

第一章 前言

電鍍業為金屬表面處理業之一環，依其不同加工之方式，所產生之廢液種類及濃度皆不相同。台灣地區電鍍廠以中、小型工廠為主，主要分佈地區為中部地區，以彰化及台北兩縣為最多，佔 47.6%【經濟部工業局，1996】。電鍍過程中所產生之廢液及污泥中，均含許多種類之重金屬，如銅、鉻、鋅及鎳等，此類含重金屬廢棄物若不經妥善處理而排放之環境中，於水體中則有污染水質之虞，若滲漏至土壤，則須耗費大量資源及應用各種方法【附錄一】才能加以清除。

一般含重金屬電鍍廢水之處理方法包括鹼沉澱、置換、電解、離子交換、鹼中和以及沉澱法等【蘇癸陽，1990】，此類方法之花費較高，亦有污泥量較高之困擾，因此，尋求一有效且價格低廉之處理方法實為必要。胡氏【胡銘展，2002】以稻殼及稻殼灰吸附水中重金屬銅或鉻，結果發現對銅或鉻之吸附量約為 20000? 25000 mg/kg 之間，吸附重金屬之稻殼，若能以適當方法回收重金屬，對於農業廢棄物處理及重金屬再利用將有所助益。

本實驗熱處理含銅或鉻之稻殼，探討 300? 900°C 熱處理前後，上層及下層殘渣中，重金屬濃縮之程度，以做為重金屬回收技術之參考，配合 XRD 及 X 光吸收光譜，探討 300? 900°C 熱處理後，含銅或鉻稻殼其二氧化矽晶型之變化及重金屬物種之轉變。

第二章 文獻回顧

2.1 銅之毒性及來源

銅為世界上利用量第三大之金屬元素【Fjällborg and Dave, 2003】，熔點 1083°C，沸點 2590°C【The Merck Index】是熱及電之良導體。自然界銅濃度於地殼中約 70 mg/kg，於海水中約 0.01? 0.02 mg/L。銅之人為污染主要來源包括採礦業、銅純化業以及都市垃圾焚化爐等【EPA, ROC】。土壤中若含高濃度銅，對植物生長之影響包括造成黃萎病以及影響其他微量元素之吸收，造成植物生長不良。人體若吸入銅微粒將刺激上呼吸道，造成不適，或導致化學性灼傷；若經口服進入人體，將導致嘔吐、重金屬中毒，此外，慢性中毒將導致貧血、視力衰退以及白內障等症狀【EPA, ROC】。目前銅之 TCLP 法規值為 15 mg/L【NIEA R101.00C, 1999】。

2.2 鉻之毒性及來源

鉻之熔點為 1900°C、沸點 2642°C，地殼中含量約為 100? 300 mg/kg【The Merck Index】，主要以三價或六價鉻型式存在，其中六價鉻為劇毒性，人體皮膚接觸會導致刺激及潰爛，由空氣吸入將導致鼻中隔穿孔或支氣管癌，口服攝入會導致嚴重腸胃道刺激，嘔吐及腹瀉，三價鉻則毒性低，或無毒【EPA, ROC】。鉻污染主要來自於不鏽鋼、皮革染整、金屬電鍍及化學藥品等製造業【Mukherjee, 1998】。台灣每年由皮革染整業產生之廢水約七百萬公噸，乾污泥重為 9.3×10^4 公噸，估計每年約有 332 公噸來自皮革染整業之鉻污泥，排放至環境中【Chuan and Liu, 1996】。

鉻之用途相當廣泛，可用於：(i)鉻電鍍(chrome plating)，(ii)鋼鐵製造(steel making)，可增加鋼材硬度，(iii)防蝕(corrosion inhibition)，(iv)鑽井(well drilling)時之液體添加劑，(v)殺蟲劑(biocide)，(vi)油漆及色料(paint and plant pigment)【Fruchter, 2002】。

重金屬之污染存在於許多工廠之排放水中及其周圍之土壤中【Susan *et al.*, 1999】，此類含重金屬之廢液或污泥若未經適當處理即排放至環境中，視其性質或濃度，將造成環境之污染，威脅環境品質以及生態平衡。李氏【李俊福, 1997】指出，環境基質對污染物的吸收作用機制主要有下列六項：(i)離子交換，(ii)質子化反應，(iii)共價鍵及陽極偶極化，(iv)氫鍵結合，(v)陰離子吸附，(vi)凡得瓦力。吸附作用不僅左右污染物質在自然環境中的傳輸行為與宿命在工業製程及污染控制程序上也常須藉助吸附作用來達成目的。

稻殼為高矽含量之農業廢棄物，主要組成為纖維素(cellulose)、木質素(lignin)、灰分(ash)及其他有機物質【Yalçin and Sevinç, 2001】，台灣地區每年廢棄稻殼之總量約為 4.00×10^5 公噸【吳豐智、曾如玲, 1999】，此類廢棄物具有易取得、價格低廉之特性，若經妥善利用，可大幅降低處理廢棄稻殼之費用。

稻殼之再利用途徑包括：

1. 發電【Kapur *et al.*, 1998】，欲產生 10 kW 之電力，須消耗 28 kg/hr 之稻殼【Lin *et al.*, 1998】。
2. 製備碳化矽(silicon carbide, SiC)，作為高溫耐火材料【Adylov *et al.*, 2003】。
3. 作為水泥材料【Ajiwe *et al.*, 2000】。
4. 觸媒載體【Singh *et al.*, 1995】。

5. 製備活性碳【*Yağm et al., 2000; Guo et al., 2002*】。
6. 製備其他含矽化合物，如 SiO_2 、 SiN_2 、 SiCl_4 、 Si zeolite 等【*Sun and Gong, 2001*】。
7. 其他，如貴金屬金【*Nakbanpote et al., 2002*】、銻【*Khalid et al., 2000*】之回收，或用於染整廢水之除色劑等用途【*Low and Lee, 1997*】。

2.3 以稻殼或其他農業廢棄物為吸附劑之相關文獻

Khalid 等人【*Khalid et al., 1999*】以稻殼吸附染整業之含鉻廢水，實驗參數包括：電解質種類、混合時間、吸附劑用量及吸附質濃度等。結果顯示，鉻吸附量隨著酸溶液濃度增加而下降。當鉻溶液初始濃度為 2.73×10^{-3} 至 $2.73 \times 10^{-2} \text{ mol. dm}^{-3}$ 範圍內，吸附之結果符合 Freundlich Isotherm。作者將此方法應用至中規模之染整工廠，結果顯示，21 公斤/天之稻殼用量即可將工廠廢水 (5000 L/day) 之鉻含量降低至 National Environmental Quality Standard (NEQS) 之標準。

Khalid 等人【*Khalid et al., 2000*】研究以稻殼吸附水溶液中銻 (Sb)，實驗參數包括：電解質種類、平衡時間、氫離子濃度、吸附劑用量、吸附質濃度、不同離子強度及溶液溫度。由實驗結果中得知吸附劑之最佳吸附條件，最大吸附量在 0.01 mmol/L 酸溶液中 (HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 及 HClO_4)，1g 稻殼可吸附 $1.92 \times 10^{-5} \text{ mole Sb/L}$ ，所需之接觸時間 10 min，銻之吸附量隨酸濃度上升而下降，且吸附量於 299? 323 K 範圍內，隨溶液溫度之上升而增加。

Tiwari 等人【*Tiwari et al., 1995*】以稻殼發電後之稻殼灰吸附溶液中之汞 (Hg)，實驗參數包括：接觸時間、初始濃度、顆粒粒徑、吸附劑使用量、溶液 pH 值、流速以及管柱填充高度。結果指出，20 g/L

之稻殼灰(粒徑 37? 50 μ m), 在接觸時間為 3 小時之條件下, 100 mg Hg/L 溶液中, Hg(II)之去除率可達 98%, 最佳之 pH 值為 6.0, 實驗結果與 Langmuir isotherm 相符, 此外, 由管柱實驗結果指出, Hg(II)之吸附量隨流速增加以及管柱填充高度降低而減少。

Nakbanpote 等人【Nakbanpote *et al.*, 2000】以 300? 500°C 熱處理後之稻殼作為 gold-thiourea complex 之吸附劑。結果發現, 300°C 處理後之稻殼灰可吸附 gold-thiourea complex 而 400 及 500°C 熱處理後之稻殼灰則無吸附能力。作者推測, 300°C 熱處理後之稻殼含有特殊 silanol group 官能基以及含碳氧(C? O)官能基, 而 400 及 500°C 熱處理後之稻殼官能基則為 siloxane group (Si? O? Si)。300°C 加熱後之稻殼與活性碳之最大吸附量分別為 21.12 及 33.27 mg Au/g 稻殼。稻殼之吸附量為 0.072 mg thiourea/g sorbent 較活性碳之 0.377 mg thiourea complex/g sorbent 少。稻殼吸附之金離子可被 sodiumthiosulfate 洗出, 而活性碳吸附之金離子則較不易洗出。此外, 作者於另一研究中【Nakbanpote *et al.*, 2002】, 由 FTIR 結果指出, 吸附金離子後之稻殼其 C=O、CO²⁻及 Si? O? Si 官能基之 peak 明顯減少, 作者推測, 熱處理後之稻殼應以此類官能基為吸附位置, 因而可吸附 gold-thiourea complex。

Wong 等人【Wong *et al.*, 2003】以各種羧基酸將稻殼改質, 結果發現, 以酒石酸(tartaric acid)改質後之稻殼對於銅及鉛有最高之吸附能力。作者推測, 改質後稻殼上之C? O官能基為重金屬吸附之位置。由一連串銅及鉛之批次吸附實驗顯示, 吸附過程為pH獨立的、快速及放熱之反應。銅、鉛之最大吸附量以Langmuir吸附方程式得知, 分別為 2.90×10^4 mg Cu/kg及 1.08×10^5 mg Pb/kg; 此外, 由實驗結果得知, 金屬吸附量隨震盪之速率增加而上升, 降低吸附劑之顆粒大小可增加

金屬之吸附量，推測此與反應位置增加有關，此外銅、鉛之吸附量受到競爭陽離子與螯合劑之影響而降低。

Shi 等人【Shi *et al.*, 1999】以改質之向日葵莖作為紡織廢水之除色劑，作者將第四氨基(quaternary ammonium group)以化學方法轉移至向日葵莖上，以增加其於廢水中吸附陰離子之能力，用以吸附 4 種染劑水溶液(包括 2 種鹼性染劑(basic dyes)及 2 種直接染劑(direct dyes))。結果指出，未改質前，向日葵莖對於直接染劑之吸附量極低，而對於鹼性染劑則呈現相當高之吸附效果，經改質後對於陰離子之吸附量增加，但對陽離子之吸附量則稍微降低，改質後對於 2 種直接染劑之吸附量在 50°C 時分別為 191.0 及 216.0 mg/g，至少為未改質前之 4 倍以上，且吸附速率較高，在 30 min 內，水溶液中直接染劑約有 80% 之移除效果。

Low 等人【Low and Lee, 1997】將改質後之稻殼用於吸附染整廢水中之染劑，結果指出，改質後之最大吸附量為 1.30×10^5 mg dye/kg 稻殼，改質後稻殼之吸附量並不受到染槽內高濃度電解質之抑制，經不同濃度 NaOH 沖洗後，並沒有發現吸附劑溶解之現象，作者認為改質後之稻殼具有吸附速度快、吸附劑不溶解之優點，可用於實廠廢水之處理。

Schneider 等人【Schneider *et al.*, 2001】指出，吸附重金屬後之植物殘體可以適當溶液將重金屬沖洗出來，且經多次吸附及再脫附後，植物殘體之吸附量並不會減少。重金屬吸附於植物殘體乃藉由某種特定之離子交換機制，重金屬之吸附被認為與 H^+ 、鹼金族(IA)、鹼土族(IIA)與其他陽離子之交換有關，且許多研究之結果皆支持此假設。然而，亦有研究顯示，重金屬之吸附乃是重金屬之氫氧化物沉澱於植物殘體表面所致，吸附之活化能極低，因此吸附、脫附皆容易。作者由

所收集之文獻及數據分析中認為，兩種機制於重金屬吸附於植物體上時皆同時發生。

Daifullah 等人【Daifullah *et al.*, 2003】以稻殼或改質後之稻殼所製備之活性碳吸附實場廢水，結果發現 6 種重金屬(Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Pb^{2+})之移除率皆接近 100%。在吸附機制上，作者推測重金屬與稻殼可能發生下列反應：

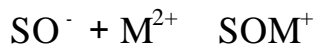
a. 離子交換反應

(1)重金屬與 silanol groups 形成陽離子交換作用。



其中 M^{n+} 為帶 n 價正電之重金屬離子， $-\text{SiOH}$ 為 SiO_2 表面之 silanol group， $x\text{H}^+$ 為所釋放出質子之數量。

