

第四章 結果與討論

本研究使用稻殼(簡稱 RH)與稻殼灰(簡稱 RHA，稻殼經 900 °C 灰化 1 小時所產生)為吸附劑，分別與自行配製之硫酸鎳溶液、實廠之含鎳廢液進行吸附鎳之實驗，比較 RH 與 RHA 對鎳之吸附效率。此外，亦將 RH 吸附自行配製 Ni(II) 溶液與實廠廢液(15391 及 6709 mg of Ni/kg of RH)之樣品，經 500、900、1100 °C 熱處理 2 小時後，使用各種儀器探討其吸附機制與鎳物種之變化。

本章共分吸附劑及實廠電鍍廢液之組成分析、批次等溫吸附之研究、及含鎳 RH 之熱處理研究三部份，分述如下。

4.1 吸附劑及實廠電鍍廢液組成分析

本節針對吸附劑(raw RH 與 RHA)與實廠廢液之組成進行分析，分述如下。

4.1.1 稻殼與稻殼灰之組成

稻殼及稻殼灰之元素組成如 Table 4.1、4.2、4.3、4.5 所示。由 Table 4.1 XRF 之結果，得知 raw RH 與 RHA 主要含有 Si、K、S、Cl 等元素(XRF 數據詳見附錄 Fig. A-2 與 A-3)。Table 4.2 顯示 raw RH 之三成份為：水分 4.29 %、可燃分 73.0 %、灰份 22.7 %。本研究之 RH 與文獻中 RH 之灰份比例相似(20.5 %)

【Daifullah et al, 2003】，也與台灣其他地區稻殼之三成份相似(水分 10.0 %、可燃分 72.9 % 與灰份 17.1 %) 【Lin, 1998】。raw RH 與 RHA 之 pH 值分別呈現弱酸性(6.2)與鹼性(10.5)。文獻顯示胡氏與梁氏稻殼與稻殼灰之 pH 值(RH：6.34—6.53 與 RHA：9.85)與本研究相近【胡氏，2002；梁氏，2003】，而張氏之輪胎衍製之活性碳與商用之活性碳之 pH 值分別為 8.79 與 6.69 【張氏，2003】。

Table 4.3 為 raw RH 與 RHA 之比表面積數據，raw RH 之比表面積僅約 1.2 m²/g，而 raw RHA 為 264.0 m²/g。根據相關文獻【John Kennedy et al., 2004；Malik, 2003; Nakbanpote et al., 2000】整理如 Table 4.4，文獻顯示稻殼製成之活性碳比表面積大小與經各種複雜程序有關，但本研究之稻殼灰則只需一道灰化之步

驟。

Table 4.5 為 raw RH 與 RHA 之元素含量，由表得知 raw RH 與 RHA 之矽、碳、氧與氫含量佔大多數 (Si：6.92 與 44.2 %、C：39.9 與 40.3 % 及 O：39.6 與 14.8 %)，鉀亦有 0.60 與 1.39 % 之含量，氮之含量 < 0.35 %。本研究所使用之 RH 與文獻 RH 之元素含量相似 (碳 37.0 %、氫 5.10 %、氮 0.40 % 與氧 36.0 %) 【Daifullah et al, 2003】；亦與 Lin 氏之結果相似(碳 38.9 %、氫 5.55 %、氮 0.35 %、硫 0.02 % 與氧 37.94 %) 【Lin, 1998】；稻殼經複雜程序製成之活性碳，含碳 48.45 %、氫 0.7 %、氮 0.1 % 與其他 40.61 % 【John Kennedy et al., 2004】，與本研究 RHA 之碳含量相似 (40.3 %)。

Table 4.1. Major elements of raw RH and RHA detected by XRF

sample	Elements
raw RH	Si, K, Cl, S, Ca
raw RHA	Si, K, Cl, S, Ca, P, Mn, Fe

Table 4.2. Moisture, ash, and combustibles contents and solid pH of raw RH and RHA (mean \pm SD, n = 3)

	raw RH	raw RHA
moisture (%)	4.29 \pm 0.07	4.78 \pm 0.08
ash (%)	22.70 \pm 0.55	77.90 \pm 2.04
combustibles (%)	73.00 \pm 0.48	17.40 \pm 1.99
solid pH	6.17 \pm 0.25	10.50 \pm 0.11

Table 4.3. BET surface areas of raw RH and RHA

sample	BET (m ² /g)
raw RH	1.2
raw RHA	264.0

Table 4.4. Comparison with BET surface areas of adsorbents for rice husk at different process

reference	BET (m ² /g)	製備方法
Nakbanpote et al., 2000	20.26—50.14	稻殼經 300、400 及 500 °C 熱處理 2 小時製成稻殼灰 (升溫速率：25—35 °C/min)
Malik et al., 2003	272.50	碳化：稻殼經 500 °C 熱處理 1 小時 活化：稻殼經水蒸氣活化 600 °C 活化 1 小時(水蒸氣壓力 1.5 kg/cm ²)。
John Kennedy et al., 2004	420.00	碳化： 稻殼經 400 °C 熱處理 4 小時(通入 N ₂ 升溫速率為 25—35 °C/min) 活化：稻殼浸泡 85 % H ₃ PO ₄ 於 85 °C 混合 4 小時，於真空狀態下烘乾 110 °C 時間 24 小時。 稻殼經碳化與活化後，通入 100 ml/min 之 N ₂ 再經 900 °C 熱處理 1 小時。 (升溫速率：5 °C/min)
This study	264.00	稻殼經 900°C 灰化 1 小時製成稻殼灰，稻殼灰全部經破碎至 297 μm 以下

Table 4.5. Elements contents of raw RH and RHA (mean \pm SD, n=3)

elements	raw RH	raw RHA
C ^a (%)	39.9 \pm 0.09	40.3 \pm 0.05
H ^a (%)	4.76 \pm 0.07	0.95 \pm 0.03
N ^a (%)	0.35 \pm 0.03	0.33 \pm 0.03
S ^a (%)	0 \pm 0	0 \pm 0
O ^a (%)	39.6 \pm 0.03	14.8 \pm 0.09
Si ^b (%)	6.92 \pm 0.02 ^d	44.2 \pm 0.02 ^d
K ^c (%)	0.60 \pm 0.01	1.39 \pm 0.01

^a: analyzed by EA; ^b: analyzed by weight method (CNS 11393); ^c: analyzed by ICP-AES; ^d: (mean \pm RD, n=2).

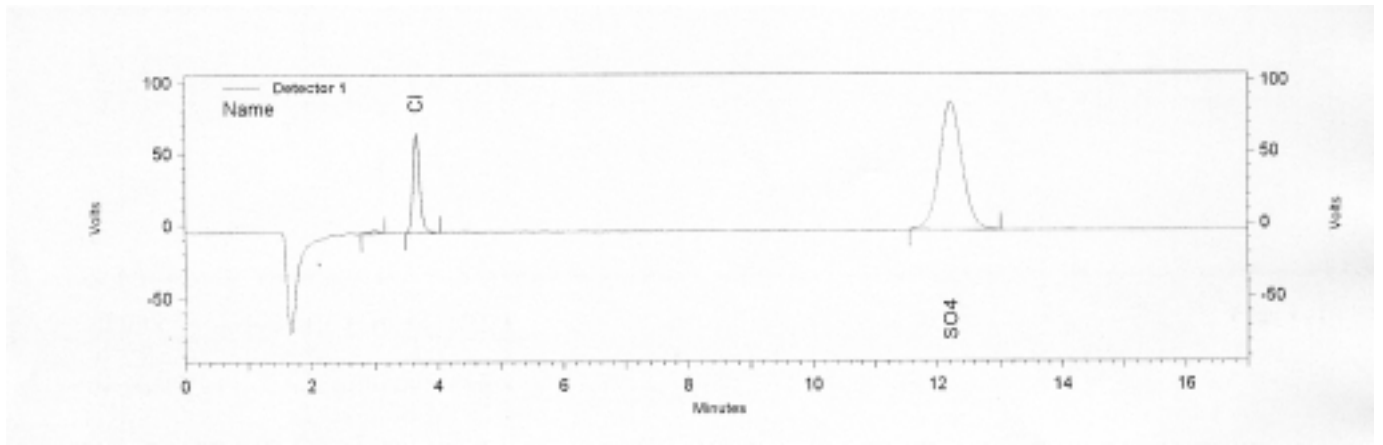
4.1.2 實廠電鍍廢液之組成

含鎳廢液取自台中縣某電鍍廠(電鍍流程詳見附錄 Fig. A-2)之離子交換單元前、後(註：單元前之廢液簡稱 IE-B，單元後之廢液簡稱 IE-A)。Table 4.6 為該廢液之基本水質數據，IE-B 與 IE-A 之導電度分別為 3.84 與 1.90 ms/cm，IE-B 與 IE-A 總溶解性固體(TDS)為 6491 與 1348 mg/L，顯示該廢液可能含有高濃度之鹽類物質，如硫酸鹽類、氯鹽等。Table 4.6 顯示廢液 pH 值近中性，因被鍍元件需以大量的水清洗，鎳電鍍液被大量稀釋，導致鎳廢液 pH 值變成中性。該廢液所含之陰離子僅有氯與硫酸根離子，並無氟、溴、硝酸根與磷酸根離子(詳見 Fig. 4.1)，此電鍍廢液中之硫酸根與氯離子之含量很高，係因電鍍業中大多以硫酸鎳與氯化鎳為主要化學藥劑(此批電鍍廢液以鎳為主)，IE-B 與 IE-A 之鎳濃度為 1766 與 50 mg/L。

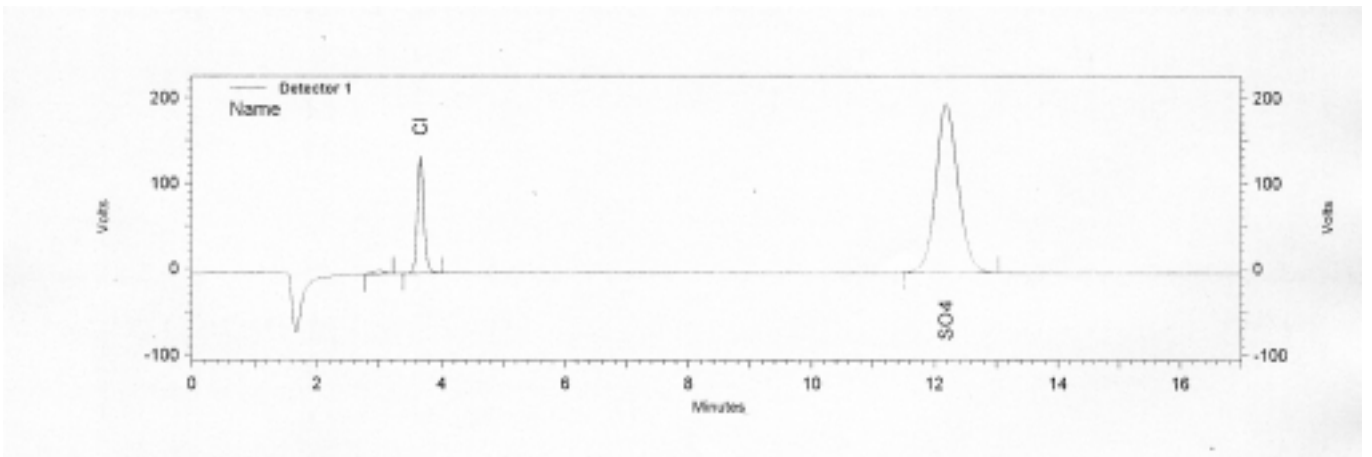
Table 4.6. Characteristics of the nickel-containing plating wastewater (mean \pm SD, n=3).

	IE-B	IE-A
pH	7.53 \pm 0.01	7.87 \pm 0.02
Conductivity (ms/cm)	3.84 \pm 0.07	1.90 \pm 0.01
Suspended solids (mg/L)	342 \pm 0.04 ^d	126 \pm 0.41 ^d
Total dissolved solids (mg/L)	6491 \pm 50	1348 \pm 88
COD (mg/L)	710 \pm 36	99.3 \pm 2.3
Ni ^a (mg/L)	1766 \pm 8	50 \pm 0.7
Na ^b (mg/L)	767 \pm 2	767 \pm 10
K ^b (mg/L)	320 \pm 0.5	394 \pm 0.4
B ^b (mg/L)	173 \pm 1.7	52.5 \pm 0.8
Cl ^c (mg/L)	336 \pm 9	110 \pm 4
total S ^b (mg/L)	889 \pm 46	310 \pm 19
SO ₄ ^c (mg/L)	2189 \pm 62	793 \pm 16

^a: analyzed by FAAS; ^b: analyzed by ICP-AES; ^c: analyzed by IC; ^d:mean \pm RD, n=2.



IE-B



IE-A

Fig. 4.1. Ion chromatography analysis of Ni-containing plating wastewater for F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} (IE-B and IE-A; n = 3).

4.2 批次等溫吸附實驗

本研究以 RH 與 RHA 分別吸附自行配製之含鎳重金屬溶液與實廠含鎳廢液，進行相關之研究(批次等溫吸附實驗、等溫吸附模式與固相樣品分析)，分述如下。實廠含鎳廢液有兩種，一種為 IE-B (濃度為 1766 mg/L)，另一種為 IE-A (濃度為 50 mg/L)，而本研究的所有吸附實廠廢液 Ni 的實驗，所使用濃度為 1766、1000、500、100、50 mg/L，其中 50 mg/L 為取自離子交換後之廢液，而 1766 mg/L 為取自離子交換前之廢液，至於 1000、500、100 mg/L 三種濃度則完全由 1766 mg/L 之廢液稀釋而得。

4.2.1 批次等溫吸附實驗之結果

4.2.1.1 稻殼與稻殼灰吸附自行配製 Ni(II)溶液

Fig. 4.2 (A) 為 RH 吸附 Ni (II) 溶液之吸附曲線。由圖得知，吸附低濃度(註: 50—1000 mg/L) 的自配鎳溶液最大吸附量約 0.50—5.97 g Ni/kg RH；吸附高濃度自配 Ni(II) 溶液(註: 2000 mg/L) 最大吸附量為 11.18g Ni/kg RH。

Fig. 4.3 (A) 為 RHA 吸附 Ni (II) 溶液之吸附曲線。吸附低濃度(註: 50—1000 mg/L) 之自配 Ni(II) 溶液之吸附量為 0.98—12.02 g Ni/kg RHA；吸附高濃度之自配 Ni(II) 溶液(註: 2000 mg/L) 最大吸附量為 18.30 g Ni/kg RHA。

4.2.1.2 稻殼與稻殼灰吸附實廠含鎳廢液

Fig. 4.2 (B) 為 RH 吸附實廠含鎳廢液之吸附曲線。吸附低濃度(註: 50—1000 mg/L) 的實廠含鎳廢液之最大吸附量約 0.48—4.72 g Ni/kg RH；吸附高濃度實廠含鎳廢液(註: 1766 mg/L) 最大吸附量為 15.98 g Ni/kg RH。

Fig. 4.3 (B) 為 RHA 吸附實廠含鎳廢液之吸附曲線。吸附低濃度(註: 50—1000 mg/L) 之實廠廢液吸附量為 0.99—13.65 g Ni/kg RHA；吸附高濃度之實廠含鎳廢液(註: 1766 mg/L) 最大吸附量為 22.04 g Ni/kg RHA。

4.2.1.3 比較稻殼和稻殼灰吸附 Ni(II) 溶液與實廠含鎳廢液

綜合 Fig. 4.2 及 4.3，RHA 對鎳之吸附量較 RH 佳，與 RHA 具較高之比表面積有關（見 Table 4.3）。本實驗室先前之研究，亦發現 RHA 對銅及鉻之吸附均較 RH 佳【胡氏，2002】。Fig. 4.2 及 4.3 顯示 RH 與 RHA 均較易自實廠廢液吸附 Ni。圖中 RH 與 RHA 之吸附曲線於 12 小時處趨於吸附平衡，故等溫吸附模式取 12 小時為吸附平衡時間。

4.2.2 等溫吸附模式

4.2.2.1 稻殼與稻殼灰吸附自行配製 Ni(II)溶液

審視 Fig. 4.2—4.3 之等溫吸附曲線之實驗數據，取 12 小時為吸附平衡時間，代入 Langmuir 與 Freundlich adsorption isotherms 進行模擬。模擬之結果如 Table 4.10—4.11 所示。Langmuir 方程式之 Q 為最大吸附量，而 b 值是吸附能量【Erdoğan et al., 2005】。Table 4.10 為以 Langmuir 方程式模擬結果(圖形詳見 Fig. 4.4)，發現 RHA-Ni (NiSO_4)之最大吸附量為 18.12 g/kg，與吸附曲線之吸附量 18.30 g/kg 之結果相似。由相關係數(R^2)值可見(0.966)，適合以 Langmuir 方程式模擬稻殼灰。顯示本實驗 RHA 吸附為單層吸附(monolayer adsorption)。

Freundlich 模式常數 n 值為吸附強度之指標， K 值為吸附容量之指標【Khalid et al., 1999】。Table 4.11 為本實驗之數據以 Freundlich 方程式模擬之結果(圖形詳見 Fig. 4.5)，該表顯示具有較佳相關係數(R^2)者為 RH 之吸附數據，RH-Ni (NiSO_4)之 n 值為 1.43， K 值為 0.0615 g/kg。此外， $n > 1$ ，表示稻殼表面為 heterogeneous 【Khalid et al., 1999】。本實驗之 RH-Ni (NiSO_4)吸附之 n 值 1.43 > 1 ，顯示較有強吸附度，稻殼表面為 heterogeneous。

4.2.2.2 稻殼與稻殼灰吸附實廠含鎳廢液

由 Fig. 4.2—4.3 之等溫吸附曲線之實驗數據，取 12 小時為吸附平衡時間，代入 Langmuir 與 Freundlich 模式進行模擬。Table 4.10 以 Langmuir 方程式模擬結果(圖形詳見 Fig. 4.4)，發現以 RHA 對 plating water 之吸附量較佳（最大吸附

量為 20.79 g/kg)，與吸附曲線之吸附量 22.04 g/kg 之結果相似。由相關係數(R^2) 值可見，適合以 Langmuir 方程式之數據僅為稻殼灰者。顯示本實驗 RHA 吸附為單層吸附。

Table 4.11 為本實驗之數據以 Freundlich 方程式模擬之結果(圖形詳見 Fig. 4.5)，該表顯示 RH 之吸附數據有較佳相關係數(R^2)，RH-Ni (plating)之 n 值為 1.31，K 值為 0.0443 g/kg。而 $n > 1$ ，顯示稻殼之表面為 heterogeneous 【Khalid et al., 1999】。本實驗之 RH-Ni (plating) 吸附之 n 值 1.31 皆 > 1 ，表示也較有強吸附度，稻殼表面也為 heterogeneous。

