

蟹殼的再生與重金屬汙水防治方法

國中組應用科學科第二名

台南市立安平國民中學

作者：吳彥儒

指導教師：鄧明聖

一、研究動機

在理化第三冊用「鹼沉澱」來處理金屬鹽廢水排放。基於「鹼沉澱」之諸多缺點，「我希望延續去年科展的研究，朝廢物用蟹殼及強調回收重複使用的環保方向。並對排放水作深度處理。」

二、研究目的

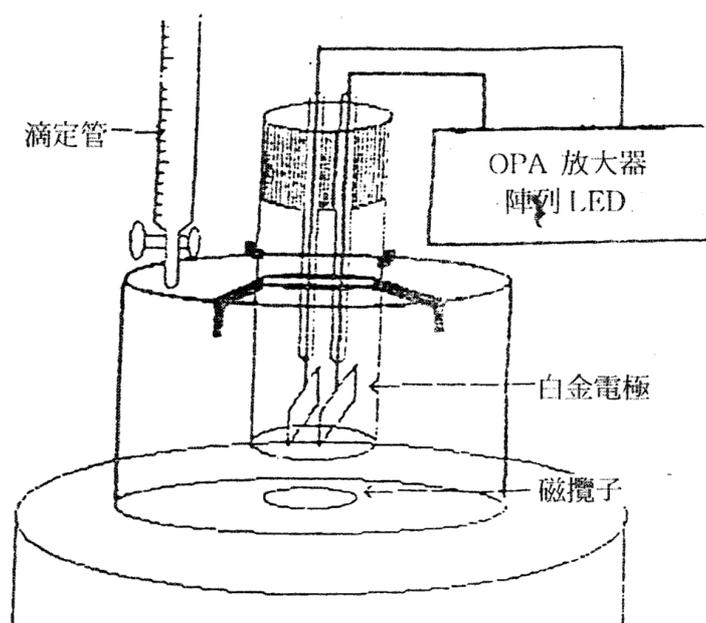
- (一)從蟹殼中提取聚葡萄胺糖，並計算產率。
- (二)在低濃度 ($10^{-3}N$) 下求取聚葡萄胺糖吸附效能，以利深度水處理定量用。
- (三)深度水處理後之葡萄胺糖之回收及再使用效能。
- (四)在各種濃度下求聚葡萄胺糖之吸附及解吸常數，以利初級水處理之定量。

三、研究設備器材

- (一) GPC-3030T 雙極電源供應器，磁攪拌器。
- (二)自製差動放大器及比較器線路，白金電極。
- (三)紅蟳殼， $HCl(aq)$ 、 $NaOH$ 、 KCl 、 $FeCl_3$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 。

四、研究過程

- (一)從蟹殼中製備聚葡萄胺糖：
 1. 磨粉， $HCl(aq)$ 浸泡去 $CaCO_3$ ，抽濾。



2. 濃 NaOH(aq) 共熱去乙醯基，並用碘液檢出。

3. 調整 PH 值 (PH=8 ~ 10)，烘乾、稱重。

(二) 聚葡萄糖之吸附效能探討

1. 自製電極之電極常數，由 0.01NKCl(aq) 求取。

2. 自製 OPA 電路，可差動檢測 1PPb ~ PPM 以上範圍。

3. 找出六種金屬離子之國家基準。

4. 在定速攪拌下求出，每一公克聚葡萄糖，在國家基準下之有效吸附莫耳數。

有效吸附莫耳數 = 分析電池溶液體積 × (滴入後濃度 - 檢出濃度)

(三) 聚葡萄糖之回收，及再使用之效率

1. 濃酸浸泡，抽濾，用 NaOH(aq) 調整回收 PH 值，並烘乾。

2. 廢液重進入鹼沉澱過程。

3. 調整 PH 值之 NaOH 洗滌液加入鹼沉澱過程增加 PH 值用。

4. 和過程(二)同樣程序再行對回收聚葡萄糖作吸收檢測。

(四) 吸附平衡常數之求取

1. 和過程(二)但紀錄陣列 LED 每一燈亮所需滴入體積。

2. 求出飽和吸附量 Γ_m 。

3.