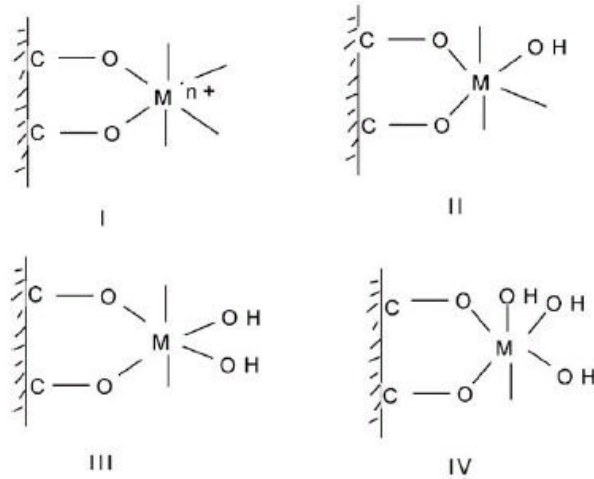
(2) 非電性之吸引力



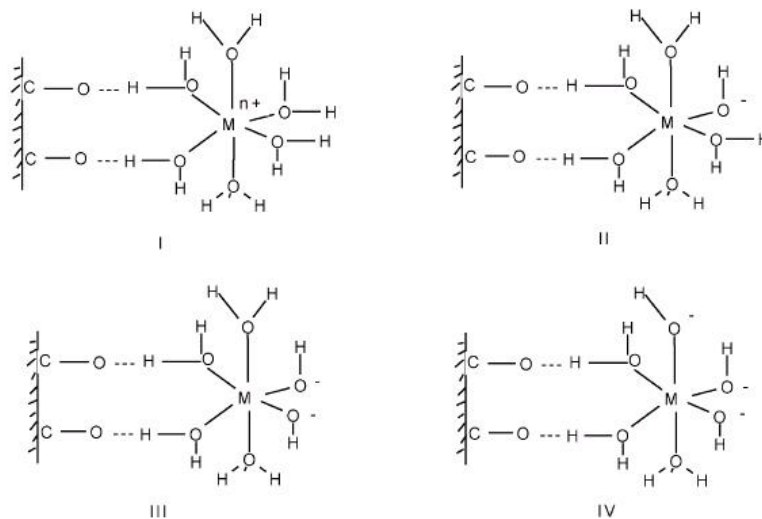
其中 SO^- 為帶負電荷之表面， SOH 為中性電荷表面， M 為金屬離子。

b. 化學鍵結

(1) 共價鍵，如下圖所示，金屬離子與表面氧原子共用電子對，形成 O—M 之鍵結。



(2) 氫鍵，稻殼表面氧原子與金屬氫氧化物以氫鍵方式鍵結



2.4 其他重金屬吸附文獻

袁氏等人【袁又罡，2002】指出，傳統半導體製程處理重金屬廢水主要以化學混凝沉澱法去除，此方法之缺點為污泥之產量大、處理費用高以及所含之重金屬無法再資源化等。作者以褐藻膠鈉 PEG 與 PEI 製成之擔體作為吸附劑，吸附蝕刻廢水中的銅離子。結果指出，在稀釋 10 倍之蝕刻廢水中，擔體量 50% (v/v)，水力停留時間 8 小時，銅之去除率達 70%，而稀釋 500 倍之廢水，擔體量 10%，水力停留時間 8 小時，銅之去除率亦可達 70%

Ajmal 等人【Ajmal *et al.*, 2001】利用藍晶石(Kyanite, Al_2SiO_3)作

為電鍍廢水中 Cu^{2+} 之吸附劑。實驗參數包括：接觸時間、pH、重金屬濃度、吸附劑劑量、吸附劑粒徑大小、鹽度、硬度。結果指出：金屬離子的吸附作用以離子交換的方式進行；重金屬之脫附以稀鹽酸作為沖洗液，實驗方式包括批次及管柱實驗兩種，結果顯示管柱實驗有較佳之重金屬回收效率。

Apak 等人【Apak *et al.*, 1998】指出毒性金屬(Cu、Pb、Cd)可以利用冶金所產生之固體廢棄物(廢紅土或燃煤飛灰)作為吸附劑以取代傳統含 H_2O 及 O 型式的吸附劑如 Alumina、 SiO_2 及三價鐵之氧化物。吸附重金屬後之吸附劑可以添加水泥予以固化以達安全處置之目的。

2.5 熱處理相關文獻

魏氏等人【魏氏，1996】熱處理含高濃度鉻之土壤，處理溫度為 250? 800°C。結果發現 Cr 於低溫及高溫(250、800°C)下有良好熱安定化效果，皆隨溫度上升、熱處理時間增長而效果越好，顯示鉻已被安定化而不易溶出。但樣品在 550°C 加熱後，鉻之溶出值較其他溫度高 3? 12 倍，其原因不明。

周氏等人【周欽隆，1995】混合紅磚土與自行配製之含重金屬(Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+})污泥後，進行熱處理，加熱溫度為 950? 1060°C，從瓷化及燒結等方面，探討其燒成體製磚之可行性。結果發現，其產品之抗壓強度較單純紅磚土燒成物為高，並可達廢棄物再利用之標準(150 kg/cm^2)。混合燒成物之重金屬溶出值皆合乎法規標準，且重金屬溶出量隨燒成溫度升高而減少。

Hattori 等人【Hattori *et al.*, 1978】將 CaCrO_4 與不同比例 SiO_2 混

合，於不同溫度進行熱處理。結果指出，當溫度升高 Cr(VI)轉換成 Cr(III)之比例增加，1000°C 時有 95 % Cr(VI)轉化為 Cr(III)，添加 SiO₂ 有助於抑制 Cr(VI)形成，增加 SiO₂ 用量可有效降低 Cr 溶出值；非結晶形態(amorphous) SiO₂ 較結晶形態 -SiO₂(quartz)效果好。作者建議可利用含 Si 量豐富黏土替代 SiO₂，不僅可有效防止 Cr(VI)擴散至環境中，且可將 Cr(VI)固化。

Wunsch 等人【Wunsch, 1996】發現熱處理溫度低於 900°C 時，Cr 溶出值隨熱處理溫度上升、時間增加而有增加趨勢，作者推測造成 Cr 溶出增加之原因，由於在氧化氣氛下 Cr(III)被氧化為易溶性 Cr(VI) (Cr₂O₃+1.5O₂ → 2 CrO₃)。但 1000°C 以上時，Cr 與其他金屬之溶出率降低，作者推測可能形成不溶解性物質所致。

2.6 同步輻射相關文獻

魏氏等人【Wei *et al.*, 2001】熱安定化含銅二氧化矽及高嶺土，並以 XAS 研究熱處理前後銅物種之變化。結果發現，在含銅 SiO₂ 方面，銅之 TCLP 溶出率隨熱處理溫度增加而減少，於 900°C 時，溶出率有稍微增加之趨勢；於含銅高嶺土方面則無此現象，銅溶出率隨熱處理溫度增加而遞減，顯示熱處理可有效安定化銅。於 XAS 結果中，105°C 時，銅之物種以 Cu(OH)₂ 為主，隨著熱處理溫度增加，銅之物種則轉變為以 CuO 為主，在含銅高嶺土中，於 500? 900°C 中可發現少量以元素態存在之銅。

魏氏等人【Wei *et al.*, 2002】熱安定化含鉻高嶺土，熱處理溫度為 105、500、900 及 1100°C，熱處理時間 4 小時，並以 XAS 研究熱處理後，鉻物種之轉變。結果指出，鉻之溶出率隨熱處理溫度增加而明顯下降，由 105°C 時之 75.4%降低為 1100°C 時之 0.03%，顯示熱處

理可有效安定化鉻，且經熱處理後，可提高樣品之 pH 值，105°C 時 pH 為 0.91，1100 °C 時 pH 值則增加至 6.96。由 XAS 結果發現，105°C 時，鉻之物種以六價之 CrO_3 為主，於 1100°C 時則以三價之 Cr_2O_3 為主，並發現有 Cr_2O_3 - SiO_2 化合物生成。

Szulczewski 等人【Szulczewski *et al.* 1997】指出，土壤中仍存在一些傳統萃取方法無法萃取出的 Cr(VI)物種，經 XANES 證實這些殘餘 Cr(VI)存在於土壤中。因此，將 XAS 應用於受鉻污染土壤 Cr(VI)物種之研究，將比其他方法，更準確的了解鉻物種於土壤中的變化情形。

Hsiao 等人【Hsiao *et al.*, 2001】研究固化過程中銅物種之變化，結果顯示，從樣品之 XANES 一次微分圖譜中可以分辨 Cu(II)之化學結構，其中 8984.7eV 處可視為平面結構之 CuO，而 8987.8eV 處可視為八面體之 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。由樣品之 EXAFS 圖譜指出，固化後第一層銅原子與氧之鍵長為 1.96 Å，配位數為 3.0，然而，第二層銅原子之鍵長較原始樣品降低 0.12 Å - 0.22 Å，作者推論鍵長降低可能導致銅安定化反應。

Lin and Chang【Lin and Chang, 2002】利用 XAS 研究吸附於飛灰上銅之物種。實驗結果證實 Cu(II)與飛灰表面之化學鍵結為 Cu^2+O ，由 EXAFS 圖譜得知中心原子銅之第一層鍵長為 1.96 Å - 1.99 Å，配位數為 2.03 - 2.41，且 Cu^2+O 之鍵長隨飛灰中碳含量之降低而有稍微減少之現象。

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

1. 旋轉裝置，每分鐘 30 ± 2 次之頻率旋轉裝置：TYPE 34R4BFCI-5R，Associated Design，Gearmotor，Chicago，USA。
2. 高溫灰化爐：程式控制器 N-4440，WEST Co.，英國；max. temperature 1450°C ，中聯高熱工業有限公司，台北縣，台灣。
3. 天平：LIBROR AEX-200B，可精秤至 10^{-4} 克，SHIMADZU Corp.，JAPAN，。
4. pH meter：pH/mV/TEMP. METER SP-701，SUNTEX，Taipei，Taiwan。
5. 恆溫烘箱：RHD-120L，RISEN，USA。
6. 離心機：Allegra 21 Centrifuge，ROTOR F0630，最大轉速 14500 rpm，Beckman，JAPAN。
7. 火焰式原子吸收光譜儀 (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FAAS)：Z-6100，HITACHI，JAPAN。
8. X 光粉末繞射儀(X-Ray Powder Diffractometer, XRPD)：X-RAY DIFFRACTOMETER D-500，SIEMENS Co.，Germany。
9. 微波消化器：MDS-2000，CEM Corp.，USA。
10. X 光吸收光譜：Wiggler C (BL-17C)，National Synchrotron Radiation Research Center，Hsinchu，Taiwan。
11. 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)。

12. 元素分析儀 (Elemental Analyzer, EA) : Vario EL CHNOS Elemental Analyzer , Elementar Analysensysteme GmbH Co., Hanau , Germany.

13. X 光螢光分析儀 (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF) : X-ray Spectrometer System 3063M , Rigaku , Japan.

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 CrO_3 : G.R.級 , Merck , Germany.
3. 硝酸鉻 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) : G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany.
4. 三氧化二鉻 (Cr_2O_3) : 99.995 % , G.R.級 , ALDRICH , USA.
5. 碳化鉻 (Cr_3C_2) : G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany.
6. Copper silicate hydrate ($\text{Cu}_9\text{Si}_{10}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) : 自行合成 (合成方法詳見附錄二)。
7. 硝酸 (HNO_3) : 69% , G.R.級 , Merck , Germany.
8. 鹽酸 (HCl) : 37% , G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany.
9. 冰醋酸 (CH_3COOH) : 98% , G.R.級 , Merck , Germany.
10. 氫氧化鈉 (NaOH) : G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany.
11. 氫氟酸 (HF) : 48 % , G.R.級 , Riedel-de Haën , Germany.
12. 過氧化氫 (H_2O_2) : 30 % , G.R.級 , Ridel-de Haën , Germany.
13. LUDOX HS-40 colloidal silica : 40 wt% , G.R.級 , ALDRICH , USA.

14. Tetrabutylammonium bromide : 99% , Ridel-de Haën , Germany.
15. 銅標準溶液 : Copper standard solution : 1000 mg/L , Merck , Germany.
16. 鉻標準溶液 : Chromium standard solution : 1000 mg/L , Merck , Germany.
17. 濾紙 : (1) Ashless Circles # 42 , 90 mm , Whatman Co. , England.
(2) Advantec glass fiber filter GF-75 , 142 mm , Toyo Roshi Kaisha Co. , Japan.

