

第三章 實驗設備與方法

3.1 實驗設備、儀器與藥品

3.1.1 實驗設備與儀器

1. 旋轉裝置 (Mixing devices, 30 ± 2 rpm) : TYPE 34R4BFCI-5R, Associated Design, Chicago, USA.
2. 高溫灰化爐 : 程式控制器 N4440, WEST Co., UK ; 中聯高熱工業有限公司 , 台北縣 , 台灣 , max. temperature 1450°C .
3. 恆溫烘箱 (Aging Oven) : CON-580, YOUNG CHENN , 桃園縣 , Taiwan, max. temperature 220°C .
4. 天平 (Balance) : (a) AY 220, SHIMADZU, Japan , 可精秤至 10^{-4} 克。
(b) SNUG-300, JADEVER , 台北縣 , Taiwan , 可精秤至 10^{-1} 克。
5. pH 測定儀 (pH meter) : pH/mV/TEMP. METER SP-701, SUNTEX, Taipei, Taiwan.
6. 離心機 (Centrifuge) : KN-70, Table-Top RS-4 Swing Rotor, max. speed 5,000 rpm, KUBOTA, Tokyo, Japan.
7. 毒性特性溶出裝置 : Associated Design and MFG Co., Virginia, USA.
8. 微波消化器 : MDS-2000, CEM Co., Matthews, North Carolina, USA.
9. 火焰式原子吸收光譜儀 (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FAAS) : Z-6100, HITACHI, Japan.
10. 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma -Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES) : 連續式 - Kontron, S-3, Germany ; 同時式 - Jarrell-Ash, ICAP 9000, USA.
11. 離子層析儀 (Ion Chromatography) : DX-100, Dionex, California, USA.
12. 元素分析儀 (Elemental Analyzer) : Heraeus CHN-O-S-Rapid Analyzer,

Germany; Elementar Vario EL III, Elementar Analysensysteme GmbH Co., Hanau, Germany.

13. 比表面積測定儀 (BET Surface Analyzer) : COULTER, SA3100, Florida, USA.
14. X 光粉末繞射儀 (X-Ray Powder Diffractometer, XRPD) : D8 ADVANCE, BRUKER AXS, Germany.
15. X 光螢光分析儀 (X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF) : XEPOS, SPECTRO, Germany.
16. 多功能掃描式電子顯微鏡 (Multi-Function Scanning Electron Microscope, M-SEM) : JXA-840, JEOL, Japan.
17. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) : BIO-RAD MODEL FTS-3000, USA.
18. 固態核磁共振光譜儀 (Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR) : DSX400WB, BRUKER, Germany.
19. X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) : Wiggler C (BL-17C), National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu, Taiwan.

3.1.2 實驗藥品

1. 硫酸鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : Merck, G.R. Germany.
2. 氫氧化鎳 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) : Merck, G.R. grade, Germany.
3. 氧化鎳 (NiO) : G.R. grade, ACROS ORGANICS, New Jersey, USA.
4. 鎳粉 (Ni) : 99 %, G.R. grade, Merck, Germany.
5. 硝酸 (HNO_3) : 69 %, G.R. grade, Merck, Germany.
6. 鹽酸 (HCl) : 37 %, G.R. grade, Riedel-de Haën, Germany.
7. 冰醋酸 (CH_3COOH) : 99.8 %, G.R. grade, Merck, Germany.
8. 氫氧化鈉(NaOH) : 1.0 N, G.R. grade, Riedel-de Haën, Germany.
9. 氫氟酸(HF) : 48 %, G.R. grade, Riedel-de Haën, Germany.

10. 過氧化氫(H_2O_2) : 30 % , G.R. grade, Merck, Germany.
11. SRM 2709 (San Joaquin Soil Baseline Trace Element Concentrations) : NIST, Maryland, USA.
12. 鎳標準溶液 (Nickel Standard Solution) : 1000 mg Ni^{2+} / L, Merck, Germany.
13. 濾紙 : (a) Ashless Circles # 42, 90mm , Whatman Co., England.
(b) Advantec glass fiber filter GF 75, 142mm , Toyo Roshi Kaisha Let., Japan.