4.2.2.3 比較稻殼與稻殼灰吸附 Ni(II)溶液與實廠含鎳廢液

將 Freundlich 模式之相關文獻整理如 Table 4.7 所示，魏氏等人利用廚餘堆肥吸附鉻(Cr (VI) and Cr (III))溶液，將實驗之結果以等溫吸附模式進行模擬，結果顯示廚餘堆肥吸附 Cr (III) 溶液之 n 值為 1.56，而吸附 Cr (VI) 溶液之 n 值為 1.35 【Wei et al., 2005】。與本實驗 RH 吸附鎳之 n 值(1.43 及 1.31)相似，顯示稻殼與堆肥廚餘之吸附強度差異不大。Shukla 等人使用鋸木屑吸附鎳，以 Freundlich 模式進行模擬，顯示鋸木屑之 n 值與 K 值分別為 1.47 和 0.1032 (g/kg)。本實驗稻殼之 n 值與鋸木屑相似，而 K 值比鋸木屑低，顯示稻殼與鋸木屑對鎳之吸附強度相似，而鋸木屑之吸附容量比本實驗之稻殼佳 【Shukla et al., 2005】。

將 Langmuir 模式之相關文獻整理如 Table 4.8 所示，Hasar 氏杏仁殼製成之活性炭吸附 Ni (II)溶液，適用於 Langmuir 方程式(相關係數(r)近似於 0.99) 【Hasar, 2003】；Gupta 等人使用蔗渣灰去除廢水中之 Cd 與 Ni 金屬，顯示以 Langmuir 方程式模擬之結果佳 【Gupta et al., 2003】。Demirbaş 等人利用榛果殼製成活性炭吸附 Ni(II)溶液，顯示適合以 Langmuir 方程式(相關係數(r)近似於 0.998)模擬 【Demirbaş et al., 2002】。Hasan 等人利用橡樹灰吸附硫酸鎳，以 Freundlich 模式模擬，其 n 值與 K 值分別為 3.70 和 40.542 (g/kg) 【Hasan et al., 2000】。其 n 值與 K 值比本實驗之稻殼吸附高，顯示橡樹灰之吸附強度與吸附容量較稻殼佳。

本實驗結果顯示稻殼灰吸附鎳適用於 Langmuir 方程式，而稻殼吸附鎳適合 Freundlich 方程式。成份複雜之稻殼經 900 °C 灰化 1 小時後，有機質完全去除，使稻殼灰表面為均勻分布(homogenous)，故適合以 Langmuir 模式模擬；而稻殼因成份複雜，稻殼表面為不均勻(heterogeneous)，故以 Freundlich 方程式模擬較合適。由 Table 4.7 與 4.8 之文獻結果顯示可能含碳之吸附劑(無機物)適合以 Langmuir 方程式模擬，而含有機物之吸附劑較適合 Freundlich 方程式模擬。

Table 4.7. Comparison of adsorption modelling result using Freundlich isotherm

Sample	R ²	n	K (g/kg)	reference
RH-Ni (NiSO ₄)	0.976	1.43	0.0615	this study
RH-Ni (plating)	0.885	1.31	0.0443	this study
kitchen waste compost-Cr(III)	0.857	1.56	0.2610	Wei et al., 2005
kitchen waste compost-Cr(VI)	0.992	1.35	0.1050	Wei et al., 2005
sawdust-Ni (II)	0.999	1.47	0.1032	Shukla et al., 2005

Table 4.8. Comparison of adsorption modelling result using Langmuir isotherm

Sample	R ²	Q (g/kg)	b (l/g)	reference
RHA-Ni (NiSO ₄)	0.966	18.12	22.076	this study
RHA-Ni (plating)	0.933	20.79	34.936	this study
almond husk activated carbon-Ni (II)-activated	0.966	37.18	91.0	Hasar, 2003
almond husk activated carbon-Ni(II)-unactivated	0.990	30.77	25.0	Hasar, 2003
bagasse fly ash-Ni (II) (at 30 °C)	-	1.12	6.42	Gupta et al., 2003
bagasse fly ash-Cd (II) (at 30 °C)	-	1.24	5.67	Gupta et al., 2003
Hazelnut shell activated carbon-Ni (II) (at 30 °C)	0.998	7.18	82.5	Demirbaş et al., 2002
Rubber-wood ash-Ni (II) (at 30 °C)	0.908	2.85	0.605	Hasan et al., 2000

4.2.3 固相樣品之分析

本章節針對 RH 吸附自行配製 Ni(II)溶液與實廠含鎳廢液後，進行固液分離所得之固相樣品，進行相關分析如下所述。

4.2.3.1 自行配製 Ni(II)溶液之研究

本實驗將 RH 與 RHA 吸附自行配製 Ni(II)溶液(2000 mg/L)後之固相樣品進行下述之分析。

SEM 之分析

以SEM觀察RH與RHA吸附Ni(II)溶液(2000 mg/L)後固相之表面變化。由圖可看出raw RH (未吸附鎳) 呈長條片狀之外觀，而經不同吸附時間 (0.5, 12, 24 h) 後，RH長條片狀之結構有破碎之現象，表示隨著吸附之進行，RH之結構被破壞(詳見附錄Fig. A-7)。而附錄Fig. A-8 為RHA吸附2000 mg/L Ni (II)溶液不同時間之外觀變化情形，可看出RHA原呈現溝渠之長條狀，隨吸附時間增加，RHA結構被破壞，逐漸形成孔隙結構。

¹³C-NMR 分析

Fig. 4.6 為 raw RH 與 RH 在 2000 mg/L Ni (II)溶液經 0.5, 12, 24 h 吸附鎳後，其固相之 ¹³C-NMR 光譜，由該圖看出 RH 為木質纖維素(lignocellulosic)的主要結構【Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004; Freitas et al., 2001】，圖中符號表示，H 為半纖維素(hemi-cellulose)、L 為木質素(lignin)與 C 為纖維素(cellulose)。圖中 C-1(105 ppm)、C-2,3,5(75 與 73ppm)、C-4(88 與 84 ppm)與 C-6(64 與 56ppm)為纖維素結構，而在 21ppm 位置(methyl carbon)與 174ppm(carboxyl carbon)為半纖維素結構，而在 115–150ppm(aromatic)為木質素結構。稻殼表面之含氧官能基(carboxyl carbon) 其表面有吸附之特性【陳氏，2004】。¹³C-NMR 圖譜之 peak 強度隨著吸附時間之增加而有些許改變。其 peak 特徵之位置均無變化。

FT-IR 之分析

本研究利用 FT-IR 判斷吸附前後官能基之改變與鑑定樣品之官能基。附錄 Fig. A-9 為 RH 吸附 2000 mg/L Ni (II) 溶液在 0.5、12、24 h 之 FT-IR 圖譜。由圖可看出經過不同時間之吸附，其官能基並未有顯著變化；但在 1000 cm^{-1} 最顯著之 peak 處，其強度則有降低之現象(與 raw RH 比較)，顯示結構之破壞。FT-IR 圖譜中之 peak 有 3 處較顯著，根據相關文獻【Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004; Nakbanpote et al., 2000; Davis et al., 1999; Bilba and Ouensanga, 1996】整理如 Table 4.9，比較文獻與本研究之分析結果，顯示官能基位置在 1000 cm^{-1} 左右，以 $-\text{CO}$ 與 $\text{Si}-\text{O}$ 存在。文獻指出低純度之 silicate 有 $\text{Si}-\text{O}$ 官能基存在【Davis et al., 1999】，而稻殼中含低純度之矽化合物，故稻殼中在 1000 cm^{-1} 處之官能基可能為 $\text{Si}-\text{O}$ ；而在 1600 cm^{-1} 附近，可能以 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COO}-$ 與 $\text{C}-\text{OH}$ 之官能基存在，顯示此官能機位置可能有 aromatic ($\text{C}=\text{C}$) 存在【Davis et al., 1999】；另一波數在 3200 cm^{-1} 左右之 peak，官能基包括 OH stretching from $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 與 $\text{Si}-\text{OH}$ ，係由於 RH 表面有 $\text{Si}-\text{OH}$ 官能基與 RH 表面會吸附水，證實 RH 有 $-\text{OH}$ 官能基之存在【Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004; John Kennedy et al., 2004; Nakbanpote et al., 2000】。

附錄 Fig. A-10 為 RHA 吸附 2000 mg/L Ni (II) 溶液在 0.5、12、24 h 之 FT-IR 光譜圖。由於 RHA 係經高溫 900°C 碳化，有機質已去除，故官能基以無機為主。由圖可看出，吸附鎳後 RHA 在 1000 cm^{-1} 左右處之 peak，其強度在吸附作用進行後降低，顯示 RHA 結構之破壞。Nakbanpote 等人指出 SiO_2 與 RHA 之 FT-IR 之圖譜皆相同【Nakbanpote et al., 2000】，與本研究 RHA 之 FT-IR 圖譜亦相同（詳見附錄 Fig. A-10），皆有 $\text{Si}-\text{OH}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 之官能基，顯示稻殼灰之官能基主要以矽形式存在。附錄 Fig. A-10 可看出圖中有 3 處較明顯之特徵 peak，其中在 800 cm^{-1} 附近，為 $\text{Si}-\text{H}$ 官能基； 1000 cm^{-1} 左右之官能基結構為 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ； 1600 cm^{-1} 附近則為 $\text{C}=\text{O}$ 與 $\text{C}-\text{OH}$ 官能基。

Table 4.9. Some organic functional groups identified by previous studies using FT-IR

Reference	1000 cm^{-1}	1600 cm^{-1}	3200 cm^{-1}
Davis et al., 1999	–CO stretch of poly-saccharides, Si–O stretch from silicate impurities @ 1020-1050 cm^{-1}	aromatic –C=C vibration, –C=O stretch from H-bonded conjugated ketones, –COO– asymmetric stretch @ 1600-1650 cm^{-1}	–OH stretching from –COOH and –COH @ 3200-3400 cm^{-1}
Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004	C–H and C–O @ 1030-1085 cm^{-1}	Carbonyl group (C=O) stretching from aldehydes and ketones @ 1640-1730 cm^{-1}	OH groups @ 3000-3750 cm^{-1}
Bilba and Ouensanga, 1996	C–O stretching vibration @ 1060 cm^{-1}	C=C (benzene stretch ring) @ 1632 cm^{-1}	OH stretching @ 3100-3600 cm^{-1}
Nakbanpote et al., 2000	Si–O– Si @ 1100 cm^{-1}	–C=O and C–OH @ 1600-1650 cm^{-1}	OH stretching and Si–OH @ 3100-3600 cm^{-1}

XAS 之分析

Fig. 4.7 為本實驗所使用 5 種鎳標準品 (NiSO_4 、 Ni(OH)_2 、 NiO 、 Ni 與 Ni_2Si) 之 XANES 與一次微分圖譜，因實廠含鎳廢液中鎳以 NiSO_4 之型態為主，而樣品在低溫(105 與 500°C)時與 Ni(OH)_2 相似，而在高溫下，鎳化合物可能只有 NiO 、 Ni 存在可能性較高，而矽化鎳係因稻殼中有高含量之矽，可能鎳與矽在高溫中產生作用，故選用這 5 種鎳之標準品。

本實驗將吸附曲線中之稻殼與稻殼灰吸附 2000 mg/L Ni(II) 溶液後，取 0.5、12 與 24 小時之固相樣品進行 XAS 之分析。將 NiSO_4 標準品與含鎳 RH 之 XANES 與一次微分圖譜比較(詳見 Fig. 4.8)；圖中 NiSO_4 與含鎳樣品特徵 peak A 之 white line (8349 eV) 並未隨吸附時間長短而導致能量偏移或強度明顯變化，顯示在吸附過程中， Ni 物種之氧化價數無變化，以 Ni(II) 之型式存在， NiSO_4 之物種結構很穩定。Fig. 4.9 則為含鎳 RHA 與標準品 Ni(OH)_2 之 XANES 與一次微分圖譜，其主要特徵 peak A 之 white line 皆為 8350 eV，而另一特徵 peak B 之 white line 為 8365 eV 附近，顯示無能量偏移，以 Ni(II) 為主(Ni(OH)_2)，含鎳樣品之物種並未隨吸附時間有明顯變化，而 peak 之強度亦是。

為了進一步探討吸附鎳溶液之 RH 與 RHA 樣品之原子周圍結構參數，將 EXAFS 圖譜經傅立葉轉換(Fourier transformation)，以 $\text{FT}(\chi(k)k^2)$ 對 $R(\text{\AA})$ 座標作圖。Table 4.12 為 RH 與 RHA 在不同時間下，吸附 2000 mg/L Ni(II) 溶液之原子結構參數。分析結果顯示 RH 只有單一層為 Ni-O 之鍵結，鍵長(R)為 2.04–2.05 \AA ，配位數(N)為 4.76–5.07。而含鎳 RHA 之原子結構參數包括二層原子鍵結，第一層為 Ni-O 鍵結，其鍵長皆為 2.04 \AA ，配位數 4.52–4.68，而第二層為 Ni-Ni 鍵結，鍵長為 3.10–3.11 \AA ，配位數為 4.87–5.31；隨吸附時間之增長，對原子周圍結構參數均無明顯之影響(Fourier fitting 圖譜詳見 Fig. 4.10)。

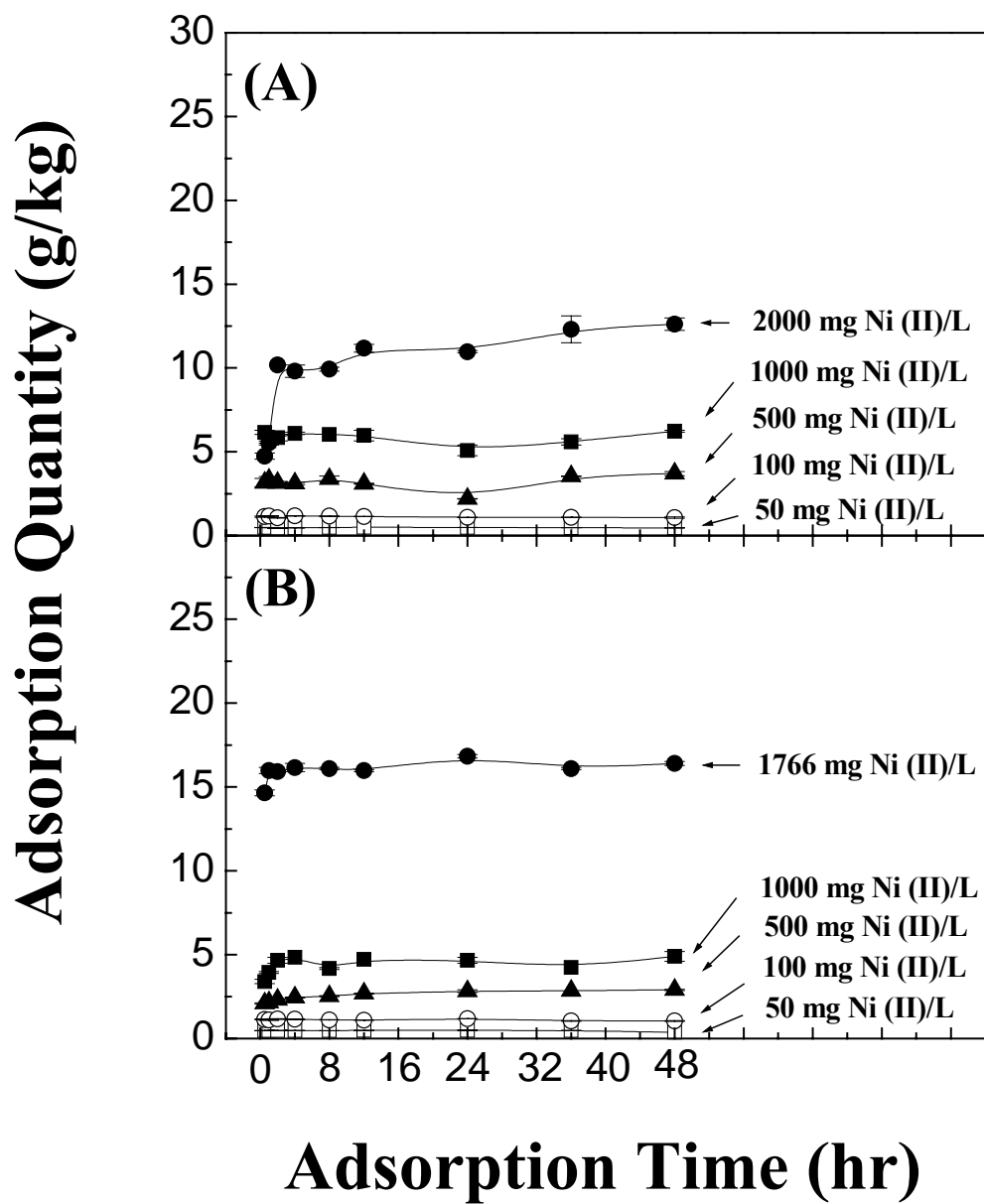


Fig. 4.2. Isotherms of Ni (II) adsorption onto RH from NiSO₄ aqueous solution (A) and from plating wastewater (B).