3.2 實驗材料

稻殼 (rice husk, RH)

本實驗所使用之稻殼取自台中縣大甲鎮農會碾米廠，實驗前先去除不純物後，經破碎機破碎後，以標準篩網過篩至小於 50 mesh 後，於 105 ±5 烘箱中烘乾至衡重，烘乾後以 1L 之 PE 瓶收集備用。

本研究使用之稻殼之元素定性分析及物理化學組成如 Table 3.1、Table 3.2 及 Fig 3.2 所示。

Table 3. 1 The elements of neat RH detected by XRF

sample	elements
RH	Si, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn

Table 3. 2 The moisture, ash, ignition loss and solid pH of neat RH and RHA

	neat RH	RH-Cu	RH-Cr	methods
moisture (%)	7.97	3.52	8.03	NIEA R203.00T
ash (%)	18.93	30.22	29.29	NIEA R204.00T
ignition loss	73.13	66.26	62.68	NIEA R205.00T
solid pH	6.53	4.01	6.43	【黃氏，1996】

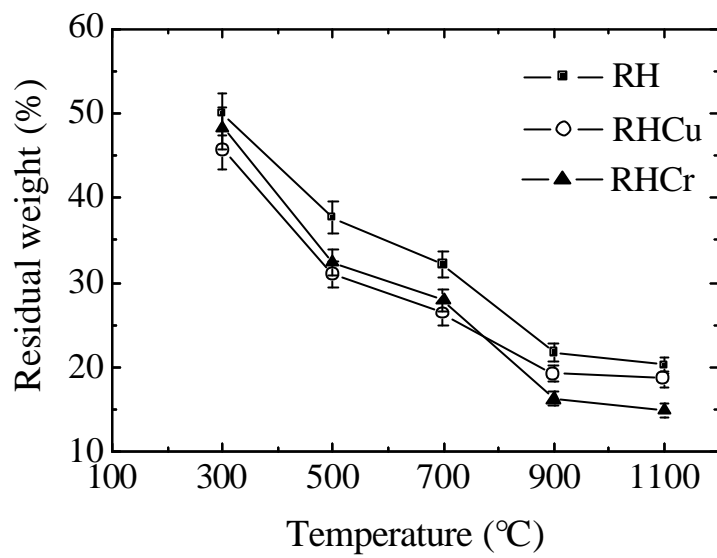


Fig. 3. 2 The residual weight of neat Cu- and Cr sorbed RH heated at 300? 1100°C for 2 hrs.

3.3 實驗步驟

3.3.1 含重金屬 RH 配製及熱處理實驗(流程見 Fig 3.2)

於兩升之高密度聚乙烯(HDPE)瓶中，分別將 0.3147 mole $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 或 CrO_3 水溶液(在 1.5L 去離子水中)與 0.5 kg RH 於旋轉裝置上進行混合，混合時間 2 天後，利用氮氣加壓將固液分離，將固體移入烘箱中，以 $105\pm 5^\circ\text{C}$ 之溫度烘乾 3? 5 天，取出研磨後，於 1L 之 PE 瓶內保存備用。熱處理溫度為 300 500 700 或 900°C 。

將自行配置之含 Cu 或 Cr 之 RH 置於直徑 16 cm 蒸發皿中，將高溫灰化爐爐溫升至設定之溫度後，再將樣品移入爐內，熱處理時間為 2 小時，之後將樣品取出冷卻至室溫，取出熱處理後上、下層之殘渣，以進行其他固體樣品分析步驟。

3.3.2 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：

3.3.2.1 X 光螢光分析儀(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)

可用於偵測樣品所含之主要元素，任何元素受到 X 光照射時，會產生各元素之特定線譜，元素不同各線譜之波長亦不同。利用此種性質，以 X 光照射樣品，由各元素所發出之固有線譜，利用適當之分光鏡及檢出計以分析試料中之元素成份。

3.3.2.2 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

(Thermal Conductivity Detector, TCD) 分別測定其含量，再經電腦運算，即可自動計算碳、氫、氮及硫之重量百分比。

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

本研究利用 SEM 進行樣品顆粒形狀及表面形態之觀察，以得知樣品熱處理後表面形態之變化。樣品製備方法如下：在直徑 15mm、高 6mm 之圓形碳片上，以雙面膠帶或碳膠帶固定樣品，於近真空狀態下進行鍍金處理，以增加樣品之導電性。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之電子束，在極高真空中操作($\sim 10^{-10}$ torr)可得到高品質分辨率之影像。

3.3.2.4 X-ray 粉末繞射儀(X-Ray Powder Diffractometer, XRPD)

X 光在晶體內會產生繞射現象，因晶相物質之原子排列具有週期性，對於不同之物質，其晶相亦不同，因此，依樣品之繞射圖形可鑑定結晶之化合物。本實驗操作之相關參數設定為：Cu 陽極管，電壓 40 kV，電流 30 mA，掃描角度 2θ 為 5° - 80° ，掃描速率為 0.05 $^\circ$ /sec，掃描結束後，利用 JCPDS 圖譜資料庫，進行化合物種類鑑定。

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

XAS 可分為(i)X 光吸收近邊緣結構(X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES)用於分析吸收原子之電子性質，如氧化價數及 d-軌域電子佔有率以及吸收原子所處之晶位對稱性。(ii)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(σ^2)。傅立葉轉換之功能有兩種：(i)應用於分開不同 EXAFS 之貢獻(Shell isolation)以及(ii)應用於 EXAFS 之初步定性分析【X 光吸收光譜暑期訓練講義，1999】。

XAS 圖譜由 NSRRC 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，其單光器能量範圍為 4? 15 keV。實驗時標準品以穿透、含重金屬樣品則視其濃度以穿透或螢光方式，於室溫下進行圖譜之量測，數據則以 WinXAS 2.0【Ressler，1998】及 feff 7.0 等軟體分析。

3.3.2.6 RH 之固體 pH 值測定

將 RH 與去離子水，以重量比 1：1 混合，震盪 5 分鐘，然後經離心機離心，固液分離，若樣品吸水性太強，則再加入等固體重量之去離子水，直到能以 pH meter 測定上層液 pH 值為止，本實驗之固液比為 1：30。

3.3.2.7 燒失重(Loss of ignition, LOI)之測定

為求得樣品之 LOI，取適量樣品置於已知重量(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)下之高溫灰化爐加熱 2 小時後取出，於乾燥皿中冷卻至室溫後秤其總重 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：

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

3.4 實驗 QA/QC

銅或鉻之標準溶液(供 FAAS 使用), 以 Merck 儲備溶液(1000 mg Cu(II) /L 及 1000 mg Cr(III)/L)配製檢量線;再將儲備溶液稀釋至不同濃度, 配製檢量線, 每條檢量線至少需包括 6 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(III)為 0.50? 4.00 mg/L, Cu(II)為 0.50? 8.00 mg/L。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。

FAAS 之方法偵測極限(Method Detection Limit, MDL)以下列方法求得: 將真實樣品稀釋至偵測訊號可分辨之最低濃度, 並重複分析 12 次, 計算此 12 次之標準偏差(s), 再以 $3s$ 作為其吸收度(Y 軸, absorbance)除以檢量線斜率, 將其換算為濃度單位(X 軸, mg/L)即為 MDL, 本研究 Cu 及 Cr 之 MDL 分別為 $20\mu\text{g/L}$ 及 $15\mu\text{g/L}$, 將此數值乘 20 倍, 即可將單位換算為 mg/kg, Cu 及 Cr 之 MDL 分別為 0.40 mg/kg、0.30 mg/kg。

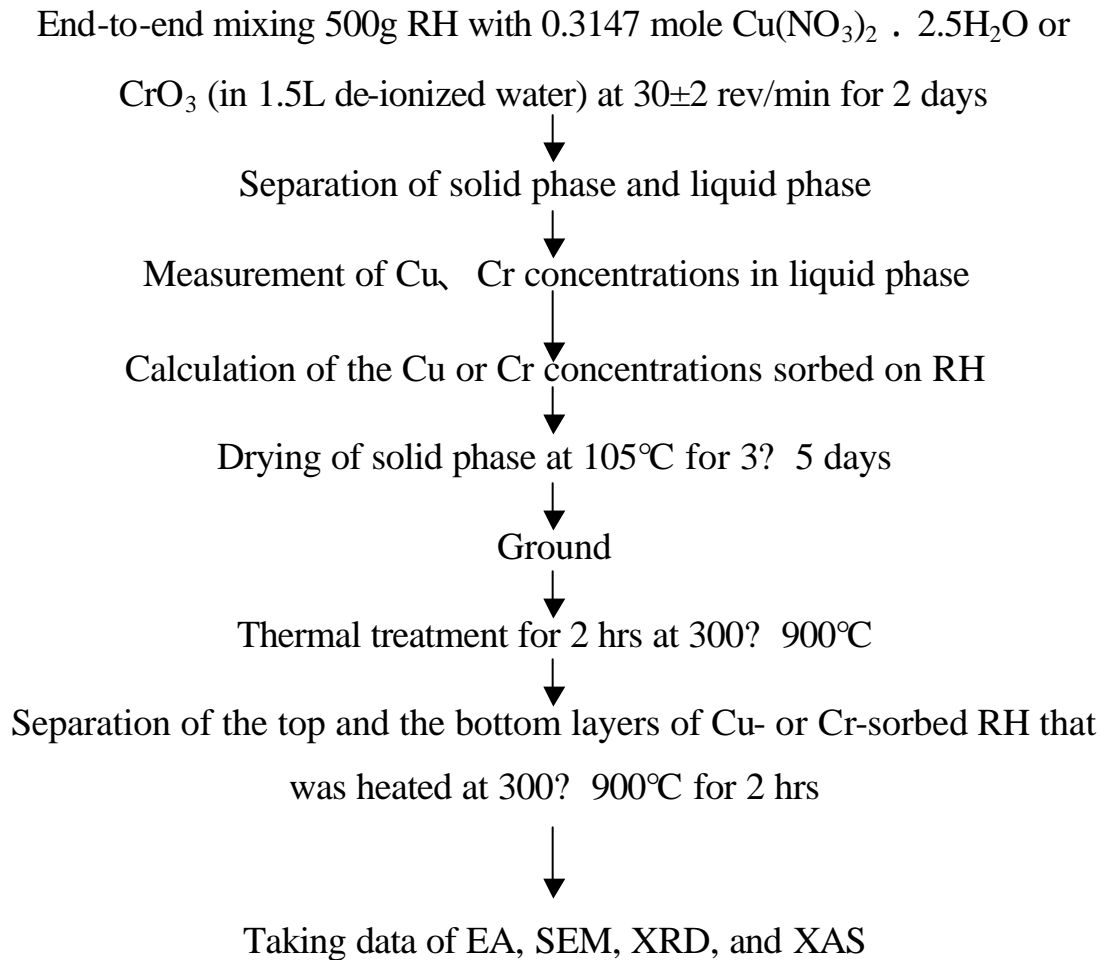


Fig. 3. 2 Experimental flowchart

第四章 結果與討論

4.1 含銅稻殼(rice husk, RH)熱處理結果

本節共分為：(1)RH 之成分分析，(2) 銅全量分析結果，(3)以 SEM 對含銅 RH 進行表面型態觀察，(4)樣品之 XRD 結果，(5)以 XAS 進行銅物種之分析。

4.1.1 RH 之基本性質分析

4.1.1.1 單純 RH 之含碳量分析

Table 4.1 為未含銅 RH (i.e., neat RH)經 300? 900°C 熱處理 2 小時後，殘渣之上層(neat RH-T)及下層(neat RH-B)之含碳量，結果顯示，上層之含碳量均不高(< 3.17%)。碳主要分布於下層，500°C 時為 14.5%，700? 900 為 24.94? 31.75%。

4.1.1.2 含銅 RH 之含碳量分析

Table 4.1 顯示含銅 RH (i.e., RH-Cu) 於 300? 700°C 時其上層之碳含量極低 (<1.55%)，而下層之碳量約 47% 左右，當溫度為 900°C 時，上下層之含碳量則相近，皆小於 0.23%。

4.1.1.3 單純 RH 之固體 pH 值

Table 4.2 為未含銅 RH (neat RH) 經 300? 900°C 熱處理後之固體 pH 值，隨熱處理溫度增加，neat RH 之固體 pH 值由 105 之 6.53 增加為 900°C 之 10.46，推測熱處理使 neat RH 中有機物含量減少，而使 pH 隨熱處理溫度增加而上升。

4.1.2 含銅 RH 之銅全量分析

取 300? 900°C 熱處理 2 小時後含銅 RH 之上、下層殘渣分別進行銅全量分析。上、下層含銅量經換算後如 Table 4.3 所示，上層之含銅量皆較下層為高，顯示經熱處理後，上層銅之濃縮程度較下層為佳，但其形成原因仍待探討。