3.2 實驗材料

1. 稻殼 (rice husk , RH) : 取自台中市農會碾米廠 , 實驗前先去除髒物後 , 破碎至 50 mes 以下 ($< 297\mu m$) , 置於 $105\pm 5^\circ C$ 烘箱烘乾 2 天 , 再以 1L 之 PE 瓶收集備用。
2. 稻殼灰 (rice husk ash , RHA) : 將稻殼去除髒物後 , 置於 25 cm (長) \times 17 cm (寬) \times 10 cm (高) 不鏽鋼盤中 , 以高溫 $900^\circ C$ 灰化 1 小時 , 待冷卻後破碎至 50 mesh 以下 , 再以 1L 之 PE 瓶收集備用。

3.3 實驗方法

本研究之實驗主要分為 2 部份 , 一為批次等溫吸附實驗 , 流程詳見 Fig. 3.1 ; 另一為含鎳 RH 之熱處理實驗 , 完整之實驗流程如 Fig. 3.2 至 3.3 所示。

3.3.1 批次等溫吸附實驗

使用硫酸鎳藥品配製 50、100、500、1000 與 2000 mg/L 之 Ni (II) 溶液 , 或取得 50、100、500、1000 與 1766 mg/L 之實廠含鎳電鍍廢液 (將 1766 mg/L 之實廠含鎳電鍍廢液以去離子水稀釋成 100、500、1000 mg/L 之濃度)。取 100 mL 不同濃度之 Ni (II) 溶液或實廠含鎳電鍍廢液 , 分別加入 5g RH 或 RHA 於 100 mL PE 瓶中 , 並以旋轉裝置進行混合 , 混合時間包括 0.5、1、2、4、8、12、24、36 與 48 小時。混合後之樣品將其固液分離 , 液相以火焰式原子吸收光譜儀(FASS) 分析其重金屬濃度 , 並將所得數據以等溫吸附模式(Langmuir 與 Freundlich 方程

式)來模擬吸附狀態，此處共進行 180 瓶批次等溫吸附實驗；部份固相樣品則以 SEM、¹³C-NMR、FT-IR 與 XAS 進行分析。

3.3.2 熱處理實驗

熱處理實驗之目的為將吸附鎳之 RH，予以安定化並減量，使對環境之傷害降至最低。本實驗分為兩部份，第一部份為吸附 NiSO₄ 水溶液之 Ni(II)後，進行固相之熱處理實驗，第二部份為 RH 吸附實廠含鎳電鍍廢液 Ni(II)後，進行固相之熱處理實驗。

實驗方法為分別將自行配製之 Ni(II)溶液(40000 mg/L NiSO₄ 溶液，在 1.5L 之去離子水中)或實廠含鎳電鍍廢液(1.5L 之 Ni: 1766 mg/L 電鍍廢液)，與 0.5kg 之 RH 置入 2L 之高密度聚乙烯(HDPE)瓶中，並以旋轉裝置進行混合，混合時間為 48 小時(轉速為 30 rev/min)；固液分離後，將固相置於 105±5 °C 烘箱烘乾 3 天後，取出進行研磨後備用。

將上述之固相部份置於 50c.c.之坩堝中，置入高溫爐在 500、900 與 1100 °C 之溫度進行熱處理 2 小時(實驗進行時，係先將高溫灰化爐之溫度升至設定溫度後，再將內置樣品之坩堝移入高溫灰化爐中)；之後，將樣品移出冷卻至室溫後備用，以進行進一步之分析。

3.4 樣品分析

針對 3.3 節所得之固體樣品進行分析，分析項目及條件如下。

3.4.1 熱處理之剩餘重量 (residue weight) 測定

為了解 RH 之 residue weight，稱取適量之 RH 置入已知重量之坩堝(W₁)精秤並記錄其總重量(W₂)；再將樣品置入高溫灰化爐中，設定不同溫度(300~1100 °C)加熱 2 小時，取出樣品冷卻至室溫後，秤其總重(W₃)；加熱前後所得之重量差即為該特定溫度之 residue weight。其計算公式如下：

$$\text{residue weight (\%)} = (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) * 100$$