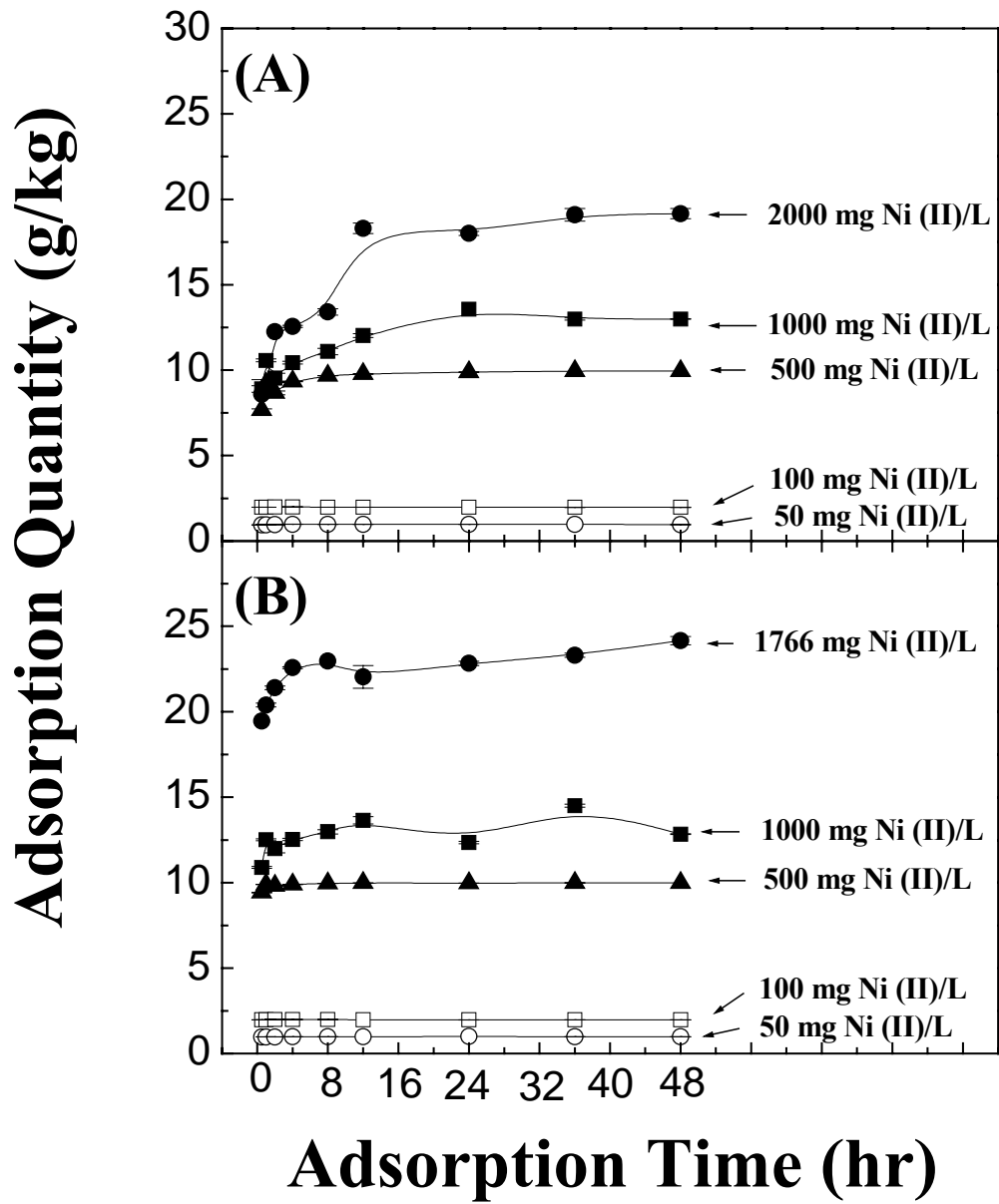


Fig. 4.3. Isotherms of Ni (II) adsorption onto RHA from NiSO₄ aqueous solution (A) and from plating wastewater (B).

Table 4.10. Langmuir adsorption isotherms for nickel-sorbing RH and RHA samples

Sample	R ²	Q (g/kg)	b (1/g)
RH-Ni (NiSO ₄)	0.687	16.98	0.9967
RHA-Ni (NiSO ₄)	0.966	18.12	22.0756
RH-Ni (plating)	0.173	18.66	0.7915
RHA-Ni (plating)	0.933	20.79	34.9361

Table 4.11. Freundlich adsorption isotherms for nickel-sorbing RH and RHA samples

Sample	R ²	n	K (g/kg)
RH-Ni (NiSO ₄)	0.976	1.43	0.0615
RHA-Ni (NiSO ₄)	0.809	2.88	1.8208
RH-Ni (plating)	0.885	1.31	0.0443
RHA-Ni (plating)	0.727	3.24	2.9040

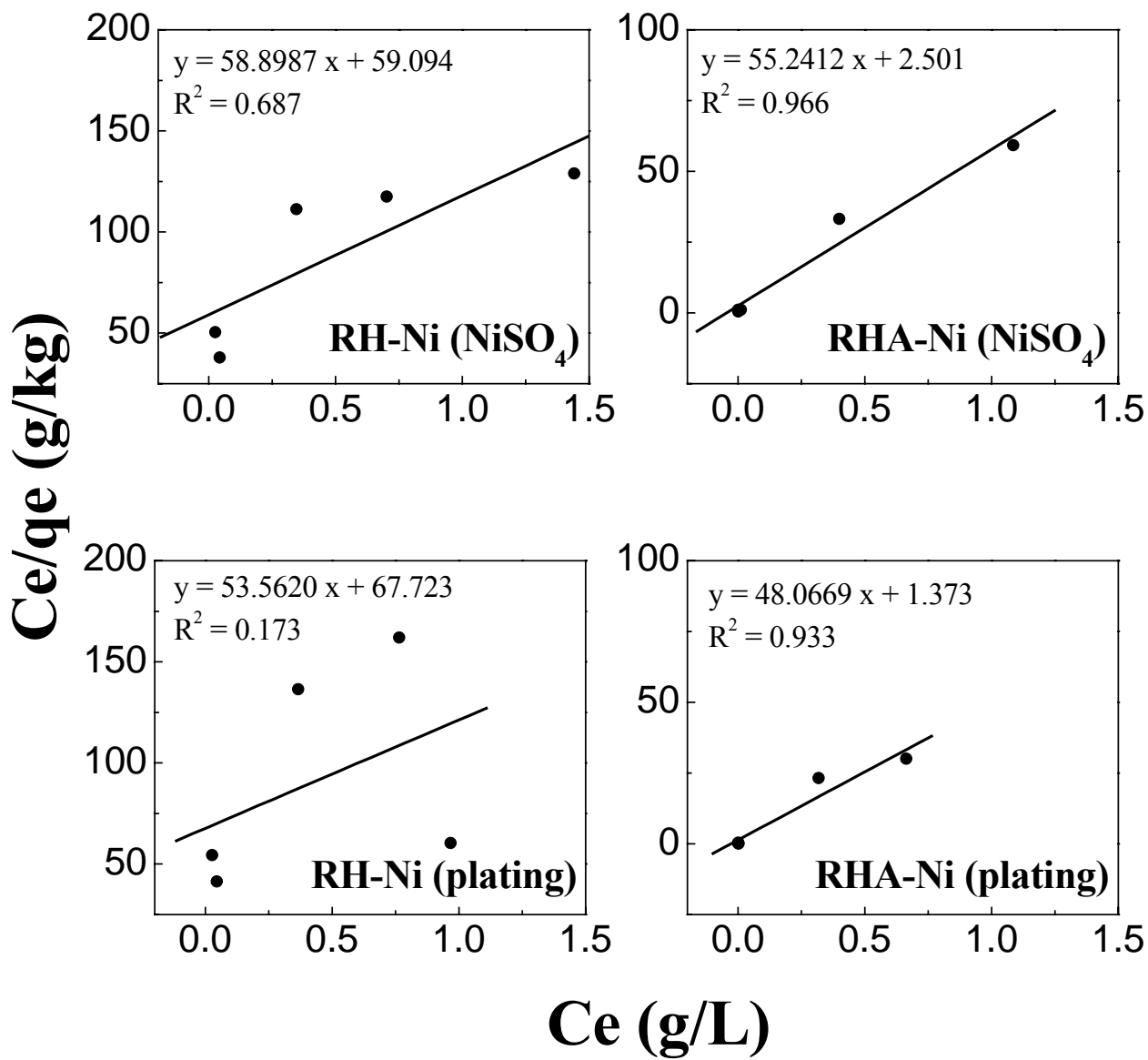


Fig. 4.4. Langmuir adsorption isotherms for nickel-sorbing RH and RHA samples.

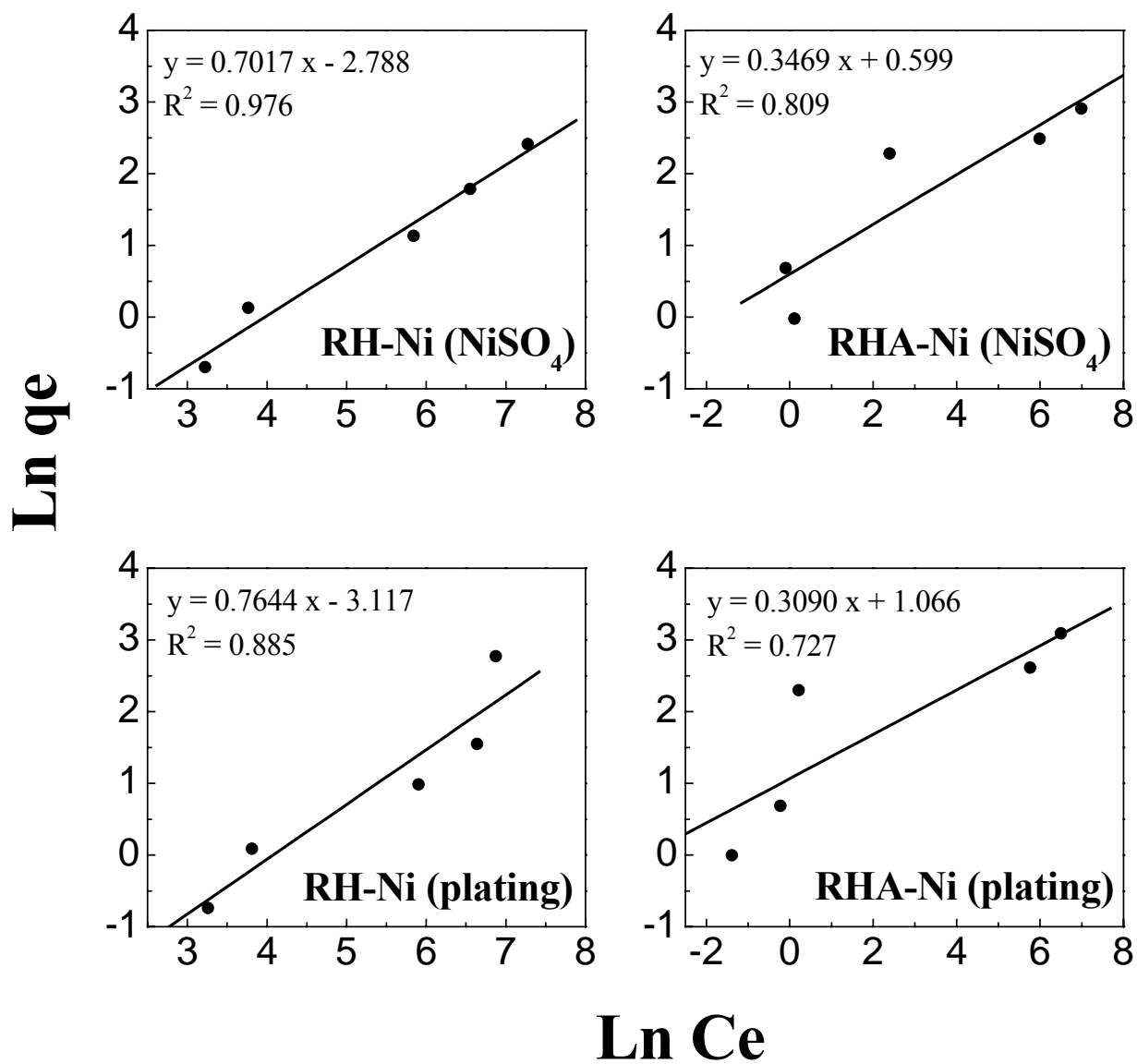


Fig. 4.5. Freundlich adsorption isotherms for nickel-sorbing RH and RHA samples.

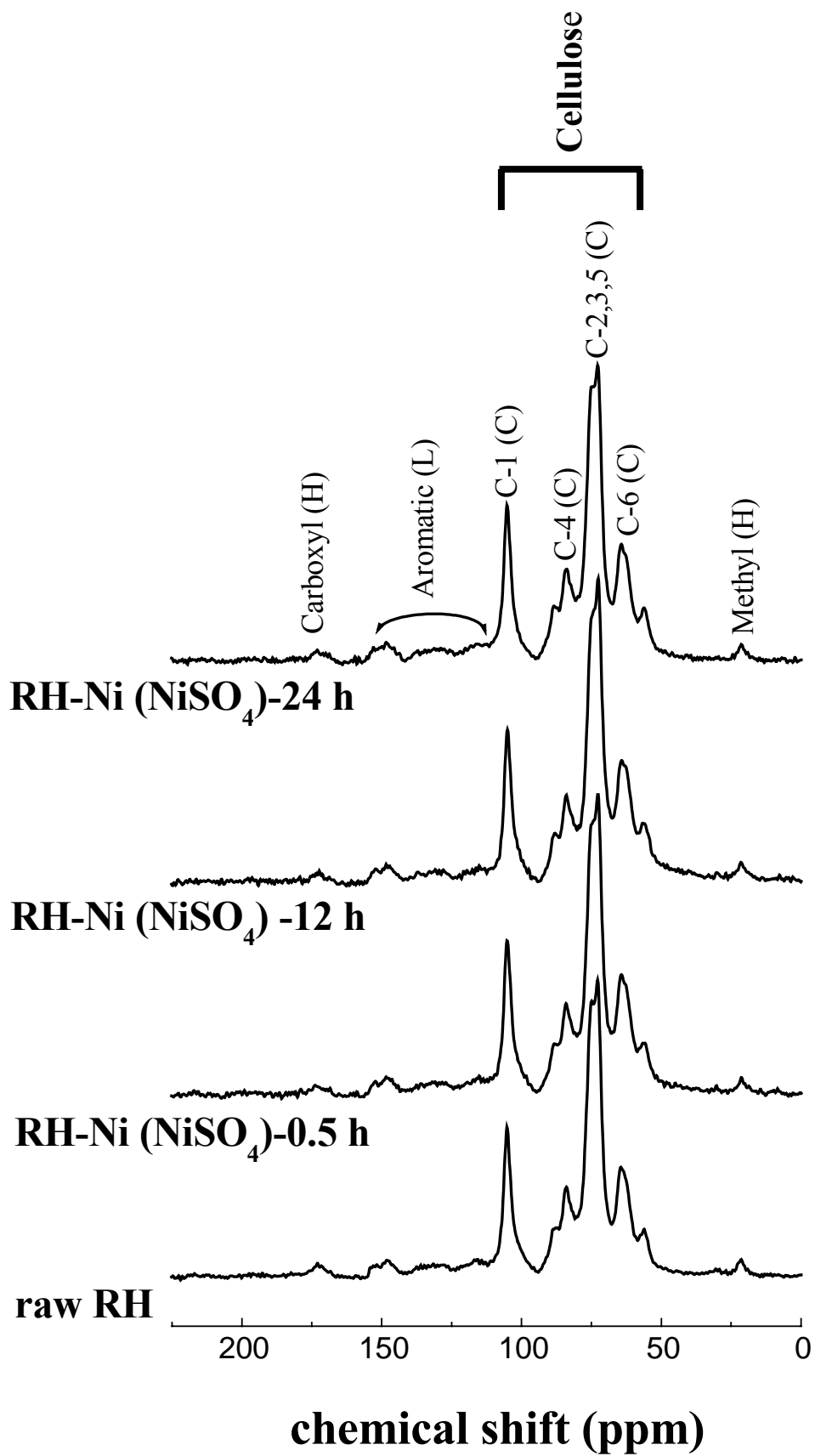


Fig. 4.6. ^{13}C -NMR spectra of raw RH and the RH samples that sorb nickel from 2000 mg/L Ni (II) solution for 0.5, 12 and 24h.

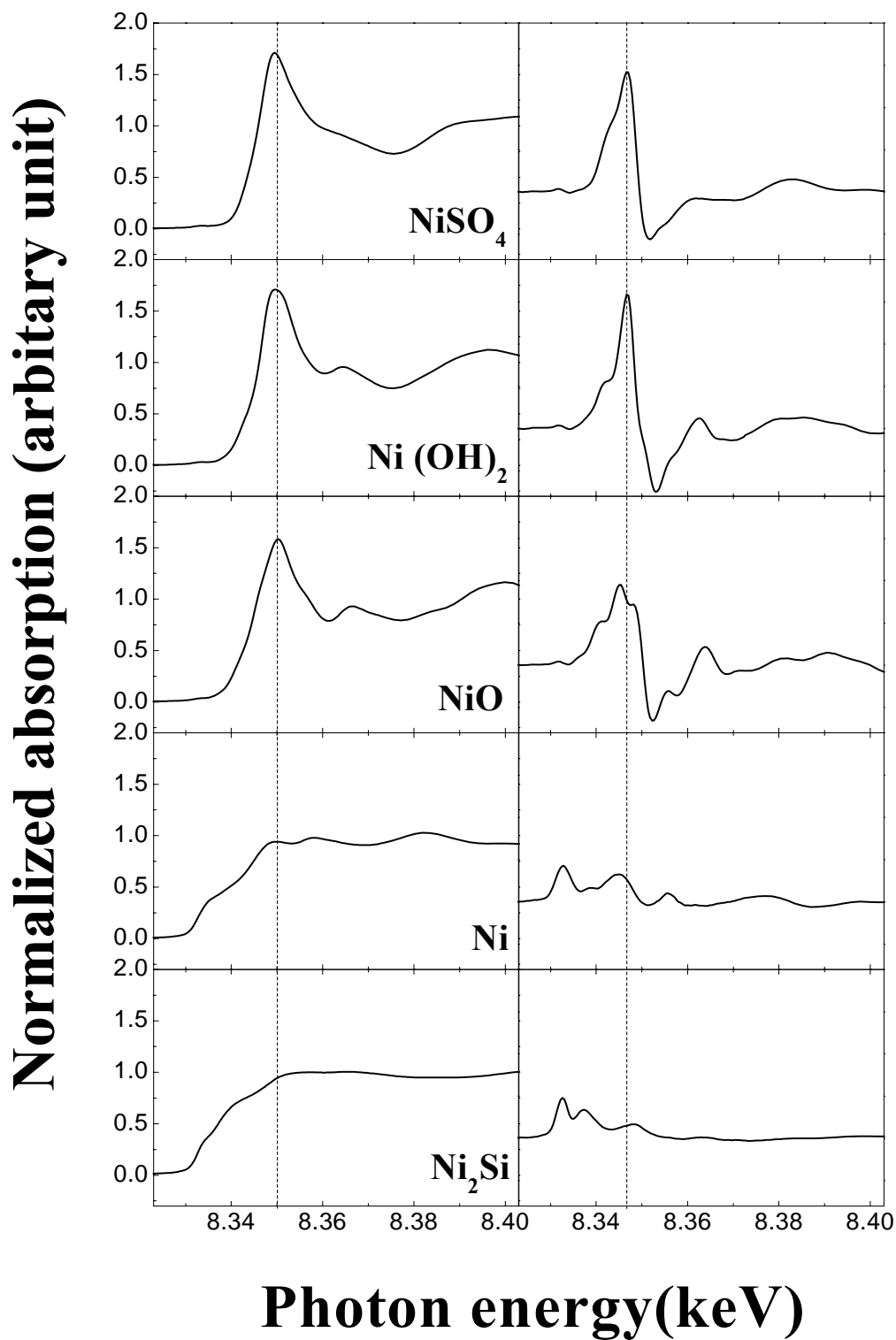


Fig. 4.7. XANES spectra and their first derivative spectra of reference nickel compounds.