4.1.3 含銅 RH 之 SEM 表面觀察

含銅 RH 經熱處理後之上、下層殘渣，以 SEM 進行表面結構觀察(放大倍數為 5000 倍)，結果如 Fig 4.1 所示。樣品在 300? 700°C 熱處理 2 小時後，其表面結構並無明顯之改變，於 900°C 時發現 RH 表面結構逐漸呈現平滑狀，推測有燒結或融熔現象產生。

4.1.4 含銅 RH 之 XRD 分析

取 300? 900°C 熱處理後含銅 RH 之上、下層殘渣，進行 XRD 量測，結果如 Table 4.4 所示(XRD 圖譜見 Fig 4.2)。300? 500°C 時，上層可發現少量之 CuO peak 產生，下層則全無 peak，為 amorphous；700°C 時，SiO₂ 及 CuO 之 peak count 最高，顯示 SiO₂ 之晶體在 500? 700°C 過程中，晶相由 amorphous 轉變為 cristobalite；900°C 時，peak count 逐漸減少，並發現部份 SiO₂ 之晶相逐漸轉變為以 SiO₂, Tridymite-M 之型式存在。

4.1.5 含銅 RH 熱處理後之銅物種鑑定

Fig 4.3 為含銅 RH 經熱處理後之銅 XANES fitting 圖譜，由 fitting 結果得知，300? 500°C 時上層殘渣中，銅之物種以 CuO (92%) 為主，下層之銅物種則較為複雜，以 CuO (27? 46%) 及 Cu₂O (18? 44%) 為主；700? 900°C 時，有 Cu₉Si₁₀O₂₉ · 11H₂O 生成，推測於 700? 900°C

過程中，RH 中之 SiO_2 由於部份之晶相轉變為 Tridymite-M 之型式而與 CuO 形成鍵結，而生成此類“複合化合物”。

Fig 4.4 為樣品之 $(k)k^2$ 之圖譜，上層之組合圖譜與樣品圖譜，除在 300 及 500°C 之上層較吻合外，其餘溫度(700 及 900°C)組合圖譜之振幅則稍有偏差，推測樣品中除 $\text{Cu}_9\text{Si}_{10}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 外，尚有以其他型式存在之銅物種，導致組合之圖譜較差。Fig 4.5 為將 EXAFS 圖譜進行 Fourier transform 後對 $R(\text{\AA})$ 作圖之圖譜，以 CuO 之 feff 檔進行 fitting；所得之結構參數如 Table 4.5 所示，由於熱處理後之銅物種較複雜，結構參數在此僅供參考。

4.2 含鉻 RH 熱處理結果

4.2.1 含鉻 RH 之含碳量分析

Table 4.6 為含鉻 RH (i.e., RH-Cr) 經 300? 900°C 熱處理 2 小時後，上、下層殘渣之含碳量。300? 700°C 時，上層之含碳量均不高 (<2.91%)，下層則為 38.82? 42.11%，900°C 時，上、下層之含碳量則相近(i.e., <1%)，推測此為碳於 900°C 時，轉變為氣體型式逸散所致。

4.2.2 含鉻 RH 之鉻全量分析

Table 4.7 為含鉻 RH 上、下層之鉻全量分析結果，上層之鉻含量皆較下層為高，顯示鉻經熱處理後，上層之濃縮程度較下層為佳，其差異之原因須進一步探討。

4.2.3 含鉻 RH 之 SEM 表面觀察

Fig. 4.6 為含鉻 RH 經 300? 900°C 熱處理後之 SEM 表面觀察結果。樣品在 300? 700°C 熱處理 2 小時後，其表面結構並無明顯之變化，900°C 時，發現顆粒有縮小之現象，原因為大量釋出 loss of ignition (LOI)。據殘重分析得知，300、500、700 及 900°C 熱處理之殘重分別為 48.24、32.39、27.91 及 16.25%。

4.2.4 含鉻 RH 之 XRD 結果分析

Table 4.8 為“含鉻 RH”經 300? 900°C 熱處理後，上層、下層殘渣之 XRD 測量結果(XRD 圖譜如 Fig. 4.7 所示)。於 300°C 處理後，上層殘渣可發現少量 Cr_2O_3 peak 出現，隨著熱處理溫度增加， SiO_2 及 Cr_2O_3 之 peak 亦趨明顯，於 700°C 時， SiO_2 及 Cr_2O_3 之晶相最明顯，此現象與含銅 RH 之結果相似，900°C 時，可發現部分 SiO_2 之晶體轉變為以 Tridymite-M 型式存在。

4.2.5 含鉻 RH 熱處理後之物種鑑定

取 300? 900°C 熱處理後之上、下層殘渣進行 XAS 量測。Fig. 4.8 為樣品之 XANES fitting 圖譜，300°C 處理後之上層的鉻物種以 Cr_2O_3 (62%) 為主，下層則是以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (70%) 為主，隨熱處理溫度上升， Cr_2O_3 之比例亦隨之增加至 95% (在 900°C 熱處理後)，此外，於 300°C 時，即可發現上下層皆有 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 少量生成，推測此現象為 Cr(VI) 將 RH 中 SiO_2 之 Si-O-Si 鍵破壞，因而形成此類“複合化合物”。Fig. 4.9 為樣品之 $(k)k^2$ 之圖譜，除 500 及 700°C 下層(Fig. 4.9 右欄)之組合圖譜與樣品之實驗圖譜較有偏差外，其餘之 simulation curve 與實驗圖譜皆相當吻合。Fig. 4.10 為將 EXAFS 圖譜進行 Fourier transform 後對 $R(\text{Å})$ 作圖之圖譜，並以 Cr_2O_3 之 feff 檔進行 fitting，所得之結構參數如 Table 4.9 所示。

Table 4. 1 Carbon content (%) of neat RH and Cu-sorbed RH (RH-Cu) that were heated at 300? 900°C for 2 hrs (mean \pm rsd, n=3)

temperature (°C)	neat RH-T*	neat RH-B**	RH-Cu-T*	RH-Cu-B**
300	3.17 \pm 0.10	19.58 \pm 0.28	0.25 \pm 0.04	46.25 \pm 0.23
500	0.54 \pm 0.02	14.50 \pm 0.27	1.55 \pm 0.08	47.79 \pm 0.03
700	1.58 \pm 0.02	31.75 \pm 0.37	0.35 \pm 0.02	46.89 \pm 0.07
900	0.71 \pm 0.11	24.94 \pm 0.17	0.19 \pm 0.01	0.23 \pm 0.01

*: "T" denotes the top layer.

** : "B" denotes the bottom layer.

Table 4. 2 Solid pH of neat RH after heated at 300? 900°C for 2 hrs (mean \pm rsd, n=3)

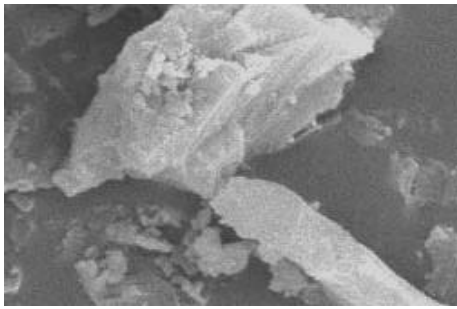
temperature (°C)	neat RH
105	6.53 \pm 0.01
300	7.56 \pm 0.03
500	9.79 \pm 0.01
700	10.66 \pm 0.10
900	10.46 \pm 0.02

Table 4. 3 Cu content (unit: mg/kg) in Cu-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs

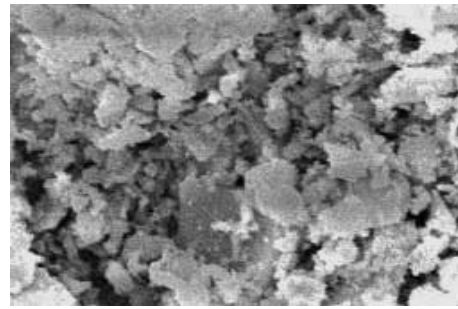
temperature (°C)	RH-Cu-T*	RH-Cu-B**
300	142384	45956
500	147913	43323
700	168870	56869
900	140020	62706

*: 'T' denotes the top layer.

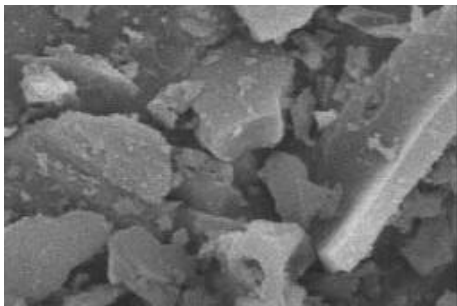
** : 'B' denotes the bottom layer.



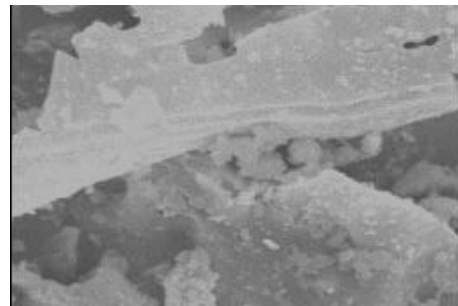
(a) RH-Cu-300-T



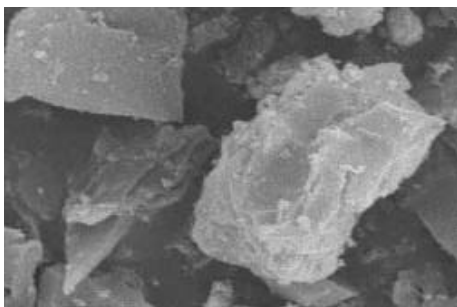
(e) RH-Cu-300-B



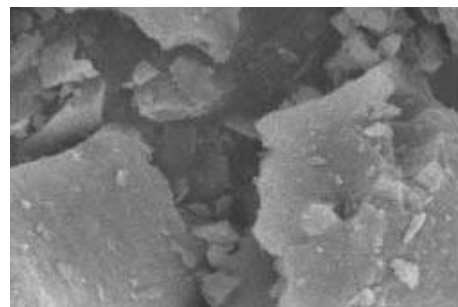
(b) RH-Cu-500-T



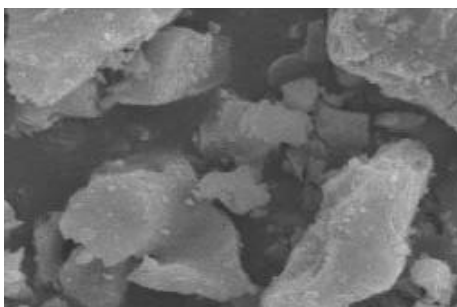
(f) RH-Cu-500-B



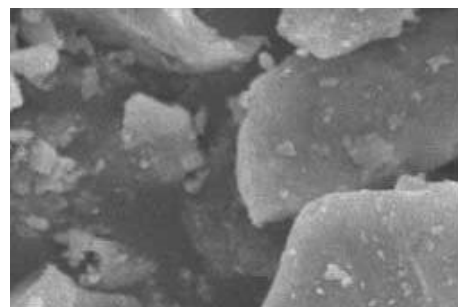
(c) RH-Cu-700-T



(g) RH-Cu-700-B



(d) RH-Cu-900-T



(h) RH-Cu-900-B

Fig. 4. 1 Morphology (x5000) of Cu-sorbed RH that was heated at 300? 900°C for 2 hrs (“T” denotes the top layer. “B” denotes the bottom layer).