3.4.2 比表面積 (BET) 之測定

利用氮氣吸附來進行比表面積之測定，樣品需先進行 out gas 的步驟 (以不破壞樣品原性質之溫度為前提，out gas 溫度為 105 °C，時間 3 小時)，將水分移除，藉由抽真空或以惰性氣體烘烤之方式，清潔樣品表面；將 out gas 完後之樣品置入液態氮中，調整溫度至可吸附的溫度點，調整氮氣與氬氣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之關係，進而求得比表面積(BET)值。

3.4.3 C、H、N、S、O 元素分析儀 (EA)

將欲分析之樣品，利用重力原理，投入高溫垂直式高溫燃燒管中，將其樣品完全燃燒，在經氧化銅等氧化催化劑存在的情形下，通入氧氣，使轉變成 CO₂、H₂O、N₂、SO₂、CO，經分離後，利用熱傳導偵測器(TCD)分別測定 C、H、N、S、O 含量，換算成 C、H、N、S、O 元素在樣品中之重量百分比。

3.4.4 固體 pH 值之測定

本實驗將固體樣品進行固體 pH 值之測定，固體樣品與去離子水之重量比例 1 : 30，混合振盪 5 分鐘(左右震盪，轉速 200 rpm)，離心後，以校正過之 pH meter 進行 pH 值之測定。

3.4.5 毒性特性溶出程序 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)

將熱處理後之自行配製 Ni(II)溶液或實廠含鎳廢液殘渣，以 USEPA SW-846 Method 1311 (TCLP)測試鎳之溶出值。方法如下：決定樣品所使用之萃取液種類，首先秤取 5g 樣品，置於 250 mL 燒杯中，加入 96.5 mL 之去離子水，劇烈攪拌 5 分鐘，測其 pH 值，若 pH 值 < 5，使用萃取液 A(pH 值 4.93±0.05)，若 pH 值 > 5，加入 3.5 mL 之 1.0N HCl，加熱 50 °C 並維持 10 分鐘，冷卻至室溫，測其 pH 值，若 pH 值 < 5，使用萃取液 A，若 pH 值 > 5，使用萃取液 B(pH 值 2.88±0.05)；萃取液 A 與 B 分別為 CH₃COOH+NaOH 混合液與 CH₃COOH。決定萃取液種類後，量取 20 倍於樣品重之該萃取液，與含 Ni 之 RH 樣品混合後，進行 18±2 小時之萃取(轉速 30 rev/min)；經加壓過濾後，液相以火焰式原子吸收光譜

儀(FASS)分析其鎳濃度。根據實測結果，本研究所有樣品均適合使用萃取液 A。

3.4.6 總量之測定

樣品之 Ni 總量分析以 USEPA SW-846 Method 3052 (Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices)進行微波消化，本實驗樣品 RH 因含有機物質，故選用之消化劑為 8 mL 硝酸+3 mL 氫氟酸(HF)+1 mL 過氧化氫，樣品微波消化完後，進行洩壓與降溫，並進行過濾與定量，以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)分析樣品之重金屬濃度；每批待消化之樣品，需添加標準參考物質(SRM)檢測其回收率，本實驗所使用之標準參考物質為 SRM 2709，其平均回收率為 $93 \pm 4\%$ (n=2)。

3.4.7 電子顯微鏡 (SEM)

本實驗利用 M-SEM (多功能掃描式電子顯微鏡) 進行顆粒形狀與表面型態之觀察，以便了解自行配製 Ni(II)溶液與實廠含鎳電鍍廢液之 RH 在熱處理前後之表面變化情形。樣品製備為將粉末固定於碳膠帶，黏附於直徑 15 mm、高 6 mm 之圓形碳片上，圓形碳片再以近真空狀態進行鍍金處理，增加樣品之導電性。SEM 在極高之真空中操作($\sim 10^{-10}$ torr)，以電子槍產生高能之電子束(1~30 keV)，電子束照射在試片上，可穿透樣品之電子束約試片表面下之 5~50 nm，可得到高品質解析度的影像。