$$\begin{aligned} \text{吸附量}(\Gamma) &= \frac{[\text{滴入莫耳數} - \text{測出莫耳數}] \times \text{分子量}}{\text{克聚葡萄糖}} \\ &= \frac{[0.1 \times V_{in} - C \times (0.175 + V_{in})] \times M}{1 \text{ 克}} \end{aligned}$$

以 $C/\Gamma - C$ 作圖(1)斜率 = $\frac{1}{\Gamma_m}$ (2)截距 = $\frac{1}{\Gamma_m K}$ 而求得平衡常數。

五、研究結果

(一) 蟹殼製備聚葡萄糖產率：21.77%

(二) 聚葡萄糖吸附效能：

1. 電極常數：2.297cm

2. 各種常見重金屬之國家水質基準 (台灣省工礦放流水標準)

金屬離子	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
基準值	10ppm	5ppm	3ppm	1ppm	*	*
檢出值	0.77ppm	2.13ppm	2.01ppm	0.91ppm	1.22ppm	0.77ppm

(1) OPA 檢出值，直接在線路中設定，標準比放流水嚴格，以便我們設計

的水處理中當監測器使用。

(2) Ca^{2+} , Mg^{2+} 硬度在很多國家皆未設限，但爲了避免生成碳酸鹽沉澱，阻塞管線仍以除去爲宜。

(3) 檢出結果：

操作條件：① $V_{in}=10V$ ② $R_2=1.12K$ ③ $R_3=R_4=5K$ ④ $A=100$

⑤ 鹽濃度 $0.1N$ ⑥ $\Delta LED=0.5V$

金屬鹽 (0.1N)	滴入體積 $V_{in}(ml)$	Λ 0.27 °C	滴入後濃度 $C_0(N)$	吸附後檢出 濃度 C	安全吸附 莫耳數	安全吸 附量 Γ' o
FeCl_3	0.50	290.0	2.85×10^{-4}	4.13×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.7×10^{-3}
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.93	183.8	5.29×10^{-4}	6.25×10^{-5}	4.1×10^{-5}	7.8×10^{-3}
CuCl_2	0.82	189.8	4.66×10^{-4}	6.32×10^{-5}	3.5×10^{-5}	4.8×10^{-3}
MgCl_2	0.22	188.8	1.26×10^{-4}	6.36×10^{-5}	0.5×10^{-5}	0.5×10^{-3}
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.77	217.7	1.00×10^{-3}	5.51×10^{-6}	8.8×10^{-5}	2.9×10^{-2}
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.27	197.0	1.54×10^{-4}	6.09×10^{-5}	0.8×10^{-5}	1.3×10^{-3}

(三) 聚葡萄胺糖在深度水處理之再使用效率

1. 操作條件同(二)