Table 4. 4 XRD-detectable species of the top and the bottom layers in Cu-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs

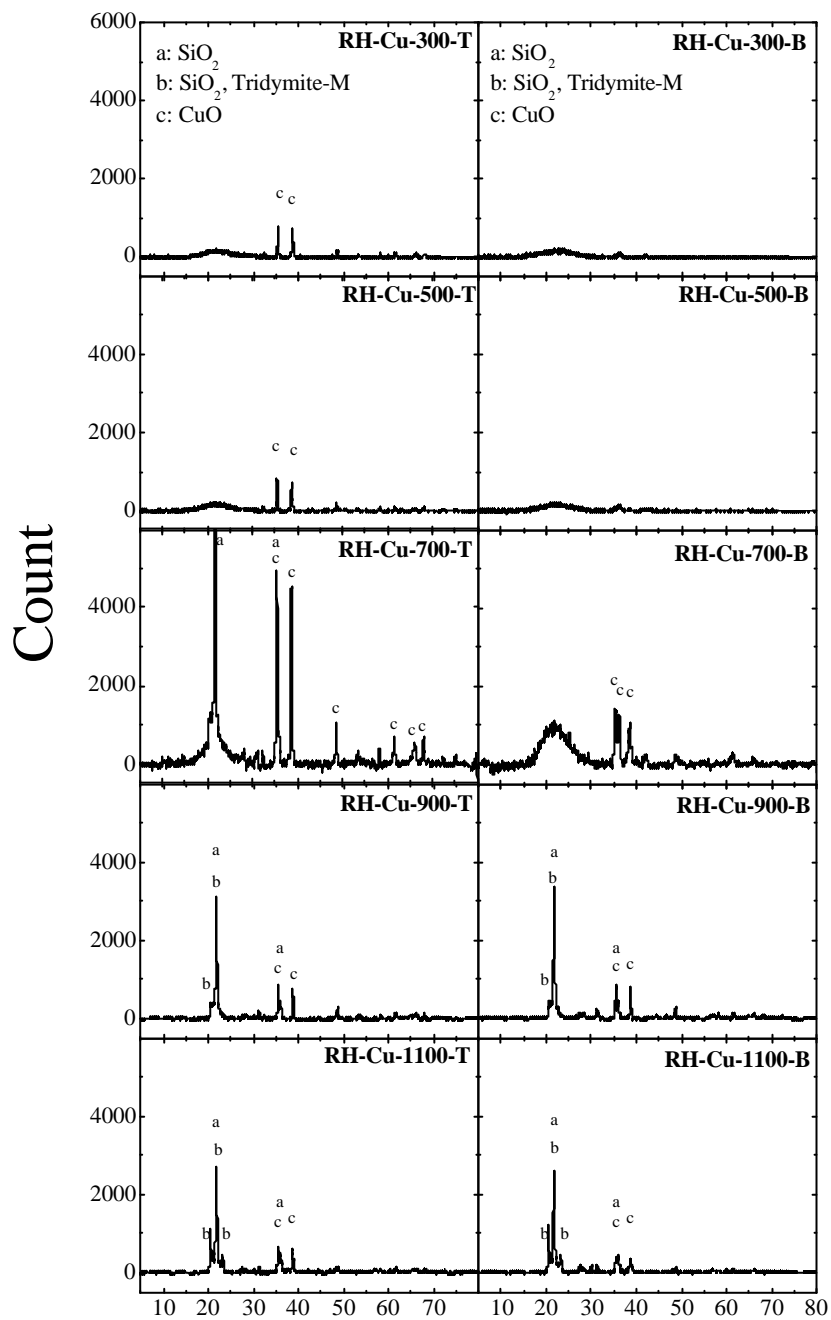
temperature (°C)	XRD-detectable species	
	RH-Cu-T [*]	RH-Cu-B [#]
300	CuO	-
500	CuO	-
700	SiO ₂ 、 CuO	CuO
900	SiO ₂ 、 SiO ₂ 、 CuO	SiO ₂ 、 SiO ₂ 、 CuO

- : not detected by XRD

*: "T" denotes the top layer.

** : "B" denotes the bottom layer.

: SiO₂, Tridymite



2

Fig. 4. 2 XRD patterns of Cu-sorbed RH heated at 300? 1100°C for 2 hrs.

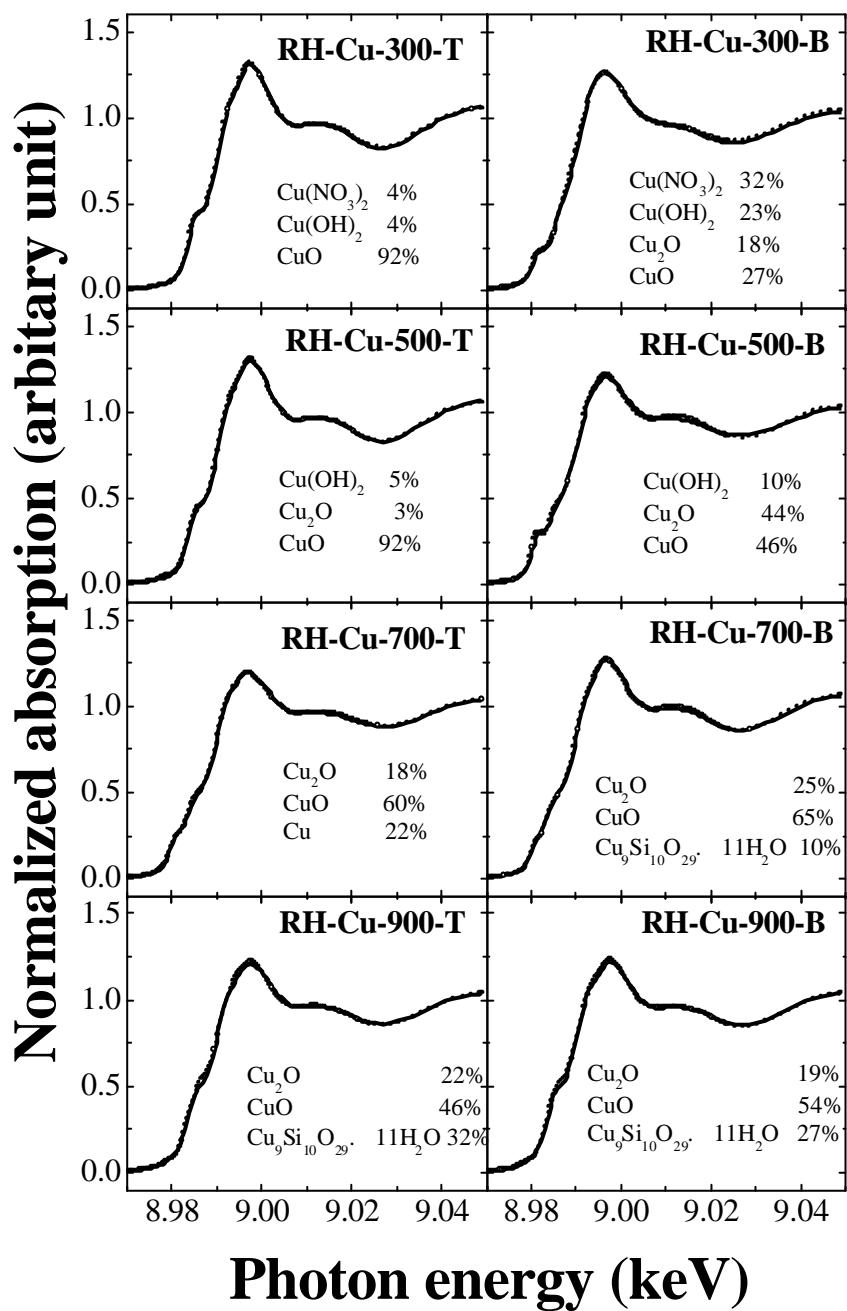


Fig. 4. 3 XANES fitting spectra of Cu-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs (—: experimental curve; ·: fitted curve).

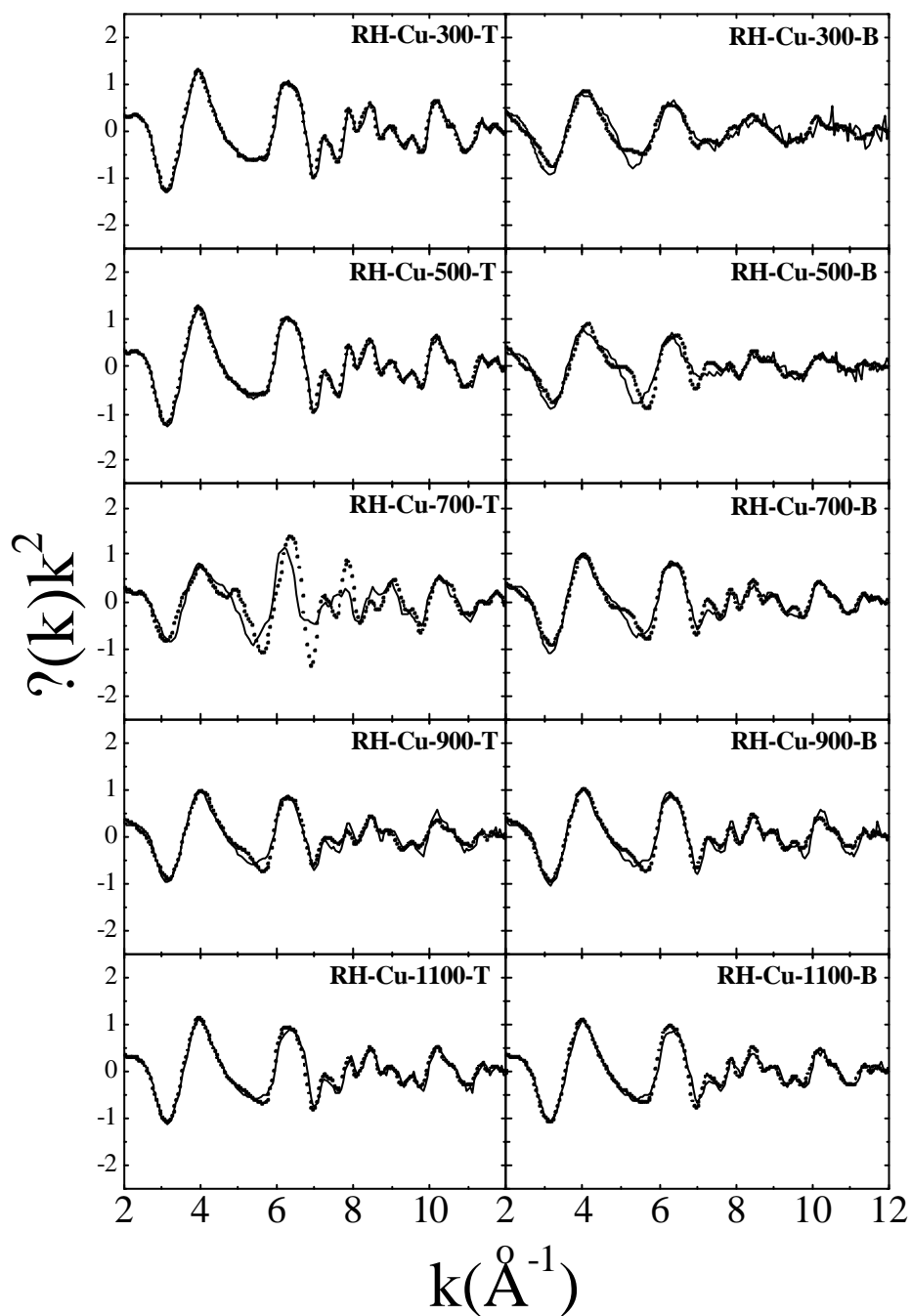


Fig. 4. 4 Performance of simulating the EXAFS spectra for Cu(II)-sorbed RH with the linear combination of a set of reference compounds based on the weight percent resulting from XANES fitting (—: experimental curve; - - -: fitted curve).

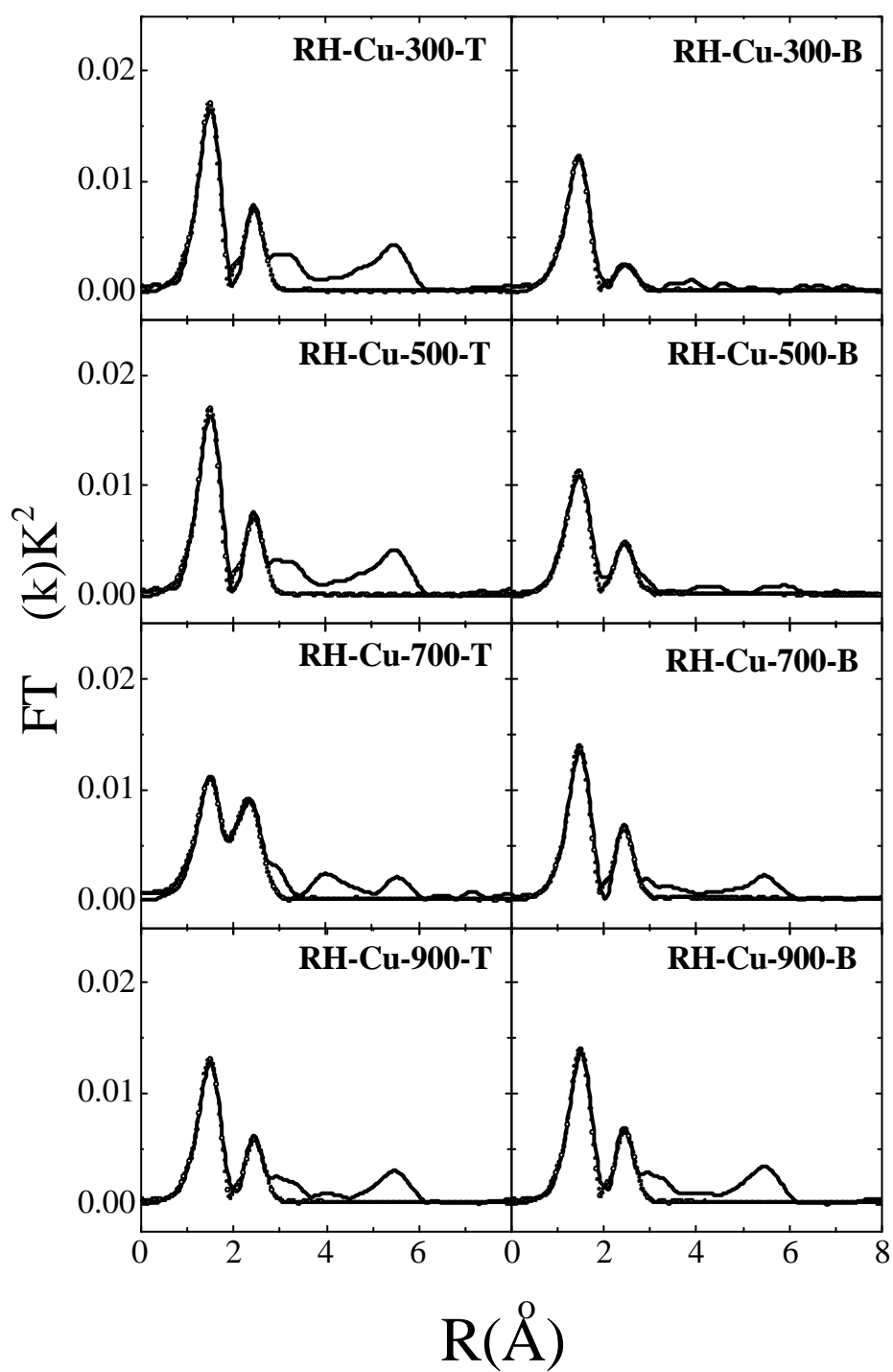


Fig. 4. 5 Fourier transforms of EXAFS spectra of Cu(II)-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs.