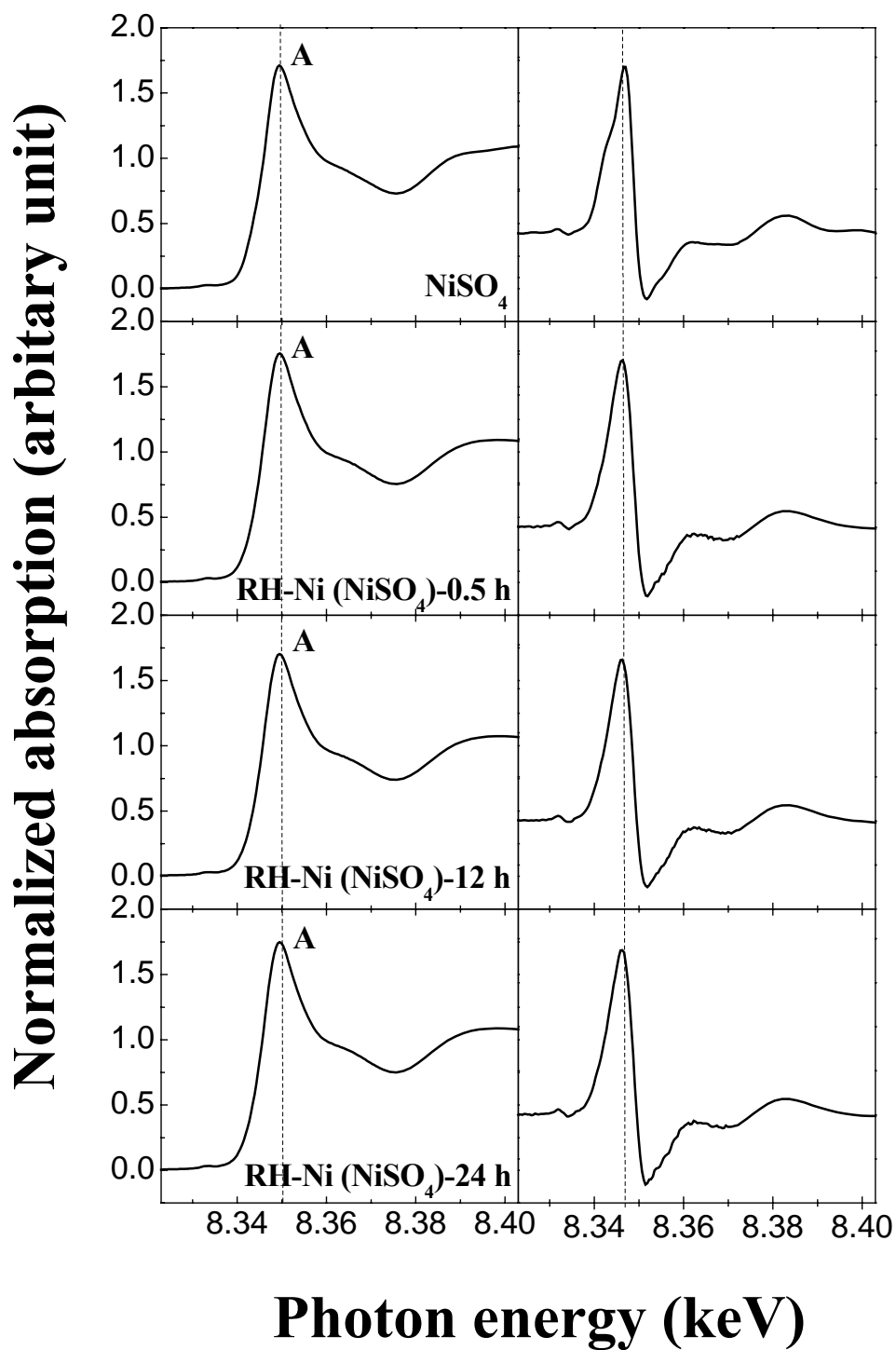


Fig. 4.8. XANES spectra and their first derivative spectra of NiSO₄ reference and the RH samples that sorb nickel from 2000 mg/L Ni (II) solution for 0.5, 12 and 24 h.

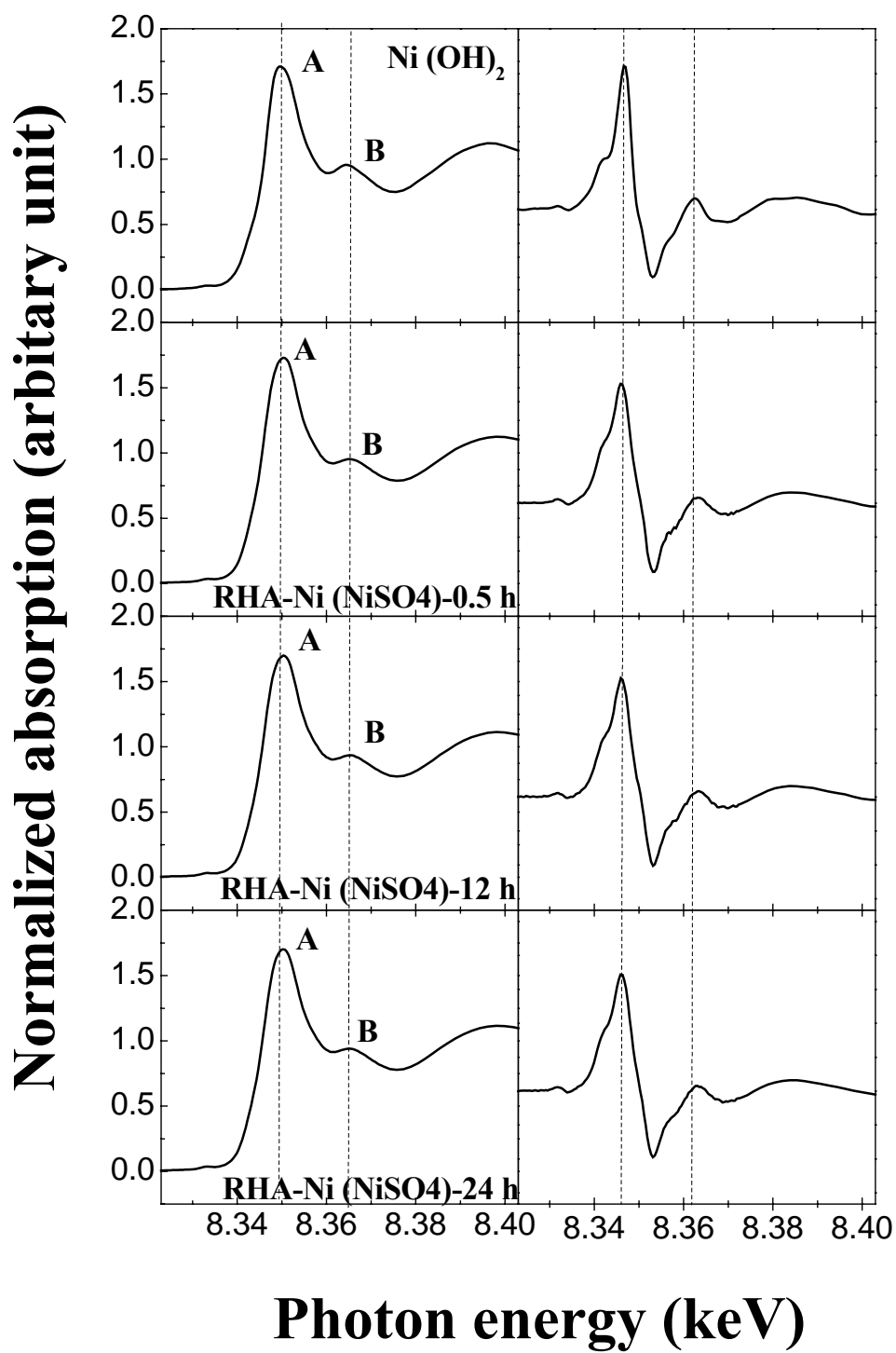


Fig. 4.9. XANES spectra and their first derivative spectra of Ni(OH)_2 reference and the RHA samples that sorb nickel from 2000 mg/L Ni (II) solution for 0.5, 12 and 24 h.

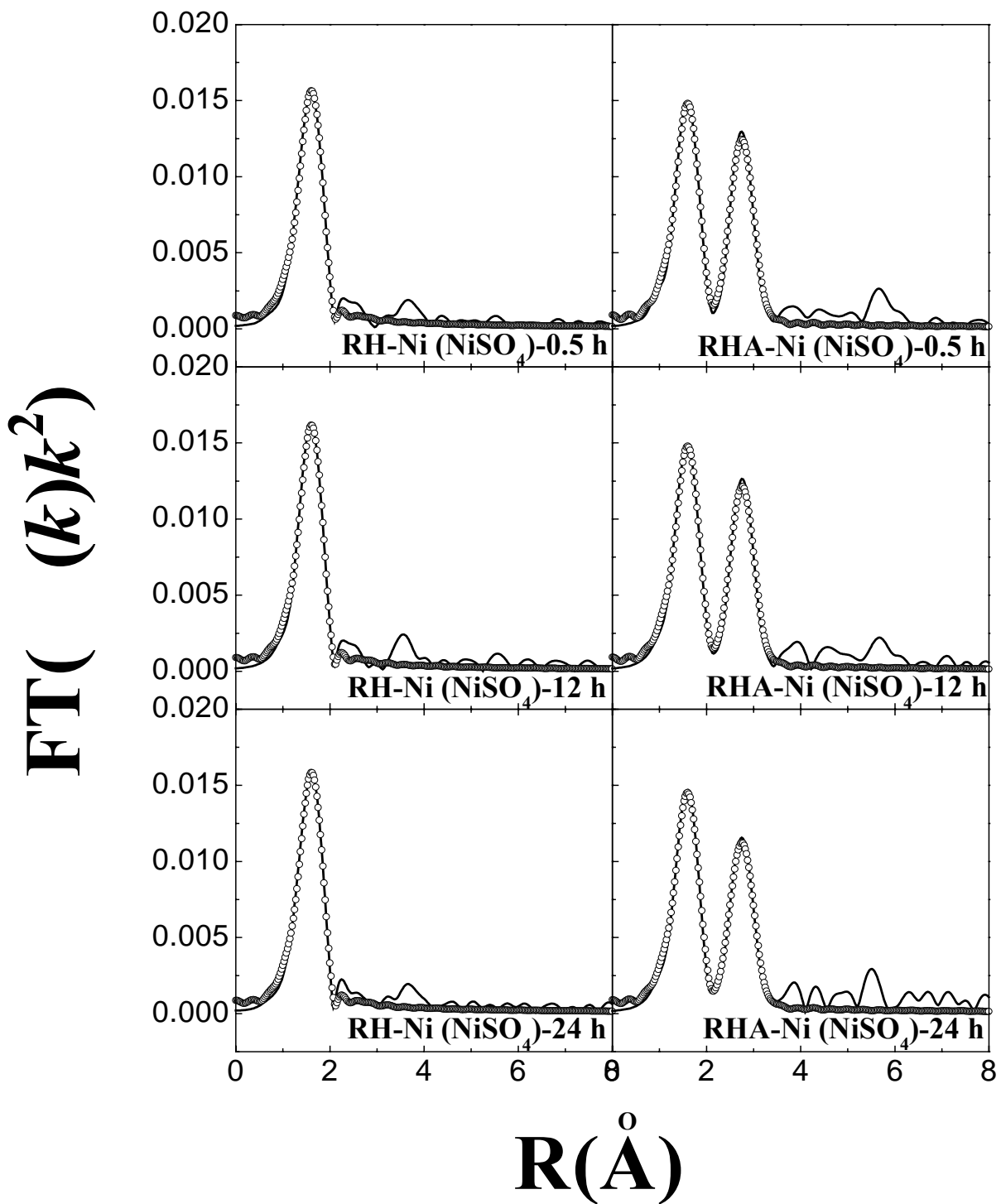


Fig. 4.10. Fourier transforms of EXAFS spectra of the RH and RHA samples that sorb nickel from 2000 mg/L Ni (II) solution for 0.5, 12 and 24 h.

Table 4.12. Structural parameters of the RH and RHA samples that sorb nickel from 2000 mg/L Ni (II) solution for 0.5, 12 and 24 h

Sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st} shell at R(Å)	σ^2 (Å ²)	N _{2nd} shell at R(Å)	σ^2 (Å ²)
RH-Ni (NiSO ₄)-0.5 h*	5.07 Ni-O at 2.05	0.0048	—	—
RH-Ni (NiSO ₄)-12 h*	4.76 Ni-O at 2.04	0.0038	—	—
RH-Ni (NiSO ₄)-24 h*	4.84 Ni-O at 2.05	0.0042	—	—
RHA-Ni (NiSO ₄)-0.5 h*	4.56 Ni-O at 2.04	0.0043	4.87 Ni-Ni at 3.10	0.0074
RHA-Ni (NiSO ₄)-12 h*	4.68 Ni-O at 2.04	0.0046	5.06 Ni-Ni at 3.11	0.0080
RHA-Ni (NiSO ₄)-24 h*	4.52 Ni-O at 2.04	0.0044	5.31 Ni-Ni at 3.10	0.0092

*: based on NiO crystallographic data.

4.2.3.2 實廠含鎳廢液之研究

本實驗將 RH 與 RHA 吸附含鎳實廠廢液(鎳濃度 1766 mg/L)後，做固相樣品分析。

SEM 之分析

以 SEM 觀察 RH 與 RHA 吸附實廠含鎳廢液(濃度為 1766 mg/L)不同吸附時間之表面變化。raw RH 原為片狀，片狀結構隨著吸附時間之增加而逐漸破壞加劇(詳見附錄 Fig. A-11)。而附錄 Fig. A-12 RHA 隨著吸附時間之增加，逐漸被破壞成凹凸不平有孔洞之表面。顯示 RH 與 RHA 之木質纖維素結構緩慢的逐漸被破壞，隨著吸附時間之增加，其表面結構較為破碎有孔洞。與自行配製 Ni(II) 吸附溶液之 RH 與 RHA 之 SEM 表面之形態相似。

^{13}C -NMR 之分析

raw RH 與 RH 吸附實廠含鎳廢液(濃度為 1766 mg/L)在不同吸附時間之 ^{13}C -NMR 光譜(詳見 Fig. 4.11)，其稻殼為木質纖維素結構。本實驗分析 ^{13}C -NMR 之官能基的位置與強度，皆與文獻中相同【Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004; Freitas et al., 2001】，圖中 21ppm 位置(methyl carbon)與 173ppm(carboxyl carbon)為半纖維素結構，C-1(105 ppm)、C-2,3,5(74 與 73ppm)、C-4(88 與 84 ppm)與 C-6(64 與 63ppm)為纖維素結構，而在 115–150ppm(aromatic)為木質素結構。所以 RH 所產生之結構，隨吸附時間 peak 之特徵位置均無明顯變化，只有強度有些許改變。

FT-IR 之分析

附錄 Fig. A-13 RH 吸附實廠含鎳廢液後之 FT-IR 圖譜。經過不同吸附時間，其官能基結構與位置未有明顯變化；附錄 Fig. A-13 中有 3 處較顯著之 peak，根據相關文獻整理(詳見 Table 4.9)，比較文獻與本研究之分析結果，波數 1000 cm^{-1} 左右為 $-\text{CO}$ 與 $\text{Si}-\text{O}$ 官能基；而在 1600 cm^{-1} 附近，以 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COO}-$ 與 $\text{C}-\text{OH}$ 之官能基為主；另外，在 3200 cm^{-1} 左右位置，官能基以 OH stretching

from—COOH、—COH 與 Si—OH 存在。文獻指出稻殼表面含 Si—OH 官能基，與本研究之結果相同【Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004; John Kennedy et al., 2004】。

附錄 Fig. A-14 為不同時間下，RHA 吸附實廠含鎳廢液之 FT-IR 圖譜。由圖可看出，圖中最顯著之 peak 在 1000cm^{-1} 左右，其強度在吸附作用進行後降低，顯示 RHA 結構之破壞。在 800cm^{-1} 附近，以 Si—H 官能基為主； 1000cm^{-1} 左右，其官能基結構為 Si—O—Si。文獻指出 RHA 為 silica 之結構【John Kennedy et al., 2005; Nakbanpote et al., 2000】，與本研究 RHA 官能基鑑定之結果相同；而 1600cm^{-1} 附近，則為 C=O 與 C—OH 官能基。

由以上結論可知，RH 吸附自行配製 Ni(II)溶液或實廠含鎳廢液，其官能基特徵皆相同，只是隨吸附時間之增加，其官能基有些許被破壞之現象。且因吸附劑製備方式之不同，RH 與經高溫碳化之 RHA 的官能基也不相同，因其 RH 以有機官能基為主，而 RHA 之官能基以無機為主。但不會因吸附不同之含鎳溶液，而導致 RH 或 RHA 官能基位置產生改變。

XAS 之分析

固相樣品取吸附曲線的 0.5、12 與 24 小時進行 XAS 之分析。在不同吸附時間，吸附實廠含鎳廢液之 RH 與標準品 NiSO_4 之 XANES 與一次微分圖譜(詳見 Fig. 4.12)， NiSO_4 主要特徵 A peak 之 white line 為 8349 eV，與樣品特徵 peak A 之 white line 一樣，表示 Ni 物種以 Ni(II)之型式存在(NiSO_4)。標準品 Ni(OH)_2 與含鎳 RHA 之 XANES 與一次微分圖譜(詳見 Fig. 4.13)，其特徵 A peak 之 white line 皆為 8350 eV，另一特徵 peak B 的 white line 為 8365 eV，表示與 Ni(OH)_2 吸收能量位置相同，以 Ni(II)為主，並未隨吸附時間長短而導致能量偏移或強度明顯變化。

將 EXAFS 圖譜經傅立葉轉換(Fourier fitting 圖譜詳見 Fig. 4.14)。Table 4.13 為 RH 與 RHA 在不同時間下，吸附實廠含鎳廢液之原子結構參數。RH 之 Ni-O

鍵長皆為 2.05 Å，配位數為 4.72–4.99。而 RHA 之第一層 Ni-O 之鍵長 2.04–2.05 Å，配位數 4.73–4.98，而第二層之 Ni-Ni 鍵長皆為 3.10 Å，配位數為 4.35–4.87；
吸附時間之長短對原子周圍結構參數均無顯著之變化。