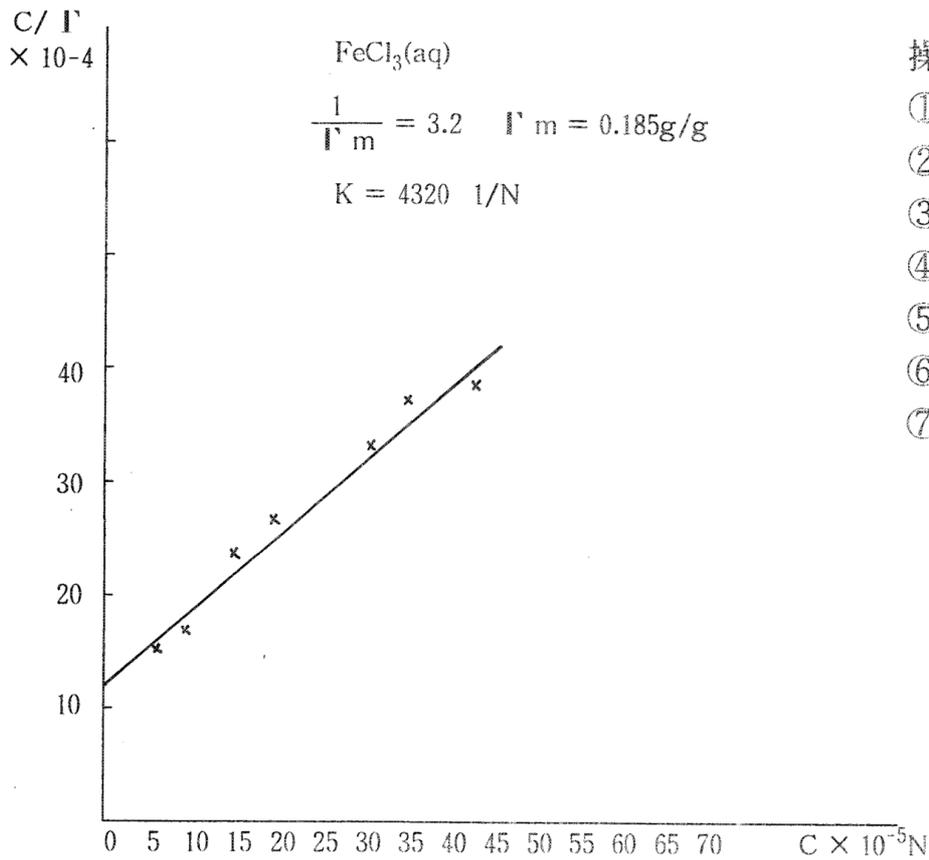
金屬鹽 (0.1N)	滴入體積 $V_{in}(ml)$	Λ 0.27 °C	滴入後濃度 $C_0(N)$	吸附後檢出 濃度 C	安全吸附 莫耳數	安全吸 附量 $4 \Gamma'$ o
FeCl_3	0.24	290.0	1.37×10^{-4}	4.13×10^{-5}	5.6×10^{-6}	9.1×10^{-4}
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.46	183.8	2.63×10^{-4}	6.52×10^{-5}	1.7×10^{-5}	3.3×10^{-3}
CuCl_2	0.30	189.8	1.71×10^{-4}	6.32×10^{-5}	9.4×10^{-6}	1.3×10^{-3}
MgCl_2	0.10	188.8	5.71×10^{-5}	6.36×10^{-5}		
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.14	217.7	8.00×10^{-5}	5.51×10^{-6}	6.5×10^{-6}	2.2×10^{-3}
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.14	197.0	8.00×10^{-5}	6.09×10^{-5}	1.7×10^{-6}	2.3×10^{-5}

2. 回收效率：

鹽	FeCl_3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	CuCl_2	MgCl_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
效率	35%	42%	27%	×	7.6%	×