Table 4. 5 Structure parameters of Cu-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs

sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st shell} at R (Å)	s ² (Å) ²	N _{2nd shell} at R (Å)	s ² (Å) ²
RH-Cu-T*	3.29 Cu-O at 1.95	0.00248	4.12 Cu-Cu at 2.93	0.00356
RH-Cu-300-T	3.38 Cu-O at 1.96	0.00286	3.76 Cu-Cu at 2.93	0.00317
RH-Cu-500-T	2.52 Cu-O at 1.95	0.00550	3.52Cu-Cu at 2.82	0.00817
RH-Cu-900-T	2.75 Cu-O at 1.96	0.00362	2.78 Cu-Cu at 2.94	0.00174

sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st shell} at R (Å)	s ² (Å) ²	N _{2nd shell} at R (Å)	s ² (Å) ²
RH-Cu-B**	2.71 Cu-O at 1.93	0.00469	1.90 Cu-Cu at 3.00	0.00813
RH-Cu-300-B	2.75 Cu-O at 1.93	0.00602	2.43 Cu-Cu at 2.95	0.00214
RH-Cu-500-B	2.91 Cu-O at 1.94	0.00378	2.77 Cu-Cu at 2.92	0.00064
RH-Cu-900-B	2.90 Cu-O at 1.96	0.00335	3.09 Cu-Cu at 2.94	0.00149

*: 'T' denotes the top layer.

** : 'B' denotes the bottom layer.

Table 4. 6 Carbon content (%) of neat RH and Cr-sorbed RH (RH-Cr) that were heated at 300? 900°C for 2 hrs

temperature (°C)	neat RH-T*	neat RH-B**	RH-Cr-T*	RH-Cr-B**
300	3.17 ±0.10	19.58 ±0.28	2.91 ±0.18	38.82 ±0.23
500	0.54 ±0.02	14.50 ±0.28	0.34 ±0.03	42.11 ±0.03
700	1.58 ±0.02	31.75 ±0.37	0.63 ±0.01	41.85 ±0.18
900	0.71 ±0.11	24.94 ±0.17	0.18 ±0.01	0.56 ±0.01

*: "T" denotes the top layer.

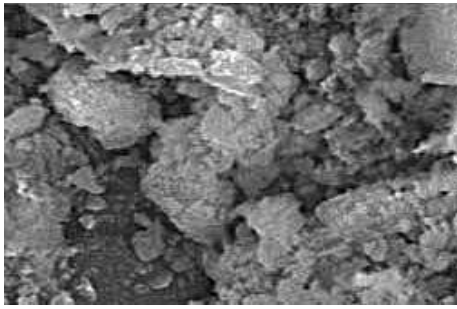
** : "B" denotes the bottom layer.

Table 4. 7 Cr content (unit: mg/kg) after microwave digestion

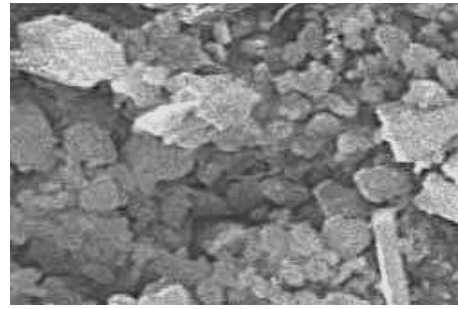
temperature (°C)	RH-Cr-T*	RH-Cr-B**
300	116879	43541
500	116259	53950
700	143133	63040
900	139573	12558

*: "T" denotes the top layer.

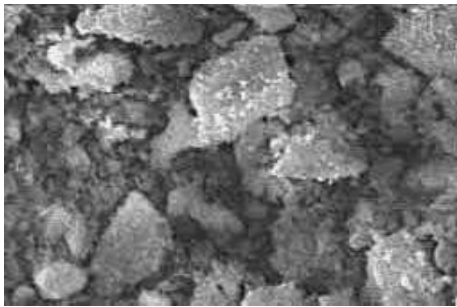
** : "B" denotes the bottom layer.



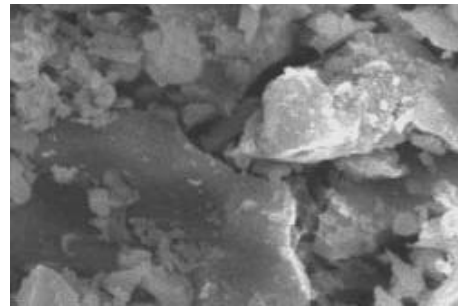
(a) RH-Cr-300-T



(e) RH-Cr-300-B



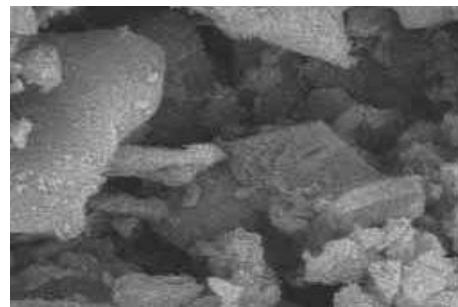
(b) RH-Cr-500-T



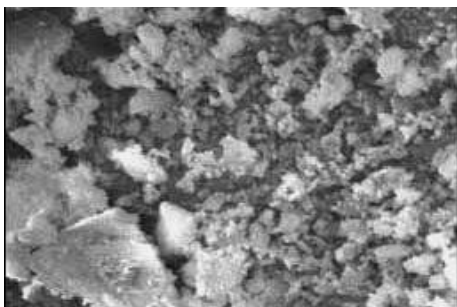
(f) RH-Cr-500-B



(c) RH-Cr-700-T



(g) RH-Cr-700-B



(d) RH-Cr-900-T



(h) RH-Cr-900-B

Fig. 4. 6 Morphology (x5000) of Cr-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs.

Table 4. 8 Comparison of XRD-detectable species in the top and bottom layers of Cr-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs

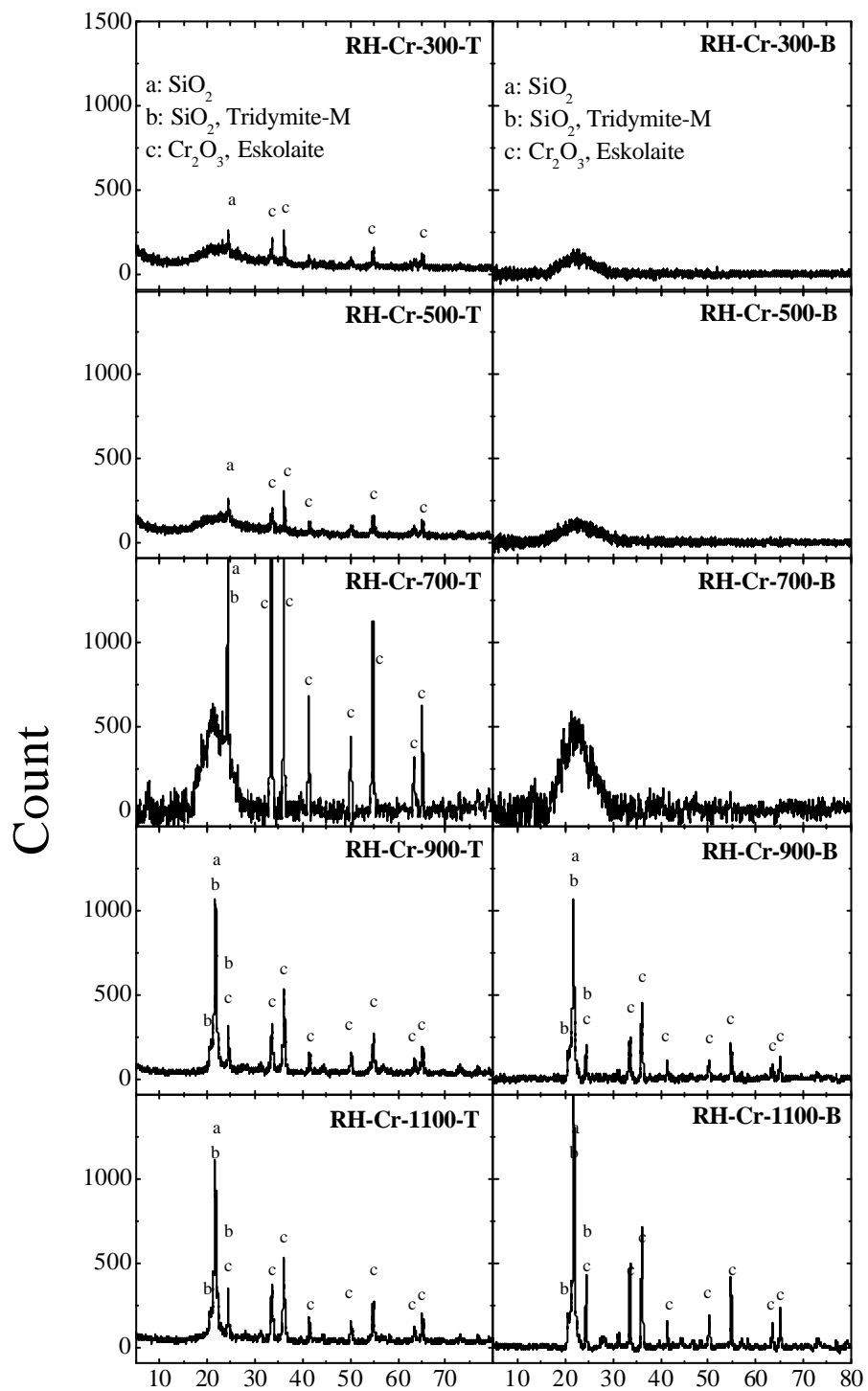
temperature ()	XRD-detectable species	
	RH-Cr-T*	RH-Cr-B**
300	SiO ₂ 、 Cr ₂ O ₃	-
500	SiO ₂ 、 Cr ₂ O ₃	-
700	SiO ₂ 、 Cr ₂ O ₃	-
900	SiO ₂ 、 SiO ₂ 、 Cr ₂ O ₃	SiO ₂ 、 SiO ₂ 、 Cr ₂ O ₃

-: not detected by XRD

*: "T" denotes the top layer.

** : "B" denotes the bottom layer.

: SiO₂, Tridymite



2

Fig. 4. 7 XRD patterns of Cr-sorbed RH heated at 300? 1100°C for 2 hrs.