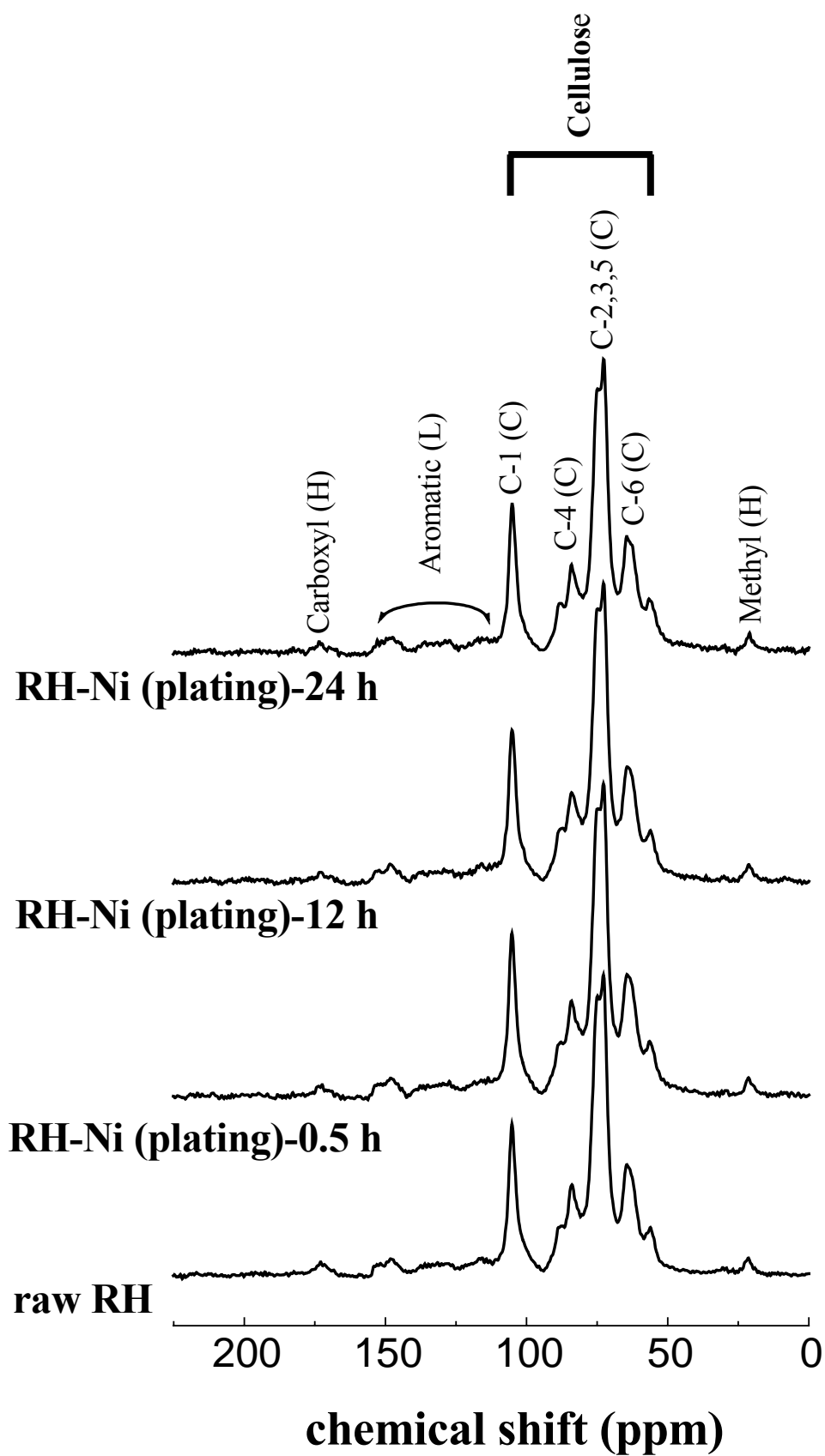


Fig. 4.11. ^{13}C -NMR spectra of raw RH and the RH samples that sorb nickel from plating wastewater for 0.5, 12 and 24h.

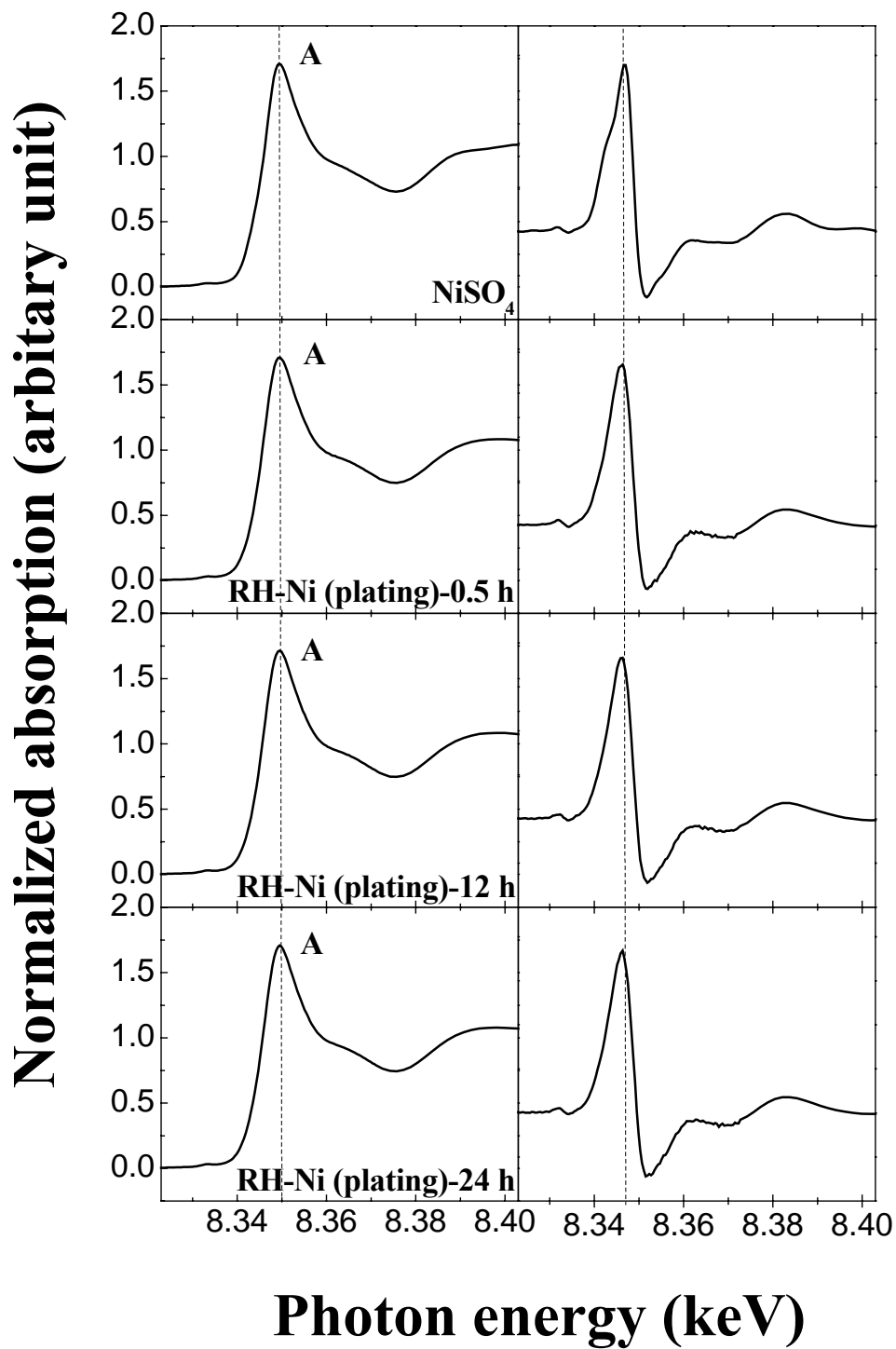


Fig. 4.12. XANES spectra and their first derivative spectra of NiSO₄ reference and the RH samples that sorb nickel from plating wastewater for 0.5, 12 and 24h.

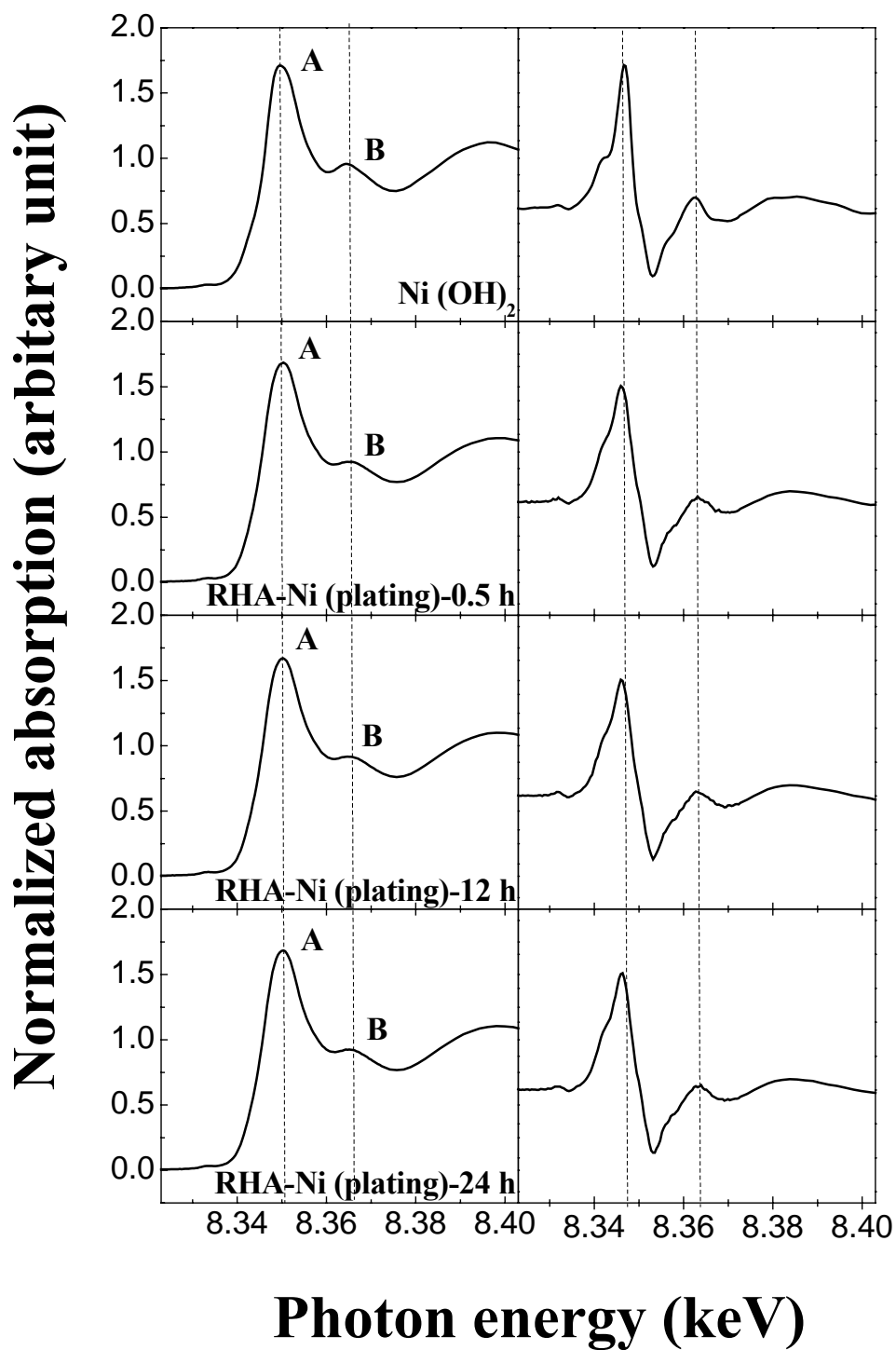


Fig. 4.13. XANES spectra and their first derivative spectra of Ni(OH)_2 reference and the RHA samples that sorb nickel from plating wastewater for 0.5, 12 and 24h.

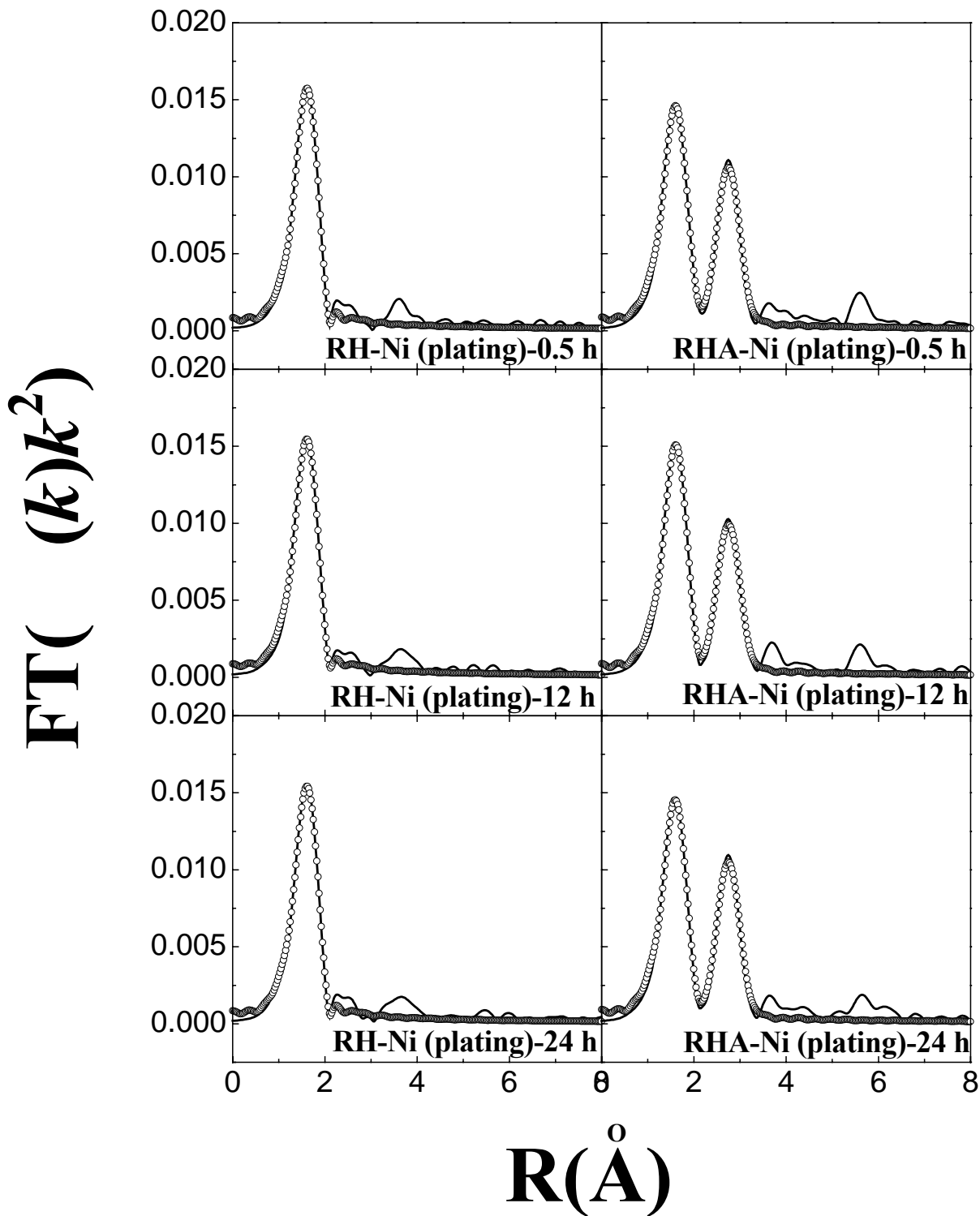


Fig. 4.14. Fourier transforms of EXAFS spectra of the RH and RHA samples that sorb nickel from plating wastewater for 0.5, 12 and 24 h.

Table 4.13. Structural parameters of the RH and RHA samples that sorb nickel from plating wastewater for 0.5, 12 and 24 h.

Sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st} shell at R(Å)	σ^2 (Å ²)	N _{2nd} shell at R(Å)	σ^2 (Å ²)
RH-Ni (plating)-0.5 h*	4.72 Ni-O at 2.05	0.0039	—	—
RH-Ni (plating)-12 h*	4.99 Ni-O at 2.05	0.0047	—	—
RH-Ni (plating)-24 h*	4.78 Ni-O at 2.05	0.0043	—	—
RHA-Ni (plating)-0.5 h*	4.98 Ni-O at 2.04	0.0054	4.87 Ni-Ni at 3.10	0.0090
RHA-Ni (plating)-12 h*	4.73 Ni-O at 2.05	0.0044	4.68 Ni-Ni at 3.10	0.0093
RHA-Ni (plating)-24 h*	4.79 Ni-O at 2.04	0.0050	4.35 Ni-Ni at 3.10	0.0081

*: based on NiO crystallographic data.