(四) 飽和吸附量及吸附平衡常數之求取：

1. FeCl_3 吸附圖： Γ_m ：飽和吸附量 C：溶液濃度 Γ' ：吸附量
K：吸附數量

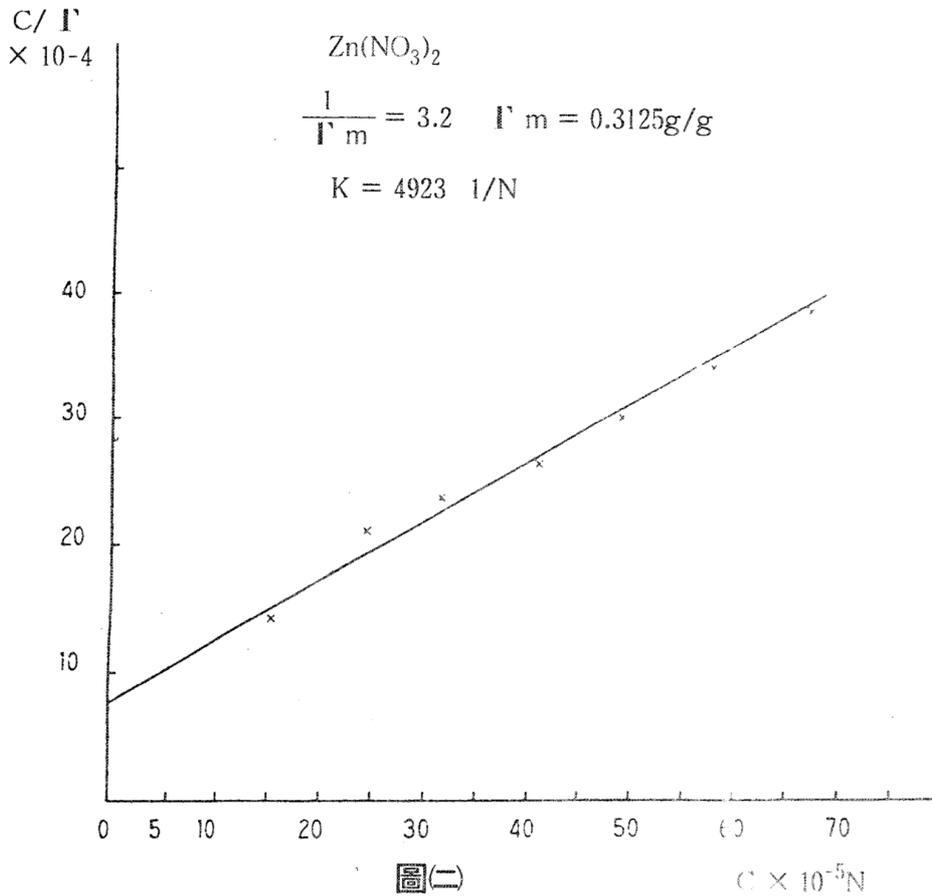


操作條件：

- ① $R_2 = 350 \Omega$
- ② $R_3 = R_4 = 5K \Omega$
- ③ $A/l = 2.298\text{cm}$
- ④ $V_{in} = 10V$
- ⑤ $A = 100$
- ⑥ $\Delta \text{LED} = 0.725V$
- ⑦ 滴入鹽濃度 $0.1N$

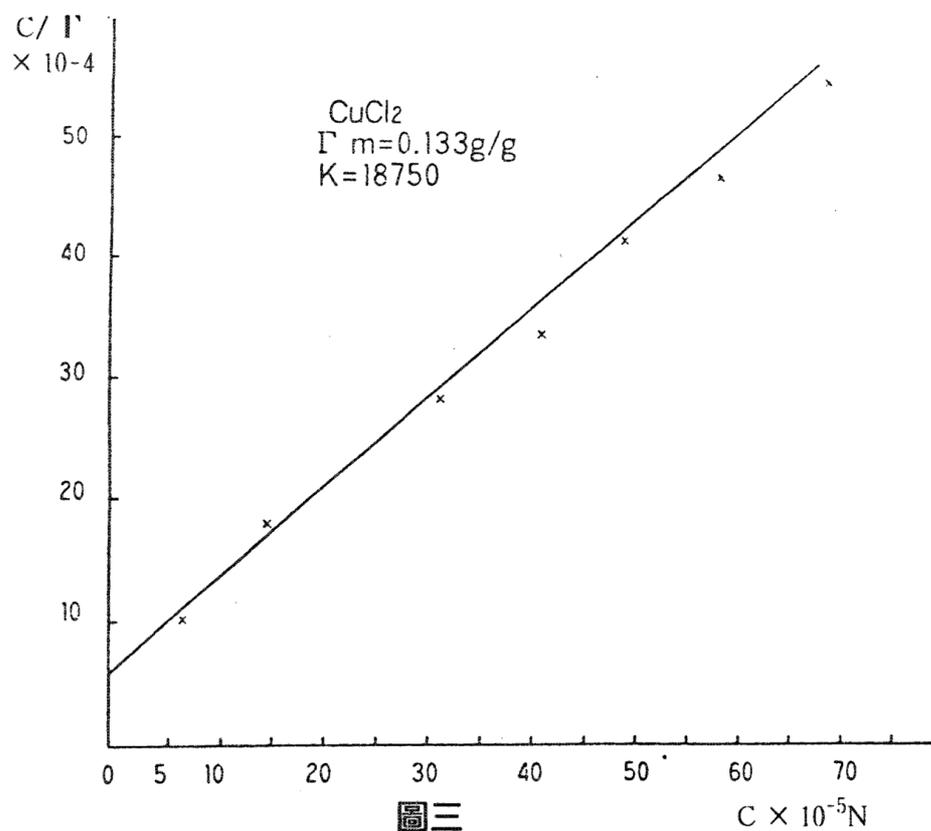
圖(一)

2. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 吸附圖：

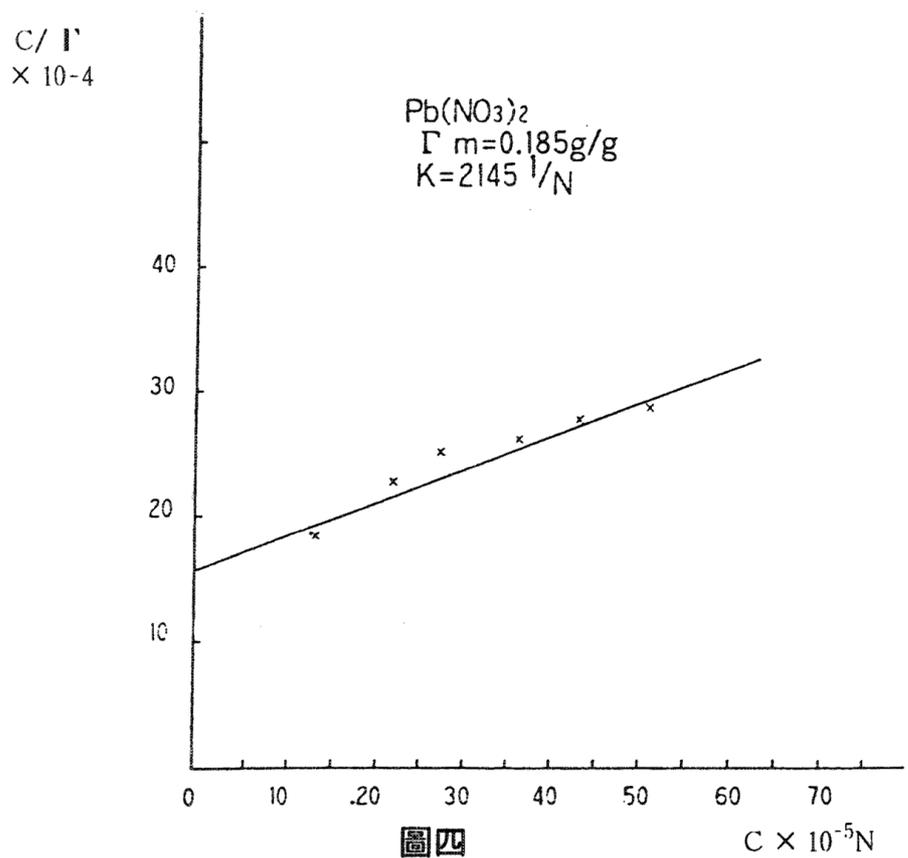


圖(二)

3. CuCl_2 吸附圖：



4. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 吸附圖：



5. 吸附量及吸附常數：

	Γ_0 (g/g)	Γ_m (g/g)	K
FeCl ₃	3.5×10^{-3}	0.185	4320
Zn(NO ₃) ₂	7.8×10^{-3}	0.313	4923
CuCl ₂	4.8×10^{-3}	0.133	18750
Pb(NO ₃) ₂	2.9×10^{-2}	0.185	2145
MgCl ₂	0.5×10^{-3}		
Ca(NO ₃) ₂	1.3×10^{-3}		

K：吸附常數 (1/N)

Γ_m ：飽和吸附量 (鹽克數/每支聚葡萄胺糖)

Γ_0 安全吸附量

6. 線路校正數據：

(1)線路設定後各 LED 代表 R1 電阻及比電導值 (理論值)

LED	1	2	3	4	5	6	7	8
R1($\frac{K}{\Omega}$)	345.9	341.7	337.6	333.5	329.3	325.2	321.1	317.0 ₃ ⁺
Ks	1.5×10^{-5}	3.0×10^{-5}	4.6×10^{-5}	6.2×10^{-5}	7.8×10^{-5}	9.5×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.3×10^{-5}