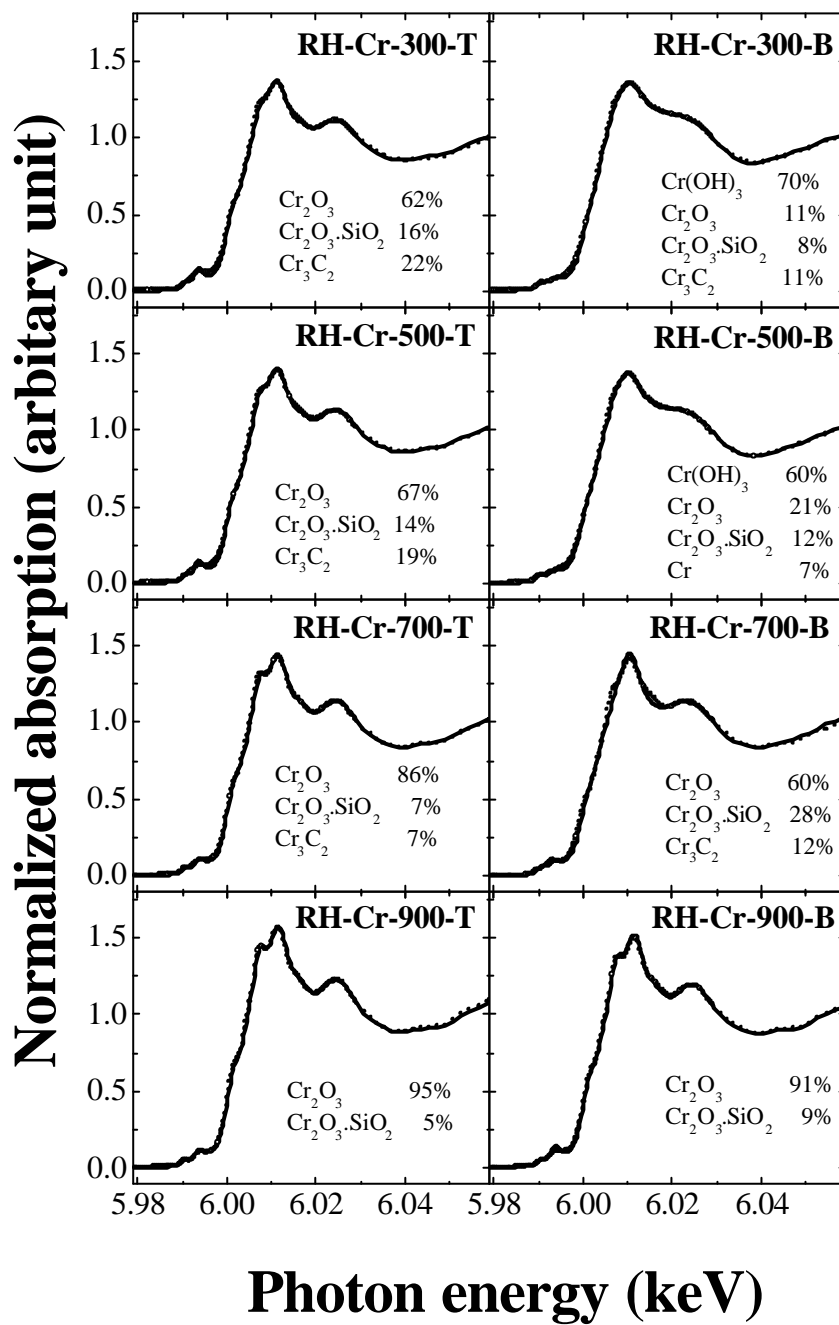


Fig. 4. 8 XANES fitting spectra of Cr-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs (—: experimental curve; -: fitted curve).

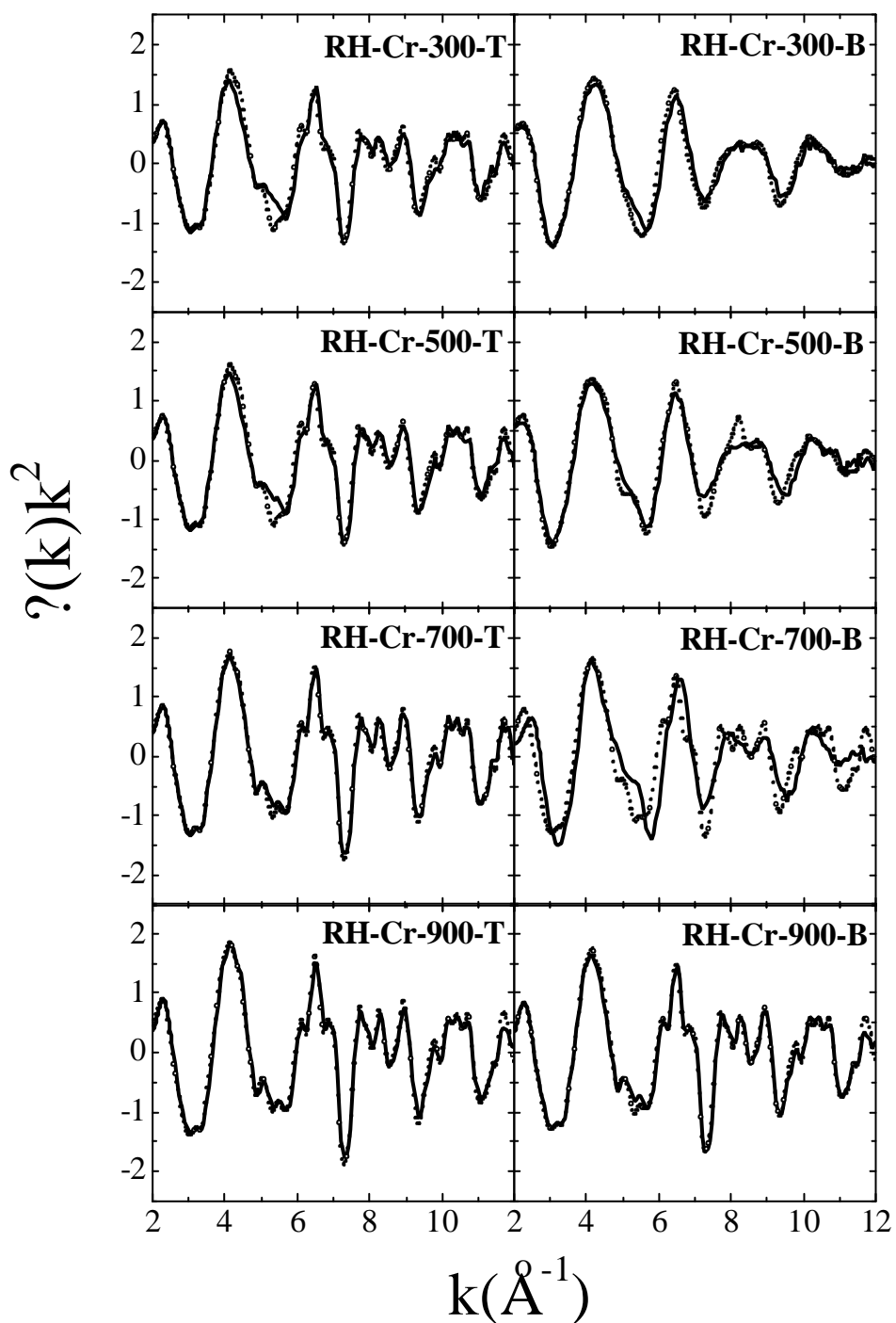


Fig. 4. 9 Performance of simulating the EXAFS spectra for Cr-sorbed RH with the linear combination of a set of reference compounds based on the weight percent resulting from XANES fitting (—: experimental curve; ···: fitted curve).

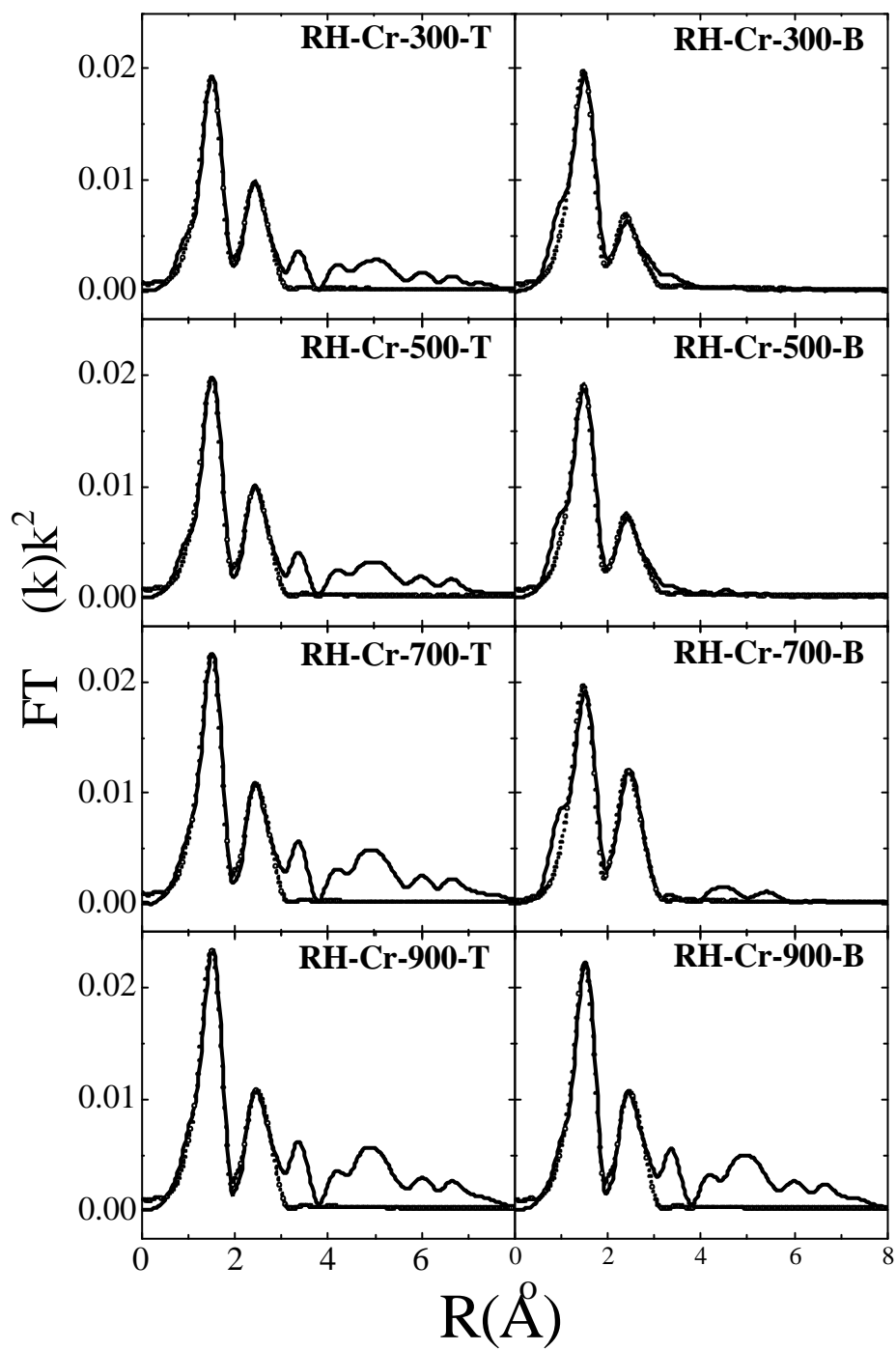


Fig. 4. 10 Fourier transforms of EXAFS spectra of Cr-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs.

Table 4. 9 Structure parameters of Cr-sorbed RH heated at 300? 900°C for 2 hrs

sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st shell} at R (Å)	s ² (Å) ²	N _{2nd shell} at R (Å)	s ² (Å) ²
RH-Cr-300-T	3.75 Cr-O at 1.99	0.00177	2.18 Cr-Cr at 2.93	0.00418
RH-Cr-500-T	3.85 Cr-O at 1.99	0.00183	2.15 Cr-Cr at 2.93	0.00380
RH-Cr-700-T	4.43 Cr-O at 1.98	0.00201	2.23 Cr-Cr at 2.93	0.00338
RH-Cr-900-T	4.75 Cr-O at 1.98	0.00244	2.39 Cr-Cr at 2.94	0.00384

sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st shell} at R (Å)	s ² (Å) ²	N _{2nd shell} at R (Å)	s ² (Å) ²
RH-Cr-300-B	4.51 Cr-O at 1.97	0.00402	2.29 Cr-Cr at 2.93	0.00858
RH-Cr-500-B	4.28 Cr-O at 1.97	0.00380	2.76 Cr-Cr at 2.95	0.00924
RH-Cr-700-B	4.75 Cr-O at 1.97	0.00489	3.61 Cr-Cr at 2.94	0.00698
RH-Cr-900-B	4.32 Cr-O at 1.99	0.00194	2.31 Cr-Cr at 2.94	0.00373

*: 'T' denotes the top layer.