3.4.8 X 光螢光分析儀 (XRF)

主要進行樣品之半定量元素分析。任何元素受到 X 光線照射時，會產生各元素之固有線譜，若元素不同，則各線譜的波長亦不相同。由各元素所發出之固有線譜，配合適當之分光鏡及檢出計以分析樣品中之各種元素含量。

3.4.9 X 光粉末繞射儀 (XRPD)

一般 X 光繞射儀分為 3 種，粉末、薄膜與單晶。粉末繞射儀為入射光、反射光與試片在同一平面，且入射光與偵測器以相同角度進行入射與偵測，僅對晶

面平行之試片表面結晶顆粒做布拉格繞射，不同晶面機率平面分布於試片表面上而產生繞射峰，繞射之圖譜可由 JCPDS (joint committee on powder diffraction standards)圖庫進行鑑定化合物之種類。此繞射途可提供多種資訊，如繞射線發生的布拉格角度(Bragg angle)鑑定化合物之種類與結構，繞射線之波形(半高寬)可計算出晶粒大小、晶格扭曲或晶格應力，以及繞射線之強度可定量混合物中各組成之比例。本實驗設定參數為使用銅靶(Cu K α)，電壓 40 kV，電流 30mA，掃描角度(2 θ)為 5~80 度，掃描速率 0.05°/sec。

3.4.10 傅立葉轉換式紅外光譜儀 (FT-IR)

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與被吸收之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官能基之鑑定。本實驗所使用 FT-IR 樣品基座為單晶式 ATR (註：全反射一次)，操作參數：掃描範圍為 4000~650 cm^{-1} ，scan 為 64 次，resolution 為 4 cm^{-1} 。

3.4.11 ^{13}C -固態核磁共振光譜儀 (^{13}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之磁矩而產生。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對應至較低能量，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之能量差。若以無線電波照射，當其頻率恰為 E 能量時，則處於低能階的原子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 ^{13}C -NMR 乃利用碳原子吸收無線電頻率，尋求有機物質分子結構。

3.4.12 X 光吸收光譜 (XAS)

XAS 分為 X 光吸收近邊緣結構(X-ray Adsorption Near Edge Structure, XANES)及延伸 X 光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure,

EXAFS)。XANES 用於分析吸收原子的電子性質，如氧化價數及 d-軌域電子佔有率，EXAFS 配合傅立葉轉換(Fourier Transform, FT)可判斷吸收原子周圍之局部幾何結構，如周圍原子種類、配位數、原子間距離、排列雜亂度。

XAS圖譜由新竹國家同步輻射中心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，其單光器調整之能量範圍為4-15 keV。而鎳之吸收邊緣能量分別為8.333 keV。主要使用WinXas 2.0與Feff 7.0等軟體來進行XANES及 EXAFS之數據解析。

3.4.13 實驗 QA/QC

使用 Merck 之鎳儲備溶液(1000 mg/L)配製檢量線，將儲備溶液稀釋成不同濃度(0.5、1.0、2.0、2.5 與 4.0 mg/L)之檢量線 (y 軸為吸收度，x 軸為鎳濃度)，每條檢量線需包涵 5 個不同濃度，每個濃度重複三次，檢量線之相關係數(R^2)須大於 0.995 始可使用。每 20 個樣品，需以鎳標準溶液進行檢量線查核，若回收率在 80~120 % 範圍以外，則需重新配製檢量線。

火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)之方法偵測極限(Method Detection Limit, MDL)之計算方式為將真實樣品稀釋至偵測訊號可分辨之最低濃度(雜訊與訊號比為 1 : 3)，並重複分析 12 次，計算此 12 次之標準偏差(s)，再以 3 s 作為其吸收度(y 軸，absorbance)除以檢量線斜率(m) ($MDL = 3s / m$)，所得到之鎳濃度(x 軸，mg/L)即為 MDL。本實驗之 MDL 為 0.05 mg Ni²⁺/L。