(2)利用 0.1NKCl 標準溶液校正各 LED 的比電導，以了解線路誤差。

① $K_{H_2O} = 1.1 \times 10^{-5}$

②使用滴管 66 滴 = 1ml

③ $\Lambda_{KCl} = 150$

④ $K_s = \text{實測比電導} - \text{蒸餾水比電導}$

$$= \frac{N \times \text{滴數} \times 150}{66 \times 175\text{ml} \times 1000} - 1.1 \times 10^{-5}$$

LED	滴數	次數					平均	Ks	理論 Ks	誤差
		1	2	3	4	5				
1	20	20	20	20	20	20.2	1.49×10^{-5}	1.5×10^{-5}	0.001	
2	32	31	31	32	31	31.4	2.98×10^{-5}	3.09×10^{-5}	0.0054	
3	45	43	44	44	43	43.8	4.59×10^{-5}	4.69×10^{-5}	0.002	
4	59	55	55	57	56	56.4	6.22×10^{-5}	6.29×10^{-5}	0.0034	
5	71	66	68	67	68	68.0	7.74×10^{-5}	7.89×10^{-5}	0.0077	
6	84	79	80	81	81	81.0	9.43×10^{-5}	9.59×10^{-5}	0.0076	
7	94	92	94	93	94	93.4	11.03×10^{-5}	11.0×10^{-5}	0.0025	
8	109	109	109	109	108.8	108.8	11.32×10^{-5}	11.3×10^{-5}	0.0021	

(3)各種鹽吸附後，各 LED 檢出濃度：

	1	2	3	4	5	6	7	8
FeCl ₃	5.2×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.6×10^{-4}	2.1×10^{-4}	2.7×10^{-4}	3.3×10^{-4}	3.8×10^{-4}	4.8×10^{-4}
Zn(NO ₃) ₂	8.2×10^{-5}	1.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	3.4×10^{-4}	4.2×10^{-4}	5.2×10^{-4}	6.0×10^{-4}	7.1×10^{-4}
CuCl ₂	7.9×10^{-5}	1.6×10^{-4}	2.4×10^{-4}	3.3×10^{-4}	4.1×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.8×10^{-4}	6.8×10^{-4}
MgCl ₂	7.9×10^{-5}	1.6×10^{-4}	2.4×10^{-4}	3.3×10^{-4}	4.1×10^{-4}	5.0×10^{-4}	5.8×10^{-4}	6.8×10^{-4}
CaCl ₂	7.6×10^{-5}	1.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}	3.1×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.8×10^{-4}	5.6×10^{-4}	6.6×10^{-4}
Pb(NO ₃) ₂	6.9×10^{-5}	1.4×10^{-4}	2.1×10^{-4}	2.8×10^{-4}	3.6×10^{-4}	4.4×10^{-4}	5.1×10^{-4}	6.0×10^{-4}

六、討論及應用

(一)在蟹殼中約含 25% 幾丁質，而這製程所得聚葡萄糖產率也和此接近 (21.77%)。

(二)若利用鹼石灰及 Na₂CO₃ 作初級處理，在 2PPm 濃度下 Pb 可在初級處理時 100% 被 CaCO₃ 共沉澱，而 Zn 為 96%，Cu 為 75% 故以六種金屬最難被共沉澱之 Cu，只需用一克聚葡萄糖，就可處理 15.6 公升之深度處理水，而達到放流甚至飲用水標準。