4.3 熱處理實驗

本實驗針對 RH 吸附自行配製之 NiSO_4 溶液與實廠含鎳廢液後，經固液分離所得之固相樣品，進行熱處理實驗，並對殘渣進行分析。熱處理之結果將下列分兩部分(4.3.1 與 4.3.2)討論。

4.3.1 自行配製 Ni(II)溶液之研究

吸附自行配製鎳溶液之 RH 與未吸附之 RH，均在 500、900、1100°C 熱處理 2 小時，並將殘渣進行熱處理之剩餘重量 (residue weight)、BET、固體 pH 值、TCLP、SEM、XRD、FT-IR 與 XAS 之量測分析。

4.3.1.1 熱處理之剩餘重量分析

將 raw RH、RH-Ni (NiSO_4)與 RH-Ni (plating)之固相樣品進行熱處理剩餘重量分析，熱處理溫度為 300–1100°C，熱處理時間 2 小時。Fig. 4.15 顯示剩餘重量隨著熱處理溫度之增加而降低，熱處理後損失之重量，從 300 °C 時之 RH-Ni (NiSO_4)之 58.35 % 與 RH-Ni (plating)之 60.75 % 降至 1100 °C 時之 RH-Ni (NiSO_4)之 28.08 % 與 RH-Ni (plating)之 24.65 %。剩餘重量在高溫 900 與 1100 °C 時逐漸趨於平緩，顯示在高溫時 raw RH 與含鎳之 RH，有機質幾乎已全部去除，只殘留少量灰份(以無機為主)，可達到廢棄物減量之目的。

4.3.1.2 比表面積(BET)之分析

本實驗將 raw RH 與含鎳之 RH (RH-Ni (NiSO_4))，經 500、900、1100 °C 熱處理 2 小時後，探討熱處理前後比表面積之變化。由 Table 4.14 可得知 raw RH 之比表面積僅約 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，但 BET 值隨著熱處理溫度增加而愈高，直至 1100 °C 後 BET 值又明顯下降。RH-Ni (NiSO_4)之 BET 值亦呈現相同趨勢，顯示 RH 在 900 °C 時其 BET 值為最大。John Kennedy 等人文獻顯示稻殼經各種溫度碳化後之孔隙，碳化溫度 800 °C 以上時，稻殼之平均孔隙變小，其原因為在 800 °C 以上時，稻殼會有某些無機碳或焦炭(char)殘渣物質被趕出，而打開封閉的孔隙與碳之孔壁，因有少量碳通過氣化，使已存在之孔隙擴張成更大之孔隙，造成不穩定之碳

結構，所以在 900 °C 時稻殼之孔隙會降低，是因為 precarbonization process 而抑制孔隙變寬，成為穩定的碳結構【John Kennedy et al., 2004】。RH 在高溫時有良好之比表面積，推測稻殼含有機物質，在 500 °C 時有機質轉變成 CO₂ 與 H₂O 趕出，使 RH 之孔隙增多；而在高溫 1100°C 時，推測可能有燒結現象發生，造成孔隙結構被覆蓋住，從 SEM 觀察可看出表面光滑（詳見附錄 Fig. A-13—A-14），或為了形成穩定之碳結構，抑制孔隙變大，而導致 BET 值下降。但 RH-Ni (NiSO₄) 之 BET 值均比 raw RH 高，推測係因樣品經高溫熱處理後，NiSO₄ 在 840 °C 下分解成 NiO 與 SO₃ (chemical engineers' handbook)，使得 SO₃ 氣體排出，導致 RH 之孔隙更為增多，故比表面積較 raw RH 增加許多。經熱處理後之含鎳殘渣，比表面積得知 900 °C 為 328 m²/g，而 1100 °C 比表面積(209 m²/g)下降，可看出稻殼灰之官能基(Si-OH)含量於 1100 °C 大幅減少，使得鎳離子與 Si-OH 鍵結機率降低，導致鎳溶出率增加，可與鎳溶出率或 SEM 互相應證。

4.3.1.3 固體 pH 值之測定

Table 4.15 可看出 raw RH 偏弱酸性(pH=6.17)，因 RH 含有機質，故偏酸性，隨著熱處理溫度增加，RH 碳化後之固體 pH 值愈大(愈偏鹼性，pH 值 9.99—10.5)。而 RH-Ni (NiSO₄)之固體 pH 值較 raw RH 低，此係因 RH 所吸附之 Ni (II) 溶液是以硫酸鎳配製，其 pH 值為酸性(pH=4.90—5.09)，故與 RH 混合後導致固體 pH 值有些微的下降。熱處理溫度在高溫(900 與 1100 °C)時之固體 pH 值相同，表示在高溫時有機質已去除，RH 經各種溫度碳化後其固體 pH 值皆呈現鹼性，推測 RHA 中含有金屬鉀(含量為 1.39%)，與 RH 之—OH 官能基鍵結為 KOH 化合物，導致 pH 值呈鹼性。

4.3.1.4 TCLP 溶出結果

利用 TCLP 實驗，測試含鎳之樣品經熱處理後，是否會在環境中有溶出重金屬之憂慮。由 Fig. 4.16 可看出僅經 105°C 熱處理之樣品，鎳會大量溶出 (溶出率達 89%)，而樣品在經過 500 及 900°C 熱處理後，其溶出率大幅下降(14 與 6%)，

熱處理溫度愈高，TCLP 溶出率愈低，顯示熱處理之效果對含鎳之 RH 有效。推測稻殼含有很多官能基(如 Si-OH 等)，可能有利於鎳之吸附(詳見附錄 Fig. A-16)，又經高溫(900°C)熱處理，將重金屬包覆在裡面，使得溶出率明顯降低，可有效將樣品安定化；但在 1100°C 時，溶出率(為 14%)略為上升。

4.3.1.5 SEM 表面觀察結果

本實驗使用 SEM 對熱處理後之含鎳 RH 之樣品做表面觀察。附錄 Fig. A-15—A-16 為在不同熱處理溫度下 raw RH 與 RH-Ni (NiSO₄)之 SEM 圖。由圖可看出 raw RH 與 RH-Ni (NiSO₄)在 105 °C 時表面為片狀有點裂痕，到 500°C 時表面碎成塊狀；文獻指出熱處理後之 RH 具有多孔性結構之材料，但 RH 之纖維素(cellulose)結構會被破壞【Daifullah et al., 2003】。在高溫(900—1100°C)表面呈現光滑，有燒結現象產生，可看出稻殼不平坦的表面使得稻殼容易吸附重金屬，且含量高含量之 silica 集中在稻殼表皮的外部表面【Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004】。與 BET 值互相應證，熱處理溫度 1100°C 時 BET 值降低。

4.3.1.6 XRD 之物種分析

Table 4.16 為 raw RH 與 RH 吸附自行配製之 Ni(II)溶液(RH-Ni (NiSO₄))殘渣之 XRD 分析結果(XRD 圖譜詳見 Fig. 4.17—4.18)。RH-Ni-105°C 樣品在 15°—35° (2θ)有一寬的 peak，表示有 amorphous silica 存在【Teixeira Tarley and Zezzi Arruda, 2004】，且與文獻報導之 silicic acid 和稻殼灰相似，均有 amorphous SiO₂【Nakbanpote et al., 2000; Hamdan et al., 1997】，而 raw RH 在 1100°C 下使得 SiO₂ 從 amorphous 轉變成方矽石(cristobalite, syn; 39-1425)之結構。本研究 RHA 之 SiO₂ 含量 94.5%，相關文獻指出 RH 灰份中矽含量 94.5—98%，顯示 RH 有高含量之矽【Daifullah et al, 2003; Hamdan et al., 1997】。也有文獻指出若熱處理溫度越高，其 RHA 之 SiO₂ 之比例越高【Nakbanpote et al., 2000】，而 RH-Ni (NiSO₄)在 900 與 1100°C 處理後，Ni 濃度提高，並可由 JCPDS 圖庫查出有 NiO (bunsenite, syn; 4-835)、Ni (4-850)之存在。由於 Ni 物種熔點高(NiO 熔點 1960°C; Ni 熔點 1452°C)，

在高溫下不易被揮發消失。

4.3.1.7 FT-IR 官能基之鑑定

利用 FT-IR 鑑定含鎳之 RH，經不同熱處理溫度後官能基之變化。由附錄 Fig. A-17—A-18 可看出在不同熱處理溫度下，raw RH 與 RH 吸附自行配製 Ni(II)溶液樣品，官能基隨熱處理溫度之增加其位置皆相同。在 105°C 時，raw RH 與含鎳樣品，官能基位置在 1000 cm^{-1} 左右，以 $-\text{CO}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 為主，在 1600 cm^{-1} 附近為 $-\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 之官能基，而 3200 cm^{-1} 附近之特徵，以 $-\text{OH}$ stretching from $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 與 $\text{Si}-\text{OH}$ 為主；在 500°C 熱處理後，樣品之官能基產生變化，在 800 cm^{-1} 附近增加了 $\text{Si}-\text{H}$ 之官能基，而 1600 cm^{-1} 附近官能基減少，以 $\text{C}=\text{O}$ 與 $\text{C}-\text{OH}$ 為主，但 3200 cm^{-1} 附近之特徵 peak 消失，推測稻殼之 $-\text{OH}$ 官能基，因 RH 吸附水後經 500°C 熱處理，水分已經去除，故導致稻殼 $-\text{OH}$ 官能基消失；而在高溫 900 與 1100°C 時，官能基只有 1000 cm^{-1} 左右 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 與 800 cm^{-1} 附近 $\text{Si}-\text{H}$ 。此時官能基以矽為主要結構。

4.3.1.8 XAS 之物種鑑定

利用 XAS 分析含鎳之 RH 經熱處理後物種之變化，Fig. 4.19 為經不同熱處理溫度下，含鎳 RH 殘渣以及標準品 NiSO_4 、 Ni 之 XANES 與一次微分圖譜，由圖可看出 Ni K-edge 主要 peak 特徵 A 之 white line 在 105°C 時為 8349.6eV 與 NiSO_4 之 8349.4eV 相似，表示 105°C 之圖譜與標準品 NiSO_4 之物種相似(詳見 Fig. 4.19)；在 500—1100°C 時之主要 peak 特徵 A 皆為 8350.4eV，Ni K-edge 向右化學偏移 0.8eV，顯示鎳之價數有些微改變，氧化價數愈高，化學偏移量愈大【李氏，1995】。而 500—1100°C 之熱處理溫度，其圖譜由一次微分可看出與 Ni/SiO_2 鍵結之化合物極為相似【Murthy, et al., 2004】(詳見附錄 Fig. A-19)，推測 RHA 有極高 silica 含量在表面，經熱處理後可能易與鎳形成鍵結。Fig. 4.19 XANES 之熱處理後之樣品 white line (特徵 peak A) 強度隨著熱處理溫度愈高，其樣品之強度愈低(1.68—1.14)，表示樣品在高溫時逐漸被還原，其空軌域被填滿，導致

樣品強度逐漸下降。

使用傅立葉轉換(FT)以探討不同熱處理溫度下之原子周圍結構變化。Fig. 4.20 之 NiO 為標準品之 Fourier fitting 圖譜，此圖譜是利用 ICSD 查出 NiO 之各層之配位數(Ni-O 之 N 為 6；Ni-Ni 之 N 為 12)，再使用 NiO 之 feff 檔 fitting NiO 之標準品，但須固定每層之配位數，找出各層之亂度。Table 4.17 為標準品(NiO)之配位數(N)、鍵長(R)與亂度(σ^2)之原子結構參數，所有樣品皆以 NiO 之第一層(Ni-O)亂度($\sigma^2=0.0063$)與第二層(Ni-Ni) 亂度($\sigma^2=0.0058$)為基準值，進行 Fourier fitting。可得到吸附自行配製之 Ni(II)溶液之 RH 在不同熱處理溫度下之配位數與鍵長，此熱處理之樣品因其環境基質複雜，故經 FT 轉換後，其 peak 可能第一、二層部分重疊，導致 peak 含 Ni-O 與 Ni-Ni；而第一層(Ni-O)之鍵長為 2.04—2.14 Å，而配位數為 4.19—5.55；而 500—900 °C 之第二層(Ni-Ni)鍵長為 2.75—2.87 Å，配位數為 5.04—8.71，可能是第一層與第二層之 peak 分離不開，而導致第一與第二層配位數降低許多。

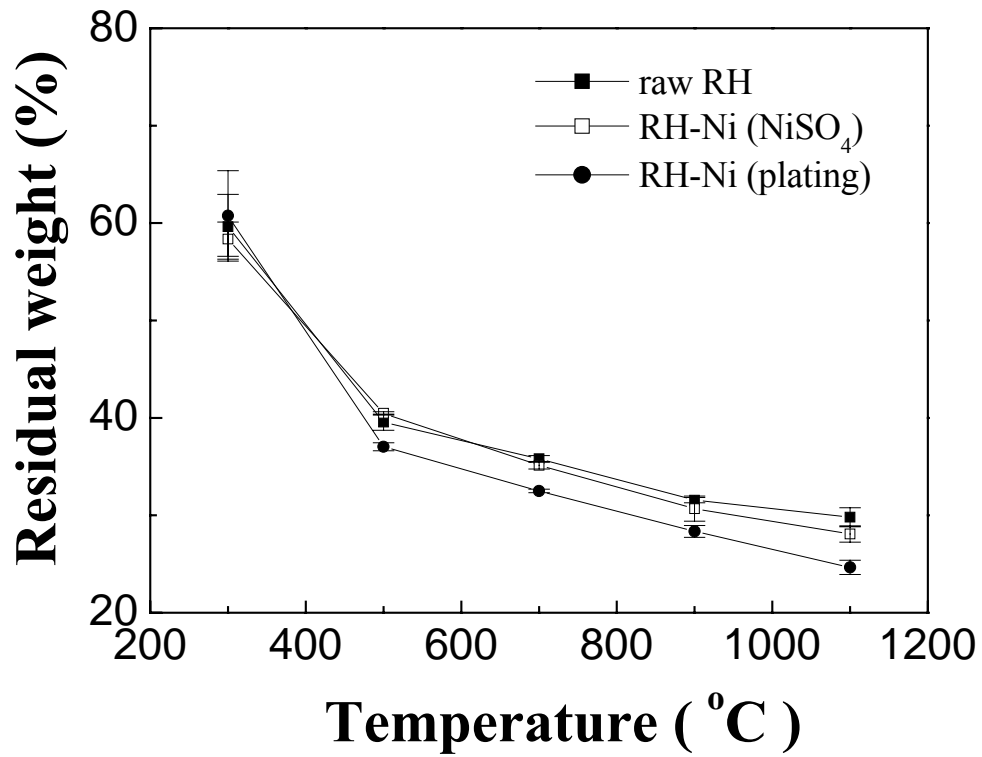


Fig.4.15 Residual weight of raw RH, Ni (NiSO₄)-containing RH and Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures for 2 h.

Table 4.14. BET surface area of raw RH and Ni (NiSO₄)-containing RH samples after heating at different temperatures

Temperature (°C)	BET (m ² /g)	
	raw RH	RH-Ni (NiSO ₄)
105 °C	1.15	2.03
500 °C	97.9	226
900 °C	297	328
1100 °C	168	209

Table 4.15. Solid pH value of raw RH and Ni (NiSO₄)-containing RH samples after heating at different temperatures. (mean ± SD, n=3)

Temperature (°C)	solid pH value ^a	
	raw RH	RH-Ni (NiSO ₄)
105 °C	6.17±0.25	5.01±0.21
500 °C	9.99±0.06	7.55±0.23
900 °C	10.5±0.01	9.40±0.20
1100 °C	10.4±0.05	9.44±0.06

^a: 1g sample + 30mL de-ionized water

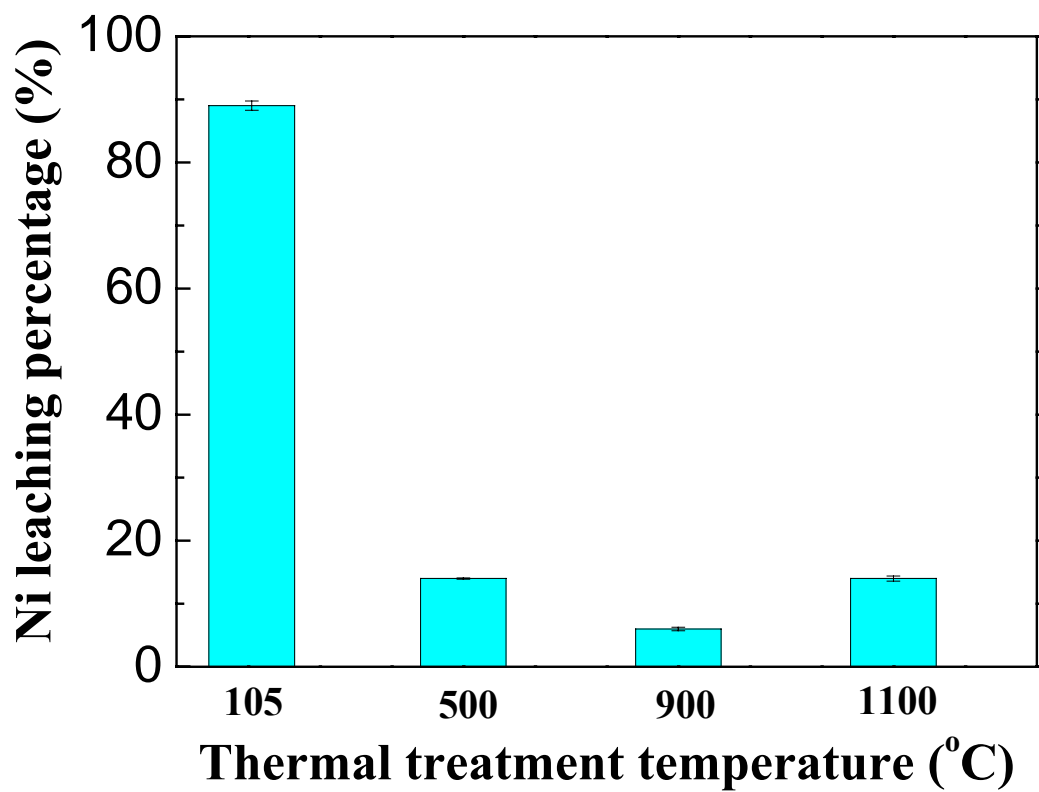


Fig. 4.16. Ni leaching percentage of Ni (NiSO_4)-containing RH samples after heating at 105 - 1100 °C.

Table 4.16. XRD-detectable species of Ni (NiSO₄)-containing RH samples after heating at different temperatures

Temperature (°C)	XRD-detectable species	
	raw RH	RH-Ni (NiSO ₄)
105 °C	—	—
500 °C	—	—
900 °C	—	NiO ^{**} , Ni (0) [☆]
1100 °C	SiO ₂	NiO ^{**} , Ni (0) [☆]

—: not detected; : SiO₂, cristobalite, syn; *: NiO, bunsenite, syn; ☆: Ni (0), syn.

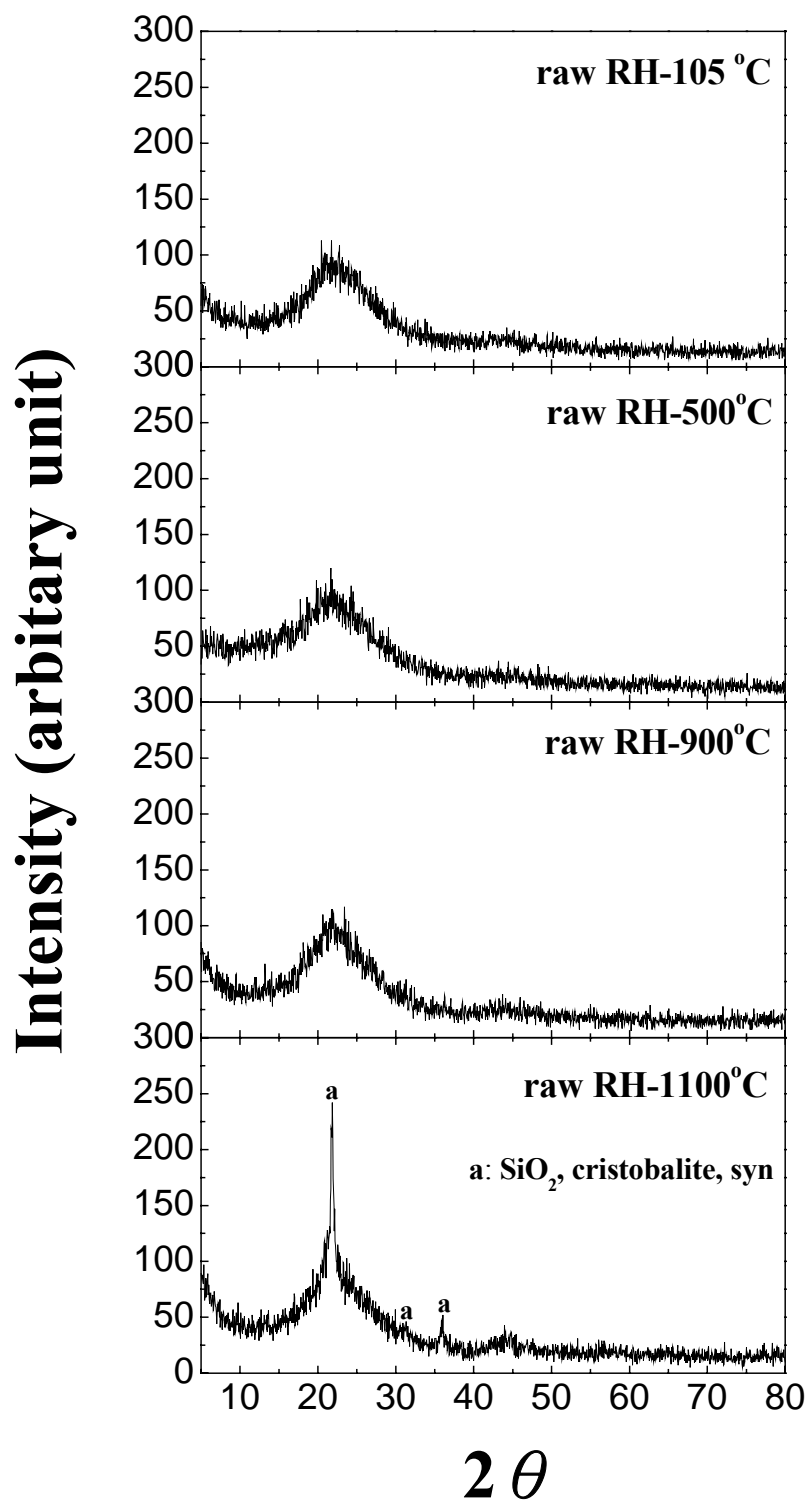


Fig. 4.17. XRD patterns of raw RH samples after heating at different temperatures.

