、張秋萍、鄧春英 “ 電鍍廢水處理系統設計之應用 ” 元培學報 , No. 6 , 1999 , pp. 79-94

夏聰惠、駱尚廉、林正芳 , “ 非結晶性氧化鐵對 Cr( )之吸附研究 ” , 中國土木水利工程學刊 , 1991, Vol. 3, No. 1, pp. 89-96

孫嘉福、駱尚廉， “ 以鐵氧化物覆膜石英砂去除水中六價鉻之探討 ”

張奉文、黃國貞、陳政民。 “ 將稻殼活化製備活性碳之研究 ” ， 媒與製程 ， Vol. 1 ， No. 4 ， 1992 ， pp. 38-44

梁致遠、林鴻淇， “ 以農業廢棄物清除水中鎘、鎳、鉛及鋅的研究 ” ， 中國農業化學會誌 ， Vol. 37 ， No. 3 ， 1999 ， pp. 412 419

黃心亮， “ 鉻鋅電鍍污泥熱處理之研究 ” ， 東海大學環境科學研究所碩士論文， 2001.

黃祥益、林深林， “ 六種有機介質對銅的吸附能力 ” ， 興大園藝 ， No. 21 ， 1996 ， pp. 81-91

楊紹榮， “ 農業廢棄物處理與再利用 ” ， 台南區農業改良廠， 1997  
經濟部工業局， 電鍍業廢棄物資源化案例彙編， ISBN 957-00-6807-8