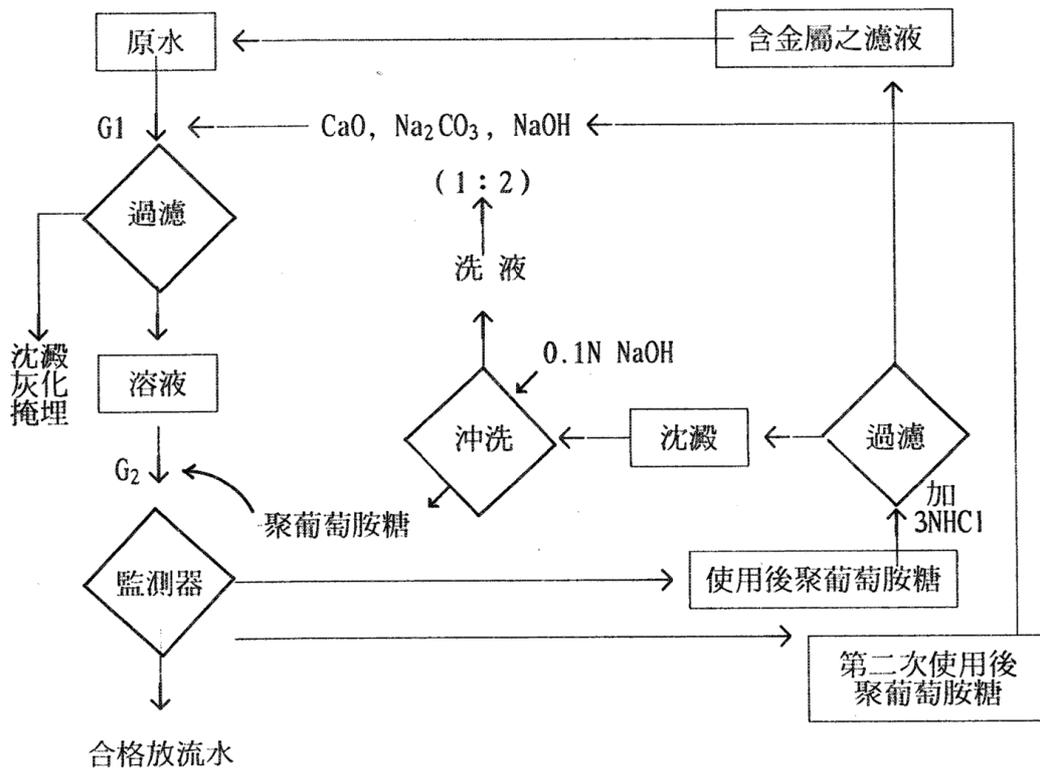
(三)深度處理後之聚葡萄糖之再使用效率

1. Fe、Zn、Cu 吸附後之聚葡萄糖，再使用率介於 1/4 ~ 1/2 間，故再使用時用量需投入 4 倍量。
2. 值得注意的是 Pb 吸附後之聚葡萄糖幾乎無法再使用 (7.6%)。
3. Pb 對無機及有機膠體之螯合力特強，不易分解在這裡得到印證。所幸 Pb 極易和 OH⁻ 及 CO₃²⁻ 生完全沉澱，故經初級處理後幾乎沒有鉛的殘留，故可避免無法使聚葡萄糖再使用之困擾。

(四)飽和吸附量及吸附常數：

1. 由於各個金屬之飽和吸附量介於 313 ~ 133mg，遠比安全吸附量大 100 倍，故在葡萄糖糖再使用後，可投入初水級處理，可大大減少 Na₂CO₃ 之用量，及鹼處理法 PH 控制困難之困擾，使系統更為符合經濟效益。
2. 由參考資料知，聚葡萄糖之吸附常數比 NH₃ 之錯合常數高，但比胺基酸 (甘氨酸等) 低。可知螯合位置可能有一 NH₂ 及一 OH 參與，但缺乏羧基故吸附強度中等，也因此可用強酸使一 NH₂ 變成一 NH 而使一部分螯合金屬脫離。

(五)重金屬廢水處理之建構。



1. G_1 為原水電導檢測點以決定投入 CaO 及 Na_2CO_3 之量，其分析操作如下：

(1) 以飽和 $\text{CaO}_{(\text{aq})}$ 置於監測器電池，調整 LED 恰 10 燈全亮（飽和 CaO 之 OH^- 濃度為 4.3×10^{-2} ）。

(2) 以原水滴入電池至 LED 變暗燈數最多記錄滴入體積。

(3) 計算：利用在電導滴定終點前所沉澱金屬鹽當量數和 OH^- 相等，而求出所需投入 $\text{CaO}(\text{aq})$ ，

$$\text{原水中需投入 CaO(aq) 體積} = \frac{\text{原水體積}}{\text{滴入達終點原水體積}} \times \text{電池中 CaO(aq) 體積}$$