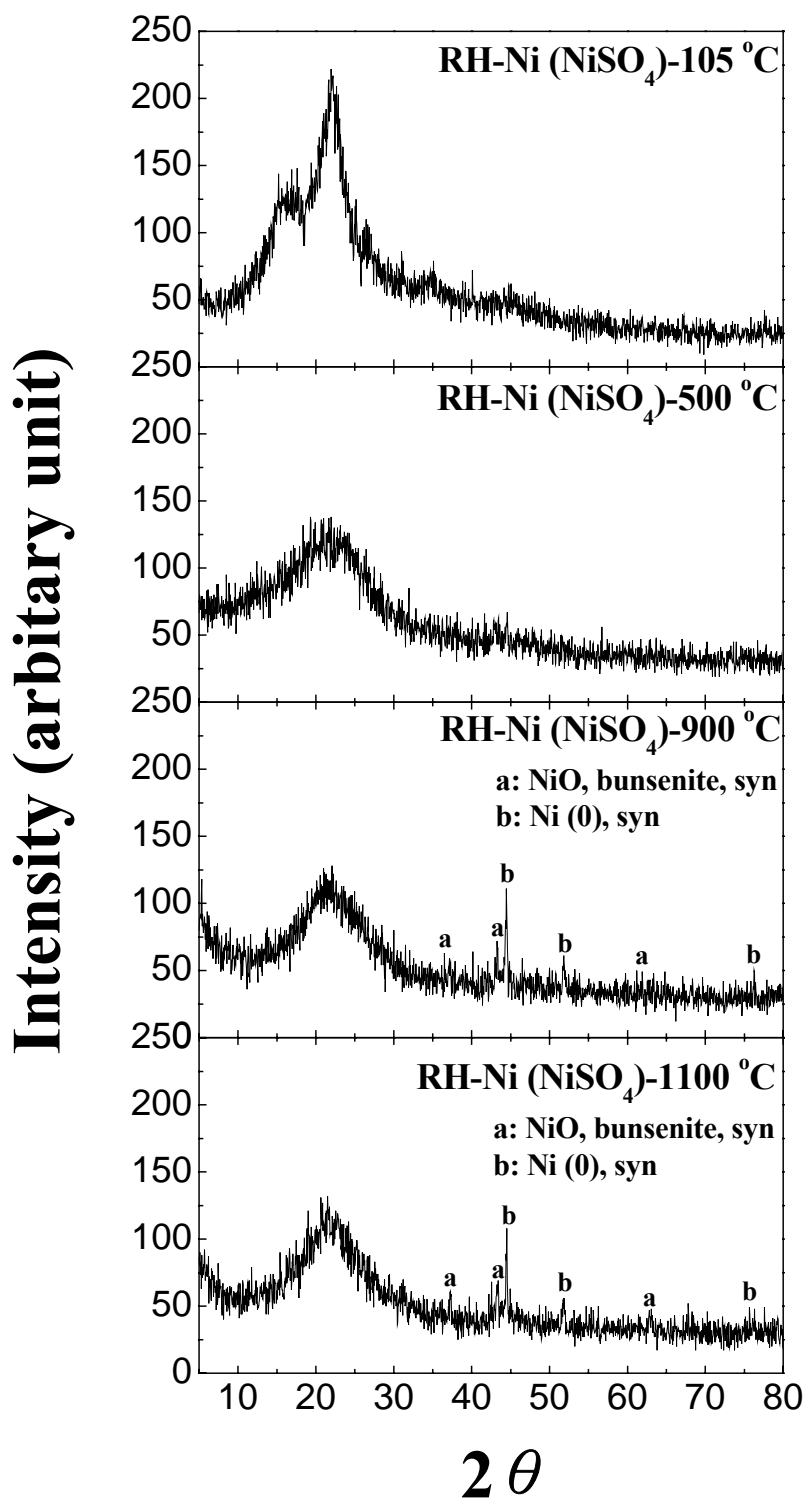


Fig. 4.18. XRD patterns of Ni (NiSO₄)-containing RH samples after heating at different temperatures.

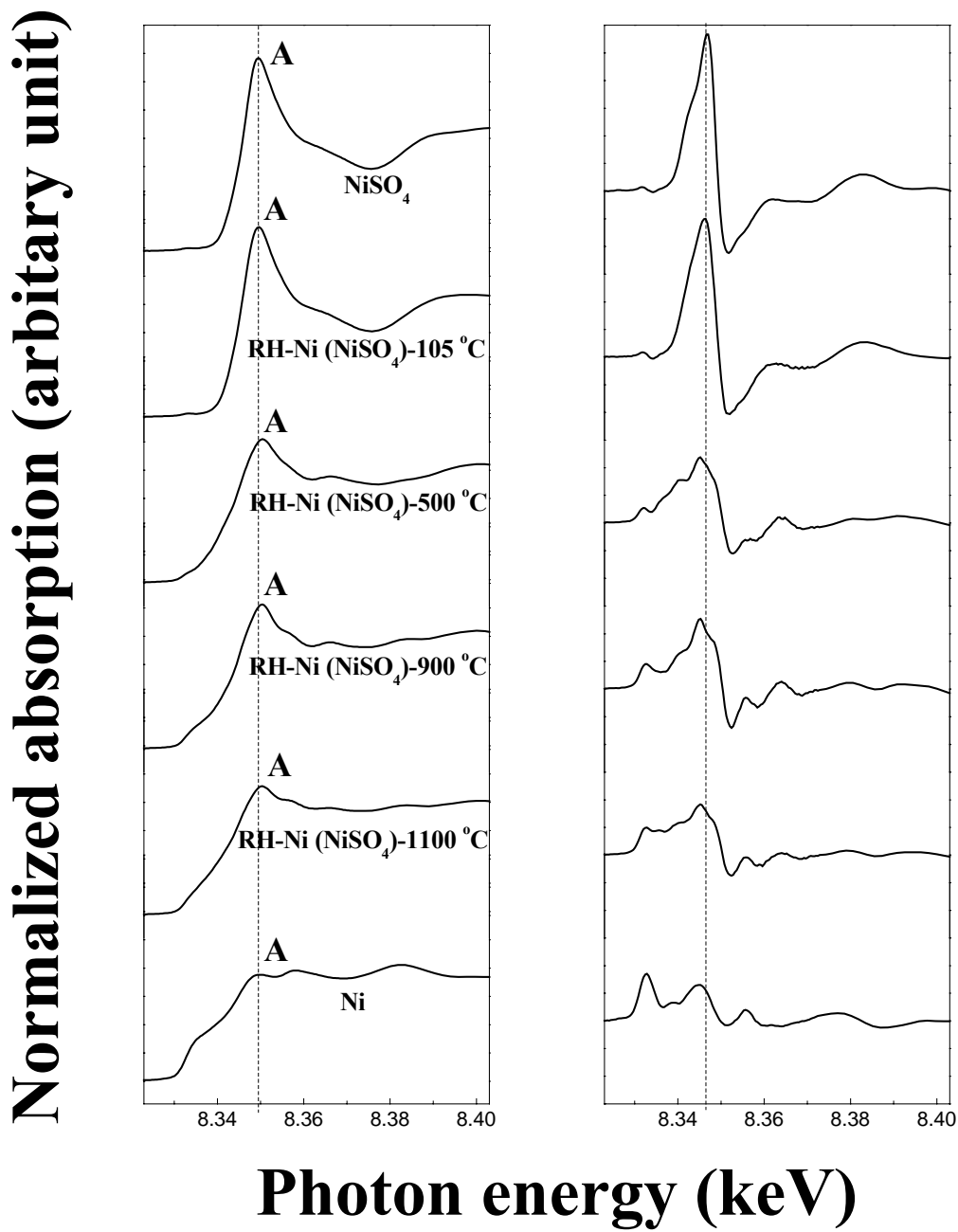


Fig. 4.19. XANES spectra and their first derivative spectra of NiSO_4 , Ni references and Ni (NiSO_4)-containing RH samples after heating at different temperatures.

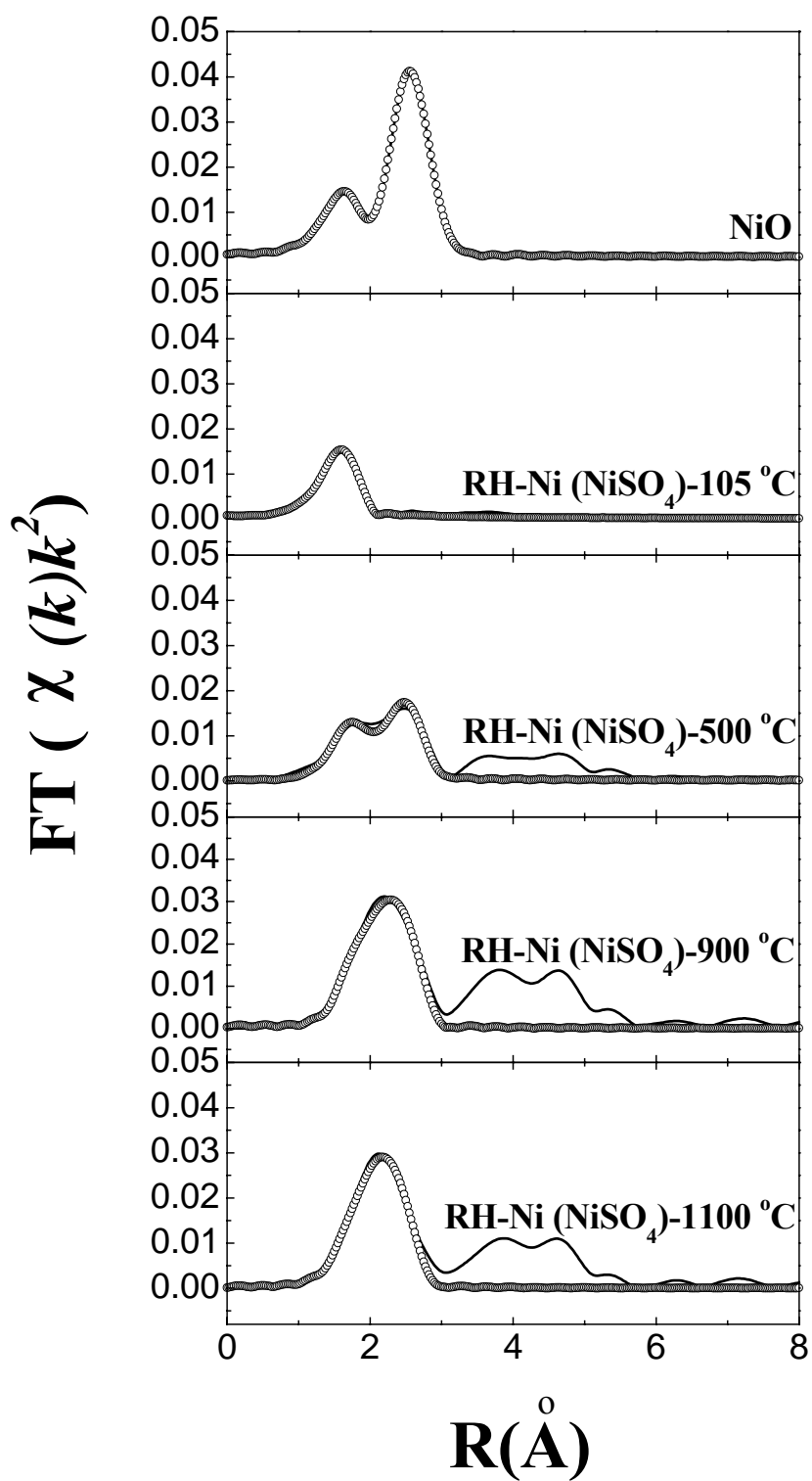


Fig. 4.20. Fourier transforms of EXAFS spectra of NiO reference and Ni (NiSO₄)-containing RH samples after heating at different temperatures.

Table 4.17. Structural parameters of NiO reference and Ni (NiSO₄)-containing RH samples after heating at different temperatures

Sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st} shell at R(Å)	σ ² (Å ²)	N _{2nd} shell at R(Å)	σ ² (Å ²)
NiO [*]	6.00 Ni-O at 2.08	0.0063	12.0 Ni-Ni at 2.94	0.0058
RH-Ni (NiSO ₄)-105°C [*]	5.55 Ni-O at 2.04	0.0063	—	—
RH-Ni (NiSO ₄)-500°C [*]	4.76 Ni-O at 2.09	0.0063	5.04 Ni-Ni at 2.87	0.0058
RH-Ni (NiSO ₄)-900°C [*]	6.09 Ni-O at 2.14	0.0063	8.71 Ni-Ni at 2.82	0.0058
RH-Ni (NiSO ₄)-1100°C [*]	4.19 Ni-O at 2.12	0.0063	7.75 Ni-Ni at 2.75	0.0058

^{*}: based on NiO crystallographic data.

4.3.2 實廠含鎳廢液之研究

吸附含鎳之實廠廢液後之 RH 與未吸附之 raw RH，均在 500、900、1100°C 熱處理 2 小時，並將其殘渣進行 BET、固體 pH 值、TCLP、SEM、XRD、FT-IR 與 XAS 之量測分析。

4.3.2.1 比表面積(BET)之分析

實廠含鎳廢液之 RH (RH-Ni (plating)) BET 值亦呈現與 raw RH 或含鎳之 RH (RH-Ni(NiSO₄))有相同之趨勢(詳見 Table 4.14 與 4.18)，其 BET 值隨著熱處理之溫度增加而增加，但 1100°C 則相反。顯示實廠含鎳廢液之稻殼也是在 900°C 時 BET 達最大值。RH-Ni (plating)之比表面積與 raw RH 相似，比含鎳 RH (RH-Ni (NiSO₄))之比表面積略為降低。含鎳殘渣 900 °C 比表面積為 293 m²/g，1100 °C 為 135 m²/g，可看出比表面積大幅降低，稻殼灰官能基(Si-OH)大幅減少，導致鎳與 Si-OH 鍵結減少，使得鎳溶出率增加。

4.3.2.2 固體 pH 值之測定

可看出實廠含鎳廢液之 RH (RH-Ni (plating))之固體 pH 值與 raw RH 趨勢略為降低(詳見 Table 4.19)，係因含鎳實廠廢液 pH 值呈中性，與 RH 混合後之固體 pH 值只有些微的降低。在高溫時之固體 pH 值相似，顯示高溫時已無有機質之存在，而又 RHA 中含有 K 與 -OH 官能基形成 KOH，使得 pH 值呈鹼性。

4.3.2.3 TCLP 溶出結果

RH 吸附實廠含鎳廢液(RH-Ni (plating))後，在不同熱處理溫度下樣品進行 TCLP 實驗。由 Fig. 4.21 可看出僅經 105°C 熱處理之樣品，鎳大量溶出(溶出率 62%)比含自行配製 Ni(II)溶液之樣品溶出率(89%)降低，推測可能實廠含鎳廢液含有降低鎳溶出之物質，或者因實廠之含鎳廢液 pH 值為中性，而導致 105°C 之溶出率較含自行配製 Ni(II)溶液之樣品低；而樣品在經過 500 及 900°C 熱處理後，其溶出率快速下降(7-2%)，顯示實廠之含鎳廢液熱處理後，比自行配製 Ni(II)

溶液更加有效將重金屬安定化，推測稻殼之某些官能基，可能有利於吸附鎳；並可能實廠含鎳廢液含有其他降低重金屬溶出之物質，而使得溶出率下降更為顯著；但在 1100°C 時，溶出率略為增加。

4.3.2.4 SEM 表面觀察結果

在不同熱處理溫度下，將含鎳樣品(RH-Ni (plating))做 SEM 表面觀察(詳見附錄 Fig. A-19)。由圖可看出 raw RH 與 RH-Ni (plating)或 RH-Ni (NiSO₄)經 500、900、1100 °C 熱處理下，其殘渣表面之形態皆相似。105 °C 時為片狀，500°C 樣品刻痕較深，因 RH 為多孔性結構，其纖維素結構會被破壞，直至高溫表面光滑有燒結現象。而文獻指出稻殼易吸附重金屬是由於稻殼不平坦的表面與稻殼表面含高含量之 silica。

4.3.2.5 XRD 之物種分析

Table 4.22 為 RH 吸附實廠含鎳廢液(RH-Ni (plating))殘渣之分析結果(XRD 圖譜詳見 Fig. 4.26)。其 XRD 圖譜與稻殼吸附自行配製 Ni(II)溶液(RH-Ni (NiSO₄))一樣，皆為非結晶性的 SiO₂ 結構，與文獻報導矽酸之 XRD 圖譜相同。RH-Ni (plating)在 1100°C 時，由 JCPDS 圖庫可查出 SiO₂ 屬於方矽石結構 (cristobalite, syn; 39-1425)，並有 Ni (bunsenite, syn; 4-835)物種產生。