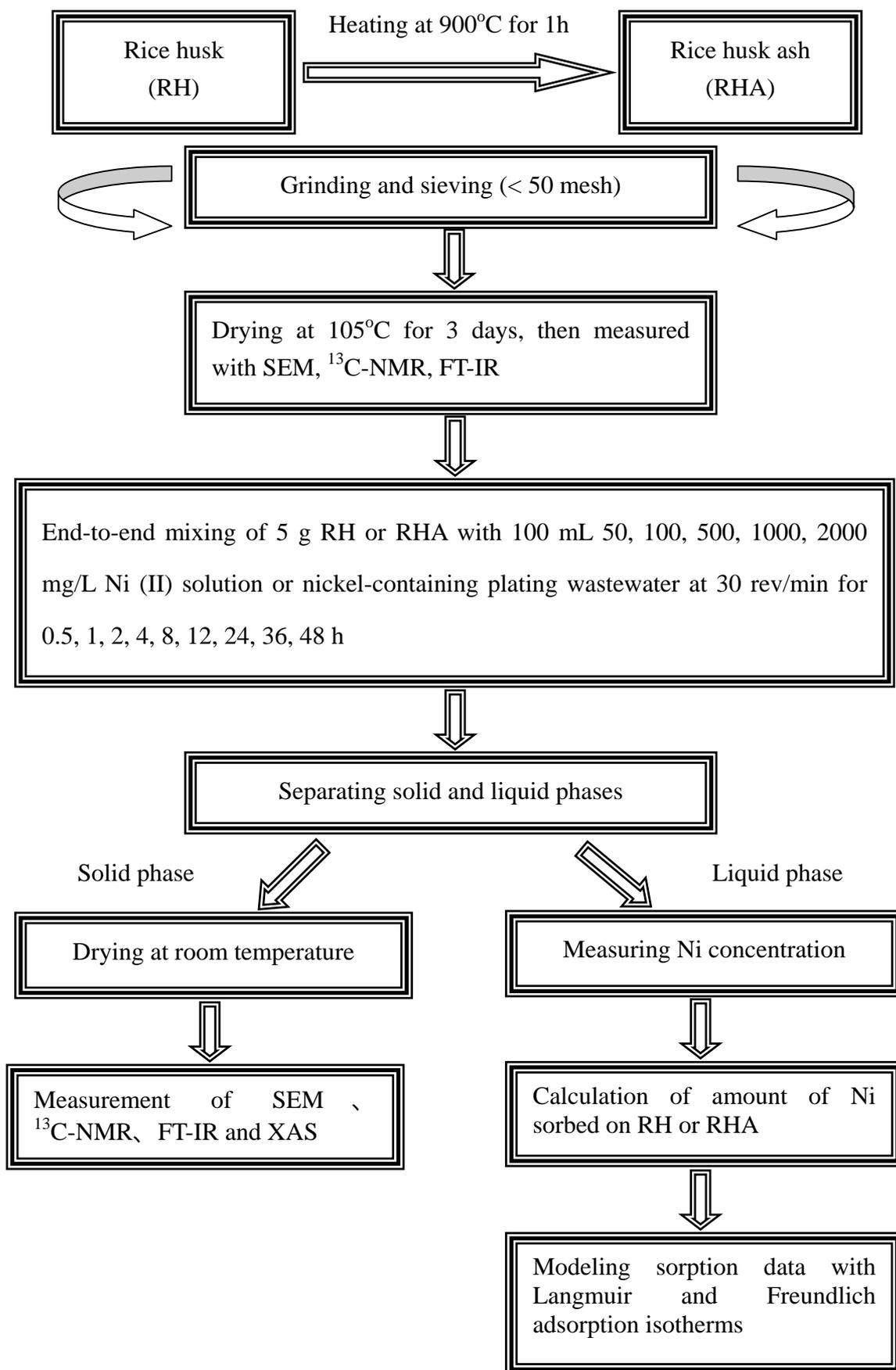


Fig. 3.1. Experimental flowchart of nickel sorption using RH and RHA from NiSO₄ aqueous solution or nickel-containing plating wastewater.