(4) 投入 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 之質量：

因為在飽和 $\text{CaO}(\text{aq})$ 中 Ca^{2+} 之濃度約為 $4.3 \times 10^{-2}\text{N}$ ，而可和 OH^- 沉澱之金屬離子，其當量數也和 Ca^{2+} 相等，故投入 Na_2CO_3 之當量數應為 Ca^{2+} 之二倍。

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 之質量} = \text{投入 CaO(aq) 體積} \times 4.3 \times 10^{-2} \times \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 當量} \times 2$$

(5) 若由 K_{sp} （碳酸鹽）估算，六種金屬在此操作以 K_{sp} 最大之 M^{2+} 及 Ca^{2+} ，水中濃度各小於 3.2×10^{-3} 及 $6.2 \times 10^{-5}\text{M}$ 。而 Pb 為 $2.7 \times 10^{-7}\text{M}$ ，若再加上共沉澱效應，應有更小濃度。

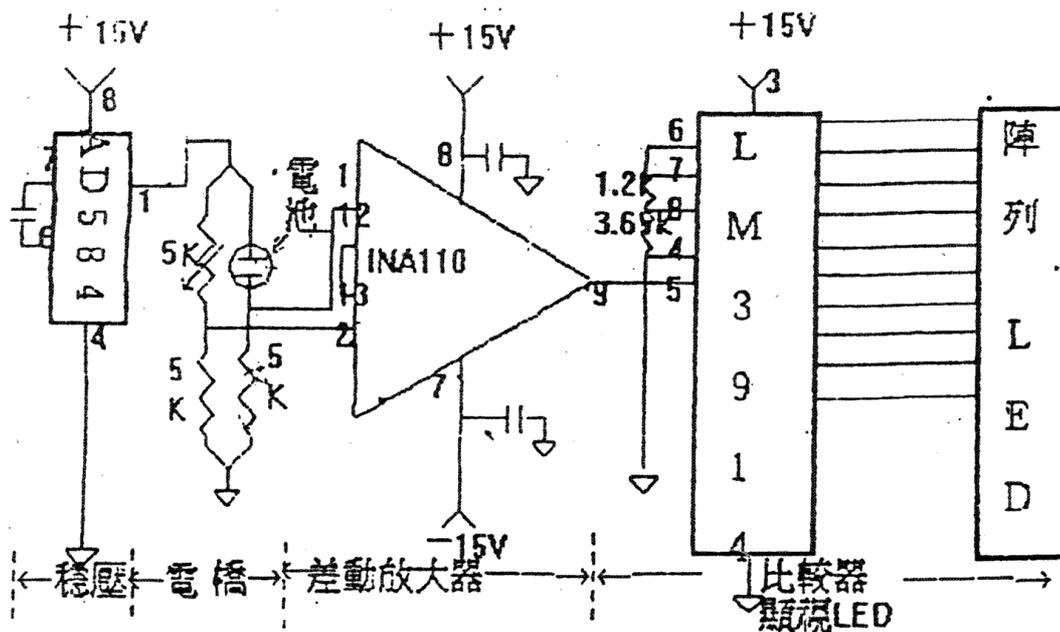
(6) 若回流 NaOH 使 PH 能再提高至 PH12 以上則沉澱將更完全。

2. G_2 為「鹼沉澱」後深度處理，加入聚葡萄糖之電導測量參考點，以決定線路中“ R_1 ”，電阻的大小，以建立平衡電橋。

七、結論

我們對這議題已投入三年的時間，下次希望在製程改進及氣體吸附方面加以探討，並希望把線路加以數位化使在感測器應用有更大發揮。

監測器線路圖



八、參考資料

1. 陳建初“水質分析” 九大圖書公司，1981
2. 陳正宗“生物化學指引” 南山堂出版社發行，1983
3. Robert F. Coughlin Robert S. Vilianucci
Introductory Operational Amplifiers and Linear Ics
Theory and Experimentation, 1993
4. 樊邱棠“環境工程化學” 科技圖書股份有限公司，1994

評語

1. 本研究以一位國中生之程度考量，在樣品之成份萃取，化學分析技巧均屬難能可貴。
2. 分析所需之電路係自行設計製作，很有創意。
3. 研究之主題也頗具環保實用之潛力。