4.3.2.6 FT-IR 官能基之鑑定

探討吸附含鎳之 RH 經不同熱處理溫度之官能基之變化。由附錄 Fig. A-20 看出在不同熱處理溫度下，RH 吸附實廠含鎳廢液樣品，其官能基之位置與 raw RH 相同。在 105°C 時，raw RH 與含鎳之 RH，官能基在 1000 cm⁻¹ 處、1600 cm⁻¹ 附近與 3200 cm⁻¹ 左右之特徵 peak，也與吸附自行配製 Ni(II)溶液之 RH 官能基皆相同 (詳見附錄 Fig. A-18)。在 500°C 熱處理後，800cm⁻¹ 附近產生 Si-H 之官能基，而 1600 cm⁻¹ 附近官能基只有 C=O 與 C-OH 存在；而 900 與 1100°C 時，官能基只有 Si-O-Si 與 Si-H 存在。顯示高溫下皆以無機官能基存在，稻殼在之官能基以矽為主。

4.3.2.7 XAS 之物種鑑定

經 500、900、1100 °C 熱處理後，RH 吸附實廠含鎳廢液(RH-Ni (plating))殘渣之 XANES 與一次微分圖譜(詳見 Fig. 4.23)。在 105°C 時，Ni K-edge 特徵 peak A 之 white line 之吸收能量與 RH-Ni (NiSO₄)相同，顯示以 NiSO₄ 物種為主(詳見 Fig. 4.23)；在 500—1100°C 時，其特徵 peak A 為 8350.4eV 也與 RH-Ni (NiSO₄) 一樣，顯示鎳之吸收能量有些微偏移，價數也些微改變。而 500—1100°C 時，RH-Ni (plating)之一次微分圖譜可看出與 Ni/SiO₂ 鍵結之化合物極為相似【Murthy, et al., 2004】(詳見附錄 Fig. A-19)，推測 RHA 表面含高含量之 silica，經熱處理後易與鎳形成鍵結。而熱處理後樣品的 white line (特徵 peak A)，強度隨著熱處理溫度愈高而愈低(1.67—1.19)，顯示在高溫下樣品逐漸被還原。

不同熱處理溫度下，含鎳之 RH (RH-Ni (plating))之傅立葉轉換(FT)圖譜(詳見 Fig. 4.24)。由 Table 4.21 得知吸附鎳之 RH (RH-Ni (plating))經 500、900、1100 °C 熱處理後，其樣品原子結構之配位數(N)與鍵長(R)。500—900 °C 熱處理後，第一層 Ni-O 之鍵長 2.03—2.15 Å 而配位數是 2.92—5.59；而第二層(Ni-Ni)鍵長為 2.74—2.89 Å，配位數為 6.36—9.96。經熱處理後之樣品，經 FT 轉換後樣品之 peak 第一、二層部分重疊，可能因環境基質複雜，第一層與第二層之 peak 分離不開，使得 Ni-O 與 Ni-Ni 配位數降低。

Table 4.18. BET surface area of raw RH and Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures

Temperature (°C)	BET (m ² /g)	
	raw RH	RH-Ni (plating)
105 °C	1.15	1.04
500 °C	97.9	175
900 °C	297	293
1100 °C	168	135

Table 4.19. Solid pH value of raw RH and Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures (mean ± SD, n=3)

Temperature (°C)	solid pH value ^a	
	raw RH	RH-Ni (plating)
105 °C	6.17±0.25	5.65±0.13
500 °C	9.99±0.06	8.49±0.15
900 °C	10.5±0.01	10.3±0.11
1100 °C	10.4±0.05	10.0±0.05

^a: 1g sample + 30ml de-ionized water

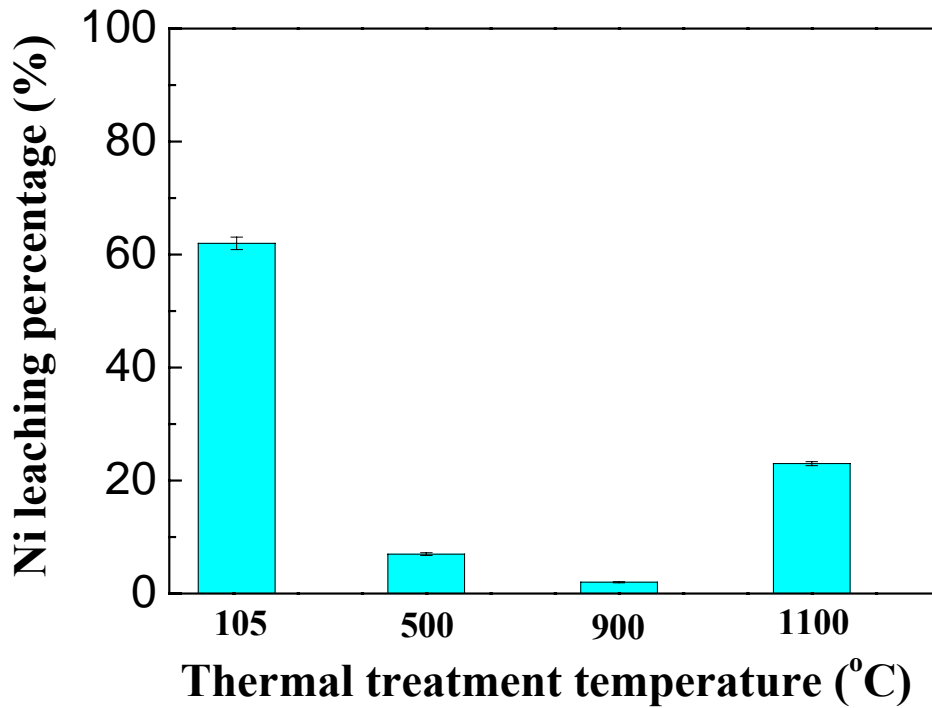


Fig. 4.21. Ni leaching percentage of Ni (plating)-containing RH samples after heating at 105 - 1100 °C.

Table 4.20. XRD-detectable species of Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures.

Temperature (°C)	XRD-detectable species	
	raw RH	RH-Ni (plating)
105 °C	—	—
500 °C	—	—
900 °C	—	—
1100 °C	SiO ₂	SiO ₂ 、 NiO

—: not detected; : SiO₂, cristobalite, syn; *: NiO, bunsenite, syn

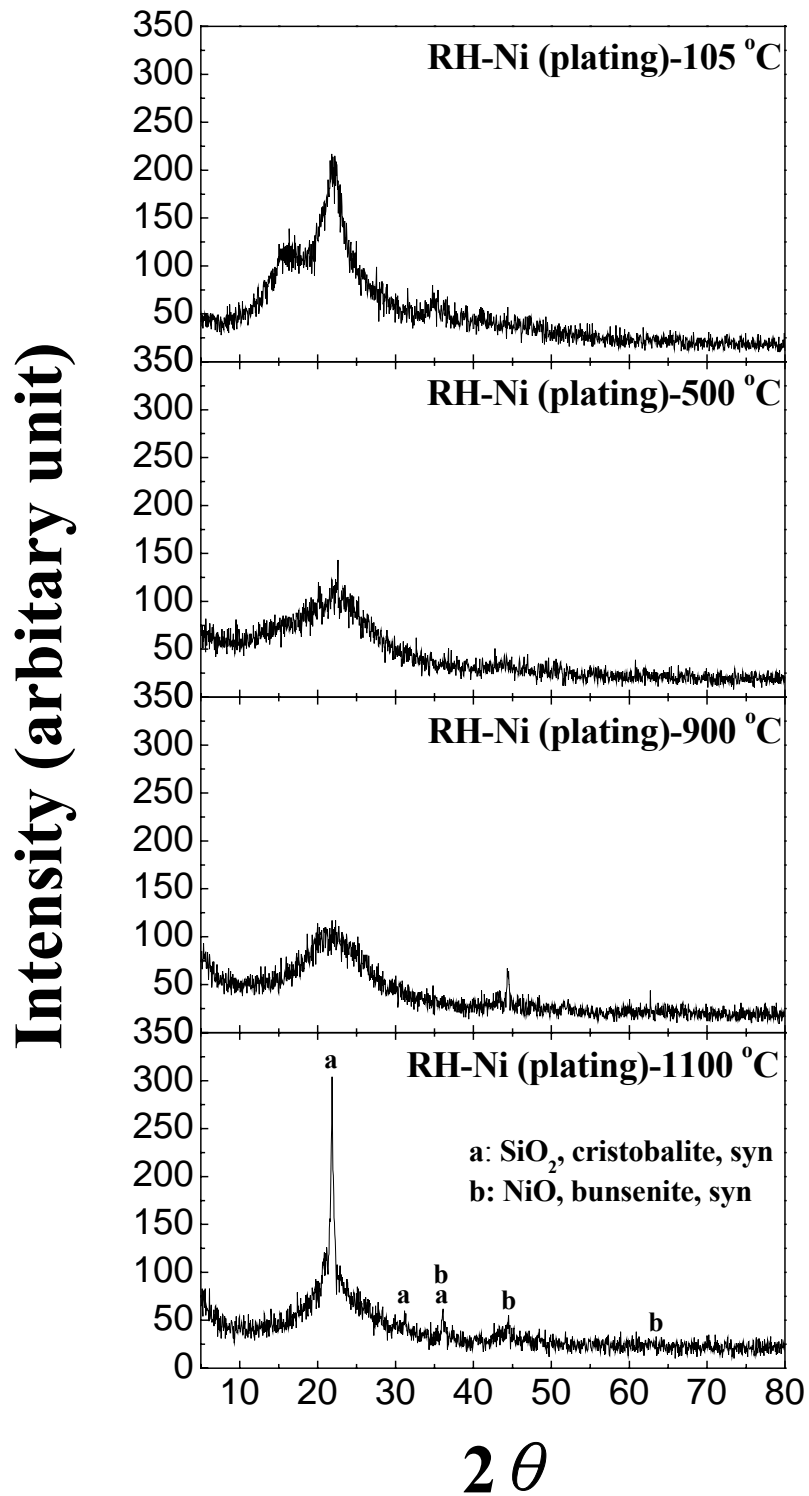


Fig. 4.22. XRD patterns of Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures.

Normalized absorption (arbitrary unit)

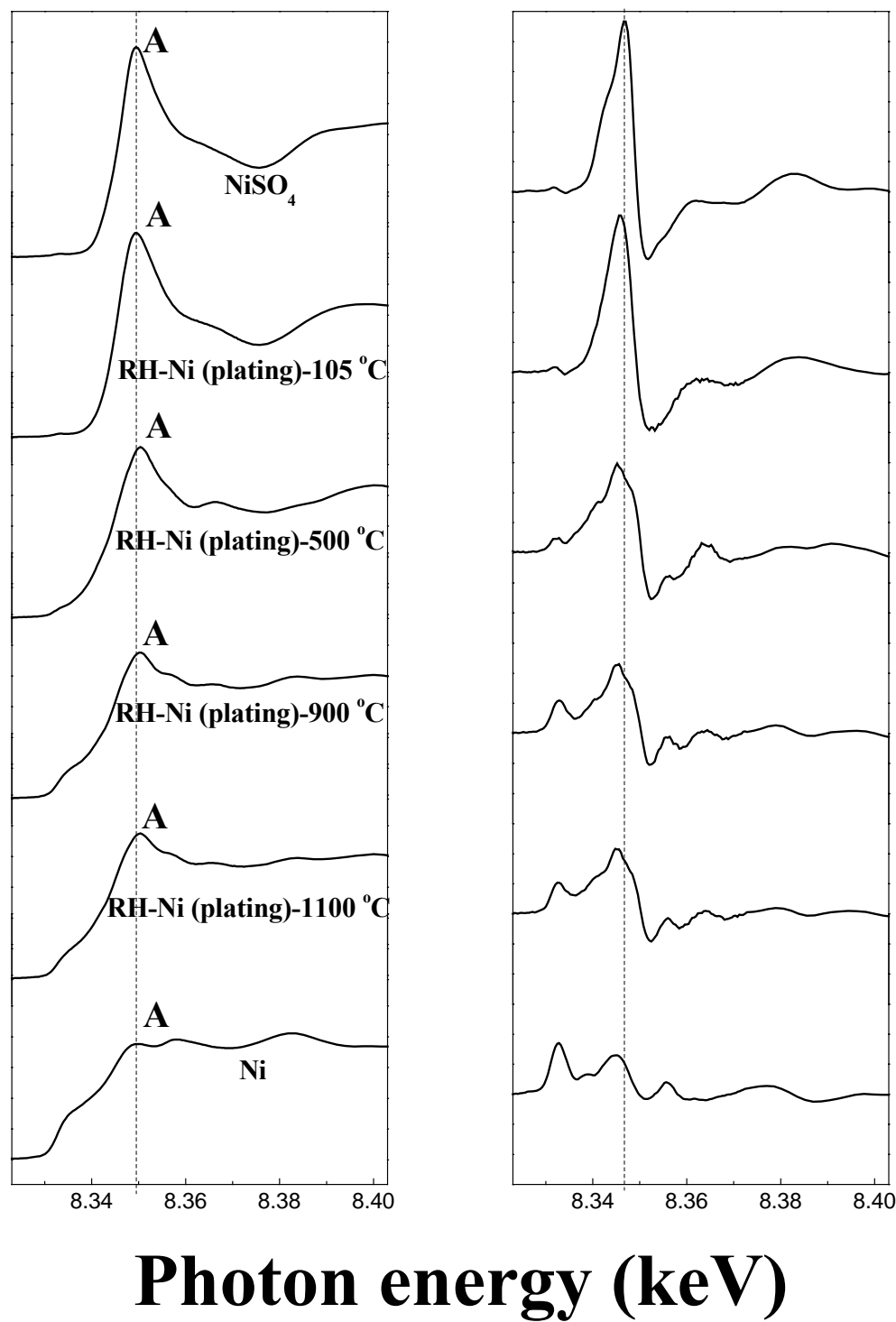


Fig. 4.23. XANES and their first derivative spectra of NiSO_4 , Ni references and Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures.

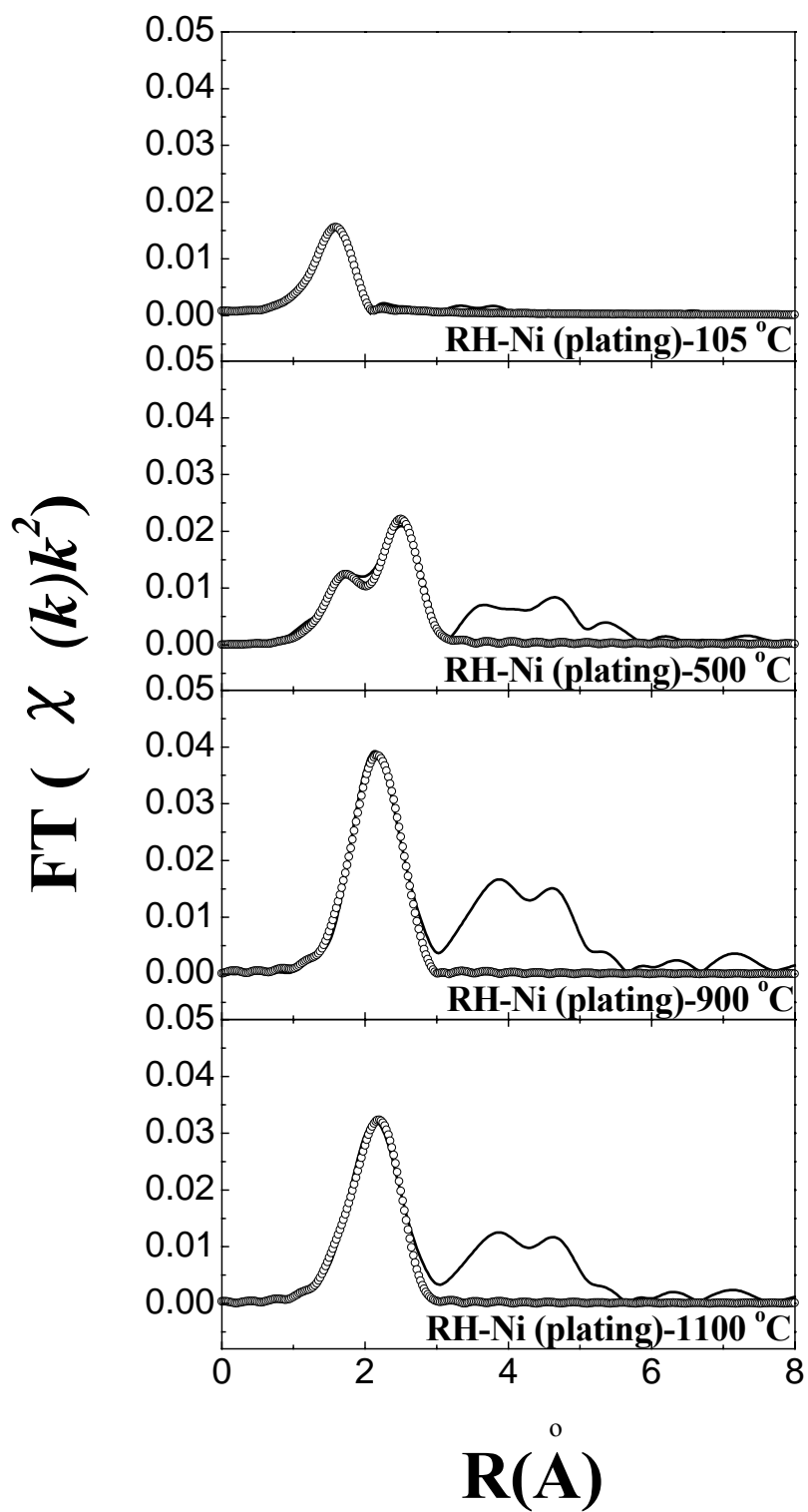


Fig. 4.24. Fourier transforms of EXAFS spectra of NiO reference and Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures.

Table 4.21. Structural parameters of NiO reference and Ni (plating)-containing RH samples after heating at different temperatures.

Sample	1 st shell		2 nd shell	
	N _{1st} shell at R(Å)	σ^2 (Å ²)	N _{2nd} shell at R(Å)	σ^2 (Å ²)
NiO*	6.00 Ni-O at 2.08	0.0063	12.0Ni-Ni at 2.94	0.0058
RH-Ni (plating)-105 °C*	5.59 Ni-O at 2.03	0.0063	—	—
RH- Ni (plating)-500 °C*	4.72 Ni-O at 2.09	0.0063	6.36Ni-Ni at 2.89	0.0058
RH- Ni (plating)-900 °C*	3.98 Ni-O at 2.15	0.0063	9.96Ni-Ni at 2.75	0.0058
RH- Ni (plating)-1100 °C*	2.92 Ni-O at 2.09	0.0063	8.57Ni-Ni at 2.74	0.0058

*: based on NiO crystallographic data.