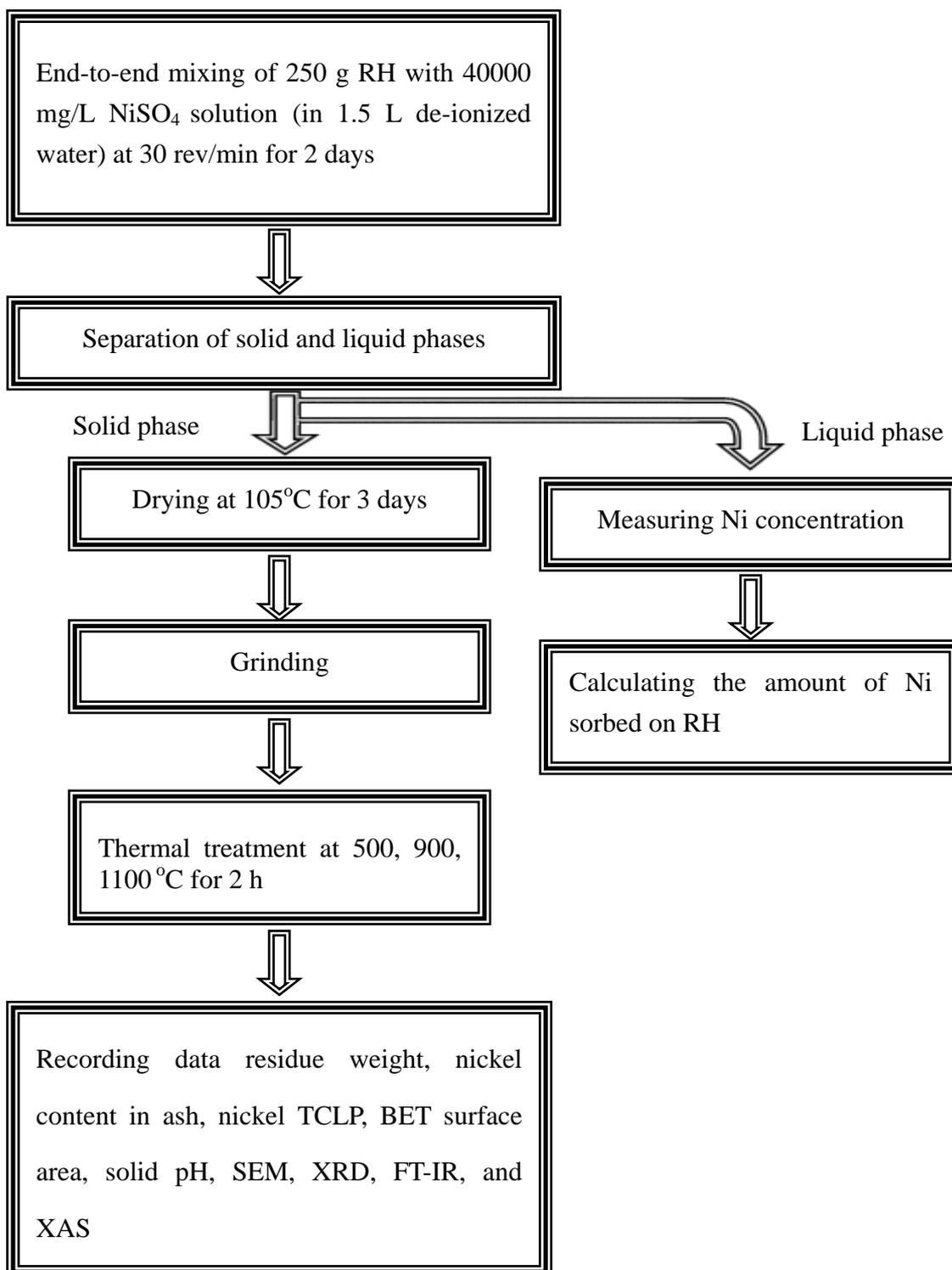


Fig. 3.2. Experimental flowchart for thermal treatment of nickel-containing RH samples that have sorbed Ni(II) from NiSO₄ aqueous solution.