** : 'B' denotes the bottom layer.

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 由銅及鉻之全量分析結果得知，不論含銅或含鉻之 RH，經 300? 900°C 熱處理 2 小時後，重金屬於上層之濃縮結果較下層為佳(濃縮效果約為 2.5:1)，此特性可作為重金屬回收時之參考。
2. 由 XRD 結果得知，不論含銅或含鉻之 RH，於 700°C 處理後之結晶最明顯，溫度為 700? 900°C 時，部份 SiO₂ 之晶相轉變為 Tridymite-M (鱗石英)之結晶。
3. 推測於晶相轉變過程中，RH 中之 SiO₂ 才有能力與 CuO 形成 Cu₉Si₁₀O₂₉ · 11H₂O 之複合化合物。
4. 在含鉻 RH 中，推測因 CrO₃ 為強氧化劑，可破壞 RH 中 SiO₂ 之 Si-O-Si 鍵結，使得樣品經 300°C 熱處理後即可發現 Cr₂O₃ · SiO₂ 生成，而含銅 RH 則在 700°C 以上才可發現 Cu₉Si₁₀O₂₉ · 11H₂O 形成。

5.2 建議

1. 探討 RH 熱處理之分層機制，並建立此方面之學術理論
2. 探討含銅或鉻之 RH，經熱處理後，在上層殘渣中，其重金屬 Cu 及 Cr 之濃縮現象，作為發展重金屬回收技術之參考。
3. 嘗試使用稻殼以外之農業廢棄物(例如：蔗渣等)；做為吸附材質，探討其與 RH 是否有所差異。
4. 以純矽酸添加於不含 SiO₂ 之有機吸附材中，探討其分層及重金屬濃縮效果。

參考文獻

- Adylov, G. T.; Faizier, SH. A.; Paizullakhanov, M. S.; Mukhsimov S.; and Nodirmatov, É. “Silicon carbide materials obtained from rice husk.” *Technical Physics Letters*, **2003**, No. 3, 29, 221—223.
- Ajiwe, V. I. E.; Okeke, C. A.; Akigwe, F. C. “A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash.” *Bioresource Technology*, **2000**, 73, 37—39.
- Ajmal, M.; Rao, R. A. K.; Ahmad, R.; Ahmad, J.; Rao, L. A. K. “Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent.” *Journal of Hazardous Materials*, **2001**, 87(1—3), 127—137.
- Apak, R.; Tutem, E.; Hugul, M.; Hizal, J. “Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes).” *Water Research*, **1998**, 32(2), 430—440.
- Chuan, M. C.; Liu, J. C. “Release Behavior of Chromium From Tannery Sludge.” *Wat. Res.*, **1996**, 30, 932—938.
- Daifullah, A. A. M; Girgis, B. S.; Gad, H. M. H. “Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans.” *Minerals Letters*, **2003**, 57, 1723? 1731.
- Fjällborg, B.; Dave, G. “Toxicity of copper in sewage sludge.” *Environment International*, **2003**, 28, 761—769.
- Fruchter, J. “In situ treatment of chromium-contaminated ground water.” *Environ. Sci. Technol. A-pages*, **2002**, 36(23), 464A—472A.
- Guo, Y.; Yang, S.; Yu, K.; Zhao, J.; Wang, Z.; Xu H. “The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon.” *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, 74, 320—323.
- Hattori, M.; Yaku, K. “Treatment of the Sludge Containing Chromium and Calcium by Heating with Silica.” *Environ. Sci. Technol.* **1978**,

12, 1431—1434.

Hsiao, M. C.; Wang, H. P.; Yang, Y. W. “EXAFS and XANES studies of copper in a solidified fly ash.” *Environ. Sci. Technol*, **2001**, 35, 2532—2535.

<http://www.twdep.gov.tw/www/d50/d52/cr.htm> , 鉻的毒理資料 , EPA , ROC。

<http://www.twdep.gov.tw/www/d50/d52/cu.htm> , 銅的毒理資料 , EPA , ROC。

Kapur, T.; Kandpal, T. C. and Garg, H. P. “Electricity generation from rice husk in Indian rice mills: potential and financial viability.” *Biomass and Bioenergy*, **1998**, 14: 5/6, 573—583.

Khalid, N.; Ahmad, S.; Toheed, A. “Potential of rice husks for antimony removal.” *Applied Radiation and Isotopes*, **2000**, 52, 31—38.

Khalid, N.; Rahman, A.; Ahmad, S.; Toheed, A.; Ahmed, J. “Adsorption behavior of rice husk for the decontamination of chromium from industrial effluents.” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1999**, Vol. 240, No. 3, 775—781.

Lin, C. J.; Chang, J. E. “EXAFS study of adsorbed Cu(II) on fly ashes with different residual carbon contents.” *Chemosphere*, **2002**, 46, 115—121.

Lin, K. S.; Wang, H. P.; Lin, C. J.; Juch, C. I. “A process development for gasification of rice husk.” *Fuel Processing Technology*, **1998**, 55, 185—192.

Low, K. S.; Lee, C. K. “Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes.” *Bioresource Technology*, **1997**, 61, 121—125.

Mukherjee, A. B. “Chromium in the Environmental of Finland.” *Sci. Tot. Environ.* **1998**, 217, 9—19.

Nakbanpote, W.; Thiravetyan, P.; Kalambaheti, C. “Comparison of gold

- adsorption by *Chlorella vulgaris*, rice husk and activated carbon.” *Minerals Engineering*, **2002**, 15, 549—552.
- Nakbanpote, W.; Thiravetyan, P.; Kalambaheti, C. “Preconcentration of gold by rice husk ash.” *Minerals Engineering*, **2000**, Vol. 13, No. 4, 391—400.
- NIEA R101.00C , “ 事業廢棄物檢驗方法總則 ” , **1999**。
- Ressler, T. “ WinXAS: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows.” *J. Synchro. Radiat.* **1998**, 5, 118—122.
- Schneider, Ivo A. H.; Rubio J.; Smith R. W. “Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation?” *Int. J. Miner. Process*, **2001**, 62, 111—120.
- Shi, W.; Xu, X.; Sun, G. “Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater.” *Journal of Applied Polymer Science*, **1999**, 71, 1841—1850.
- Singh, S. K.; Parida, K. M.; Mohanty, B. C.; Rao, S. B. “High surface area silicon carbide from rice husk: a support material for catalysts.” *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1995**, 54, No. 1, 29—34.
- Sun, L.; Gong, K. “Silicon-based materials from rice husks and their applications.” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 5861—5877.
- Susan, E. B.; Trudy, J. O.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D. “ A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.” *Water Research*, **1999**, 33(11), 2469—2479.
- Szulczewski, M. D.; Helmke, P. A.; Bleam, W. F. “ Comparison of XANES Analyses and Extractions to Determine Chromium Speciation in Contaminated Soils.” *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2954—2959.
- Tiwari, D. P.; Singh, D. K.; Saksena, D. N. “Hg(II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash.” *Journal of Environmental*

- Engineering*, **1995**, 479—481.
- Wei, Y. L.; Chiu, S. Y.; Tsai, H. N.; Yang, Y. W.; Lee, J. F. “Thermal stabilization of chromium(VI) in kaolin.” *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 4633—4641.
- Wei, Y. L.; Yang, Y. W.; Cheng, N. “Study of thermally immobilized Cu in analogue minerals of contaminated soils.” *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 416—421.
- Windhizl, M; Budavari, S; Stroumstos, L. Y.; Fertig, M. N. The Merck Index, Merck & Co., Inc., USA; 9th ed., **1976**, 325.
- Wong, K. K.; Lee, C. K.; Low, K. S.; Haron M. J. “Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions.” *Chemosphere*, **2003**, 50, 23—28.
- Wunsch, P.; Greilinger, C.; Bieniek, D.; Kettrup, A. “ Investigation of the Binding of Heavy Metals in Thermally Treated Residues from Waste Incineration.” *Chemosphere*, **1996**, 32, 2211—2218.
- Yalçın, N.; Sevinç, V. “Studies on silica obtained from rice husk.” *Ceramics International*, **2001**, 27, 219—224.
- Yağm, N.; Sevinç, V. “Studies of the surface area and porosity of activated carbon prepared from rice husks.” *Carbon*, **2000**, 1943—1945.
- 行政院國家同步輻射研究中心, “ X 光吸收光譜暑期訓練課程講義 ”, **1999**。
- 吳豐智、曾如玲 “木質活性碳製備、吸附特性和孔隙結構”, *化工*, **1999**, Vol. 46, No. 4, 101—111。
- 李俊福, 環境基質對污染物的吸附, *化工*, **1997**, Vol. 44, 47—55。
- 周欽隆、謝樹木, “ 重金屬污泥與紅磚土混合燒成之探討 ”, *第十屆廢棄物處理技術研討會論文集*, **1995**, 479—483。
- 胡銘展, **2002**, “以稻殼及稻殼灰吸附水中重金屬(銅、鉻)之研究。”,

東海大學環境科學系研究所碩士論文。

袁又罡、連萬福、賴銘聖、陳吉欽，“以擔體去除半導體業蝕刻廢水中銅離子之研究。”*高科技工業環保技術及安全衛生研討會論文集*，2002，173—179。

張尊國，June 28，2002，“台灣地區土壤污染現況與整治政策分析。”*國政分析*。

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

經濟部工業局，*電鍍業廢棄物資源化案例彙編*，ISBN 957-00-6807-8。

魏玉麟、黃宏智，“鉻土熱處理之研究。”，*第十一屆廢物處理技術研討會論文集*，高雄，1996，494—499。

蘇癸陽，1990，*實用電鍍理論與實際*，復文書局。

目錄

第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	2
2.1 銅之毒性及來源	2
2.2 鉻之毒性及來源	2
2.3 以稻殼或其他農業廢棄物為吸附劑之相關文獻	4
2.4 其他重金屬吸附文獻	8
2.5 熱處理相關文獻	9
2.6 同步輻射相關文獻	10
第三章 實驗設備與方法	12
3.1 實驗設備、儀器與藥品	12
3.1.1 實驗設備及儀器	12
3.1.2 實驗藥品	13
3.2 實驗材料	14
3.3 實驗步驟	17
3.3.1 含重金屬 RH 配製及熱處理實驗(流程見 Fig 3.2)	17
3.3.2 樣品分析	17
3.4 實驗 QA/QC	20
第四章 結果與討論	22

4.1 含銅稻殼(rice husk, RH)熱處理結果	22
4.1.1 RH之基本性質分析	22
4.1.2 含銅 RH之銅全量分析	23
4.1.3 含銅 RH之SEM表面觀察	23
4.1.4 含銅 RH之XRD分析	23
4.1.5 含銅 RH熱處理後之銅物種鑑定	23
4.2 含鉻 RH熱處理結果	25
4.2.1 含鉻 RH之含碳量分析	25
4.2.2 含鉻 RH之鉻全量分析	25
4.2.3 含鉻 RH之SEM表面觀察	25
4.2.4 含鉻 RH之XRD結果分析	25
4.2.5 含鉻 RH熱處理後之物種鑑定	26
第五章 結論與建議	44
5.1 結論	44
5.2 建議	44
參考文獻	45

圖目錄

Fig. 3. 1 The residual weight of neat Cu- and Cr sorbed RH heated at 300? 1100 for 2 hrs.....	16
Fig. 3. 2 Experimental flowchart.....	21
Fig. 4. 1 Morphology (x5000) of Cu-sorbed RH that was heated at 300? 900 for 2 hrs	29
Fig. 4. 2 XRD patterns of Cu-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.	31
Fig. 4. 3 XANES fitting spectra of Cu-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.....	32
Fig. 4. 4 Performance of simulating the EXAFS spectra for Cu(II)-sorbed RH with the linear combination of a set of reference compounds based on the weight percent resulting from XANES fitting	33
Fig. 4. 5 Fourier transforms of EXAFS spectra of Cu(II)-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.....	34
Fig. 4. 6 Morphology (x5000) of Cr-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.....	37
Fig. 4. 7 XRD patterns of Cr-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.	39
Fig. 4. 8 XANES fitting spectra of Cr-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs	40
Fig. 4. 9 Performance of simulating the EXAFS spectra for Cr-sorbed RH with the linear combination of a set of reference compounds based on the weight percent resulting from XANES fitting.....	41
Fig. 4. 10 Fourier transforms of EXAFS spectra of Cr-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.	42

表目錄

Table 3. 1 The elements of neat RH detected by XRF.....	15
Table 3. 2 The moisture, ash, ignition loss and solid pH of neat RH and RHA.....	15
Table 4. 1 Carbon content (%) of neat RH and Cu-sorbed RH (RH-Cu) that were heated at 300? 900 for 2 hrs	27
Table 4. 2 Solid pH of neat RH after heated at 300? 900 for 2 hrs....	27
Table 4. 3 Cu content (unit: mg/kg) in Cu-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs	28
Table 4. 4 XRD-detectable species of the top and the bottom layers in Cu-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs	30
Table 4. 5 Structure parameters of Cu-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.....	35
Table 4. 6 Carbon content (%) of neat RH and Cr-sorbed RH (RH-Cr) that were heated at 300? 900 for 2 hrs	36
Table 4. 7 Cr content (unit: mg/kg) after microwave digestion.....	36
Table 4. 8 Comparison of XRD-detectable species in the top and bottom layers of Cr-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs	38
Table 4. 9 Structure parameters of Cr-sorbed RH heated at 300? 900 for 2 hrs.....	43