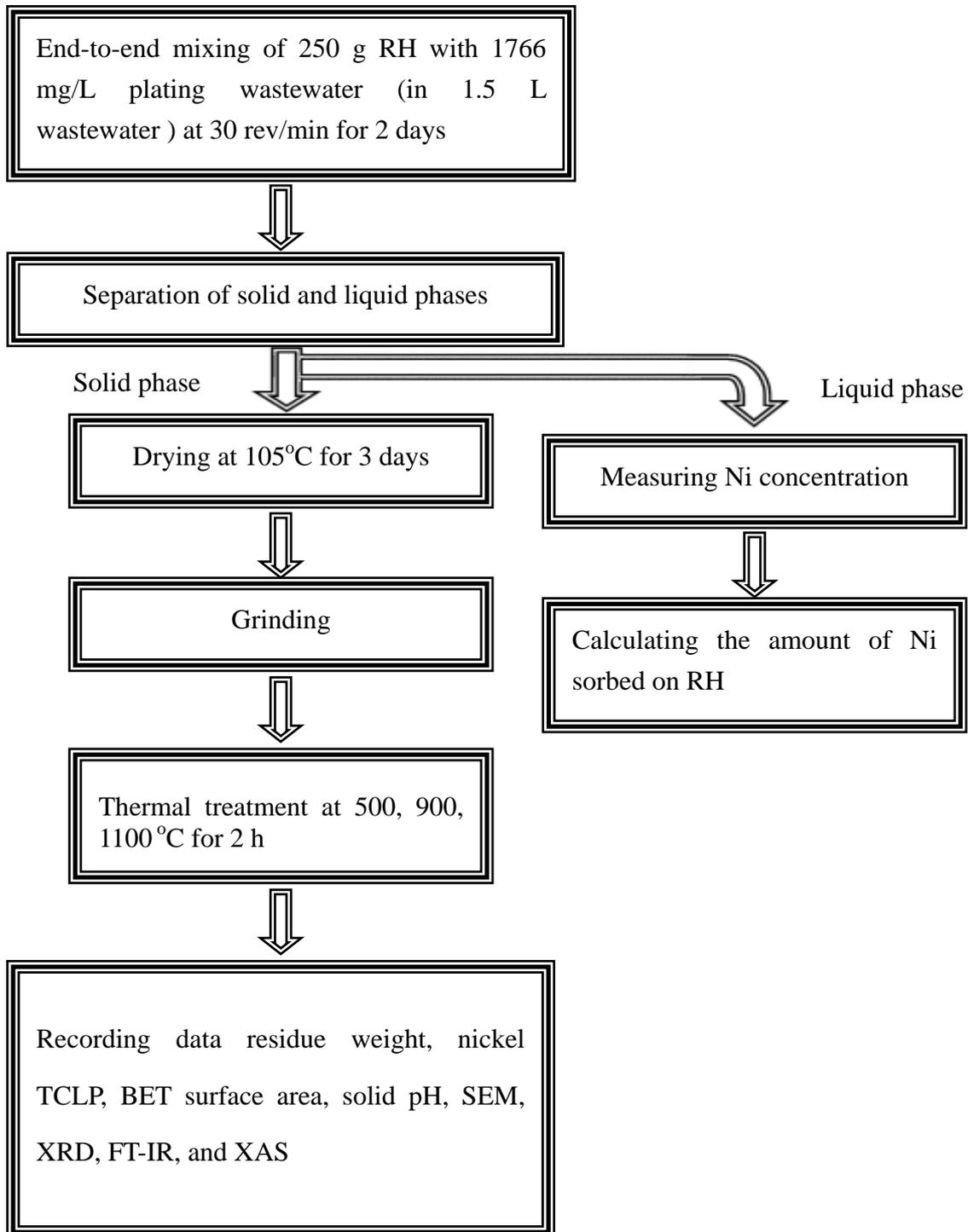


Fig. 3.3. Experiment flowchart for thermal treatment of Ni(II)-containing RH samples that have sorbed Ni(II) from nickel plating wastewater.