

中華民國第42屆中小學科學展覽會

::: 作品說明書 :::

國中-化學科

科 別:化 學 科

組 別:國 中 組

作品名稱: 綠牡蠣事件—重金屬離子的減廢與回收

關 鍵 字:光衰減吸收儀、兩極分流電解槽、光能結晶法

編 號:030217

學校名稱：

臺中縣立豐東國民中學

作者姓名：

簡碩廷、傅崧軒、溫晨妤、洪宇倫

指導老師：

賴月琴、鄭光治



作品名稱:綠牡蠣事件—重金屬離子的減廢與回收

一、摘要：

將實驗室現有的器材及日常生活中可回收利用的材料，自製折射儀及光衰减吸收儀來「定量銅離子的濃度」。自製兩極分流電解槽讓「硫酸銅增濃再回收利用」。改進現有實驗內容，設計掌上型鋅銅電池及小型電解電鍍裝置，能「節省大量的藥品」及「接近零廢液污染」，符合『節約又環保』的目的。

二、研究動機

台灣西海岸的主要河川，大都飽受嚴重的污染。理化第三冊 13-6P81 頁中提及【二仁溪是非常有名及有色的河流，綠牡蠣事件曾經轟動一時，這都是沿岸廢五金業大量排放酸性廢水使重金屬析出的主要原因】。最近新聞又再報導：「台灣海域的牡蠣重金屬的量超過標準值很多！」環境中的水污染愈來愈嚴重了！綠牡蠣事件對愛吃海鮮的我從此對海鮮產生怕怕的心理，萬一我被毒死了怎麼辦？想到這裡，不禁令人感嘆！昔日清澈的溪流，何時才能回復原來的面貌？土地的富饒，何時才能讓農民再展歡顏？

老師曾教到：「天作孽猶可為，人作孽不可活！」我決定從我們自己做起，廢水絕不亂倒，尤其是含重金屬離子的廢水(理化課本 13-5、13-6、14-1 單元的實驗)，但要怎麼處理，才符合環保精神？希望在老師的指導下，我與同學能研究出最妥善的對策，加油！

三、研究目的

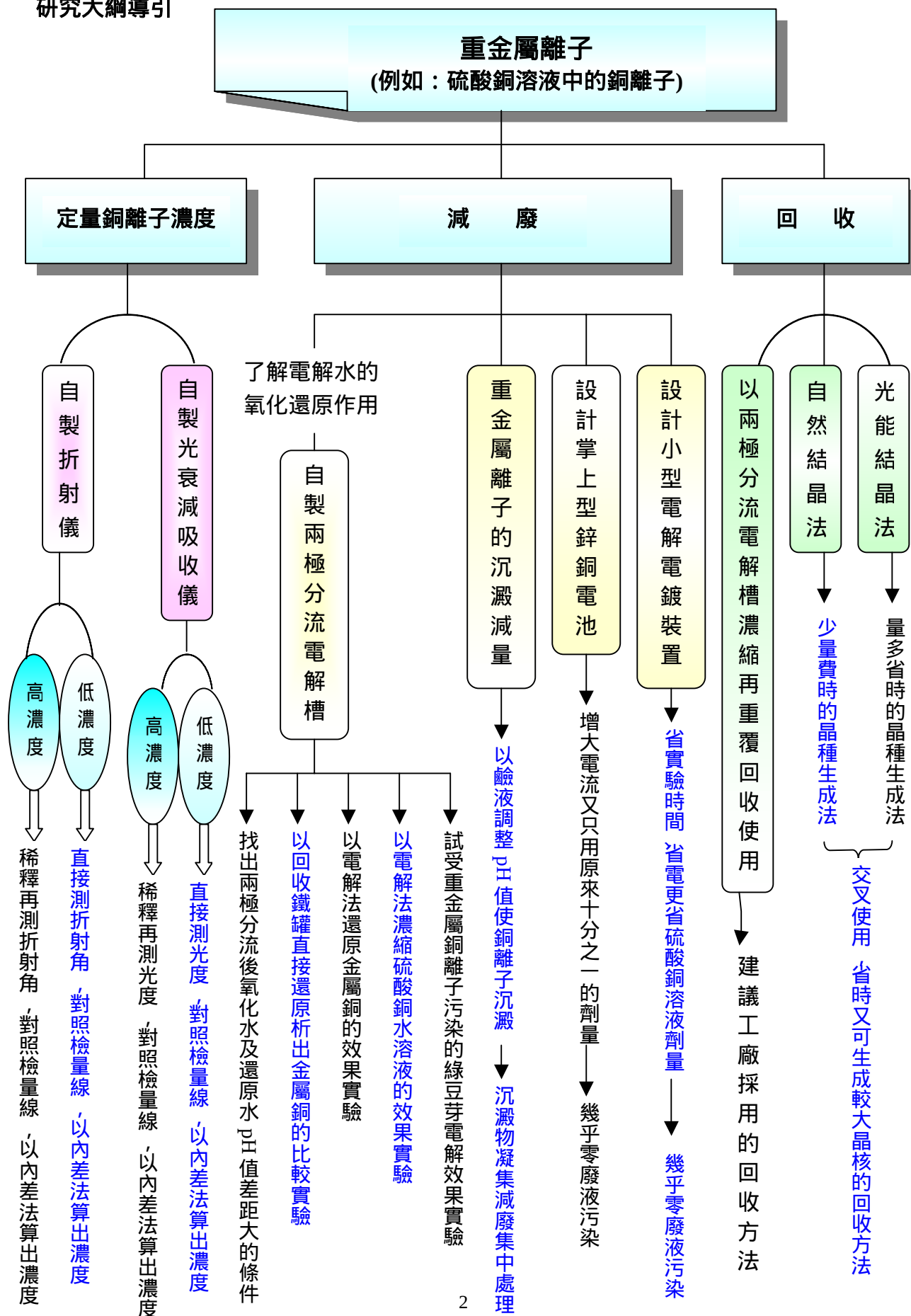
1. 利用光的折射及衰减性質自製簡易銅離子濃度測定儀
2. 了解電解水及其水溶液的氧化還原作用
3. 設計兩極分流電解槽進行電解的減廢研究
4. 微量硫酸銅水溶液的沉澱減廢研究
5. 硫酸銅的結晶回收研究
6. 設計掌上型鋅銅電池改進原有鋅銅電池實驗的減廢研究
7. 設計小型電解電鍍裝置改進原有電解、電鍍硫酸銅實驗的減廢研究

四、研究設備器材

自製溶液槽、自製折射儀、自製光吸收衰减儀、自製兩極分流電解槽、自製高度測量座、回收鐵罐、鋁罐、回收透明硬質透明的的塑膠容器、回收半圓形透明塑膠容器、光度計、pH 計、電源供應器、數位式電錶、毫安培計、燈座平台、天平、量角器、雷射筆、薄玻璃管、碼錶、刻度尺、鱷魚夾、量筒、燒杯、金屬剪、砂紙、玻璃棒、溫度計、錶玻璃、美工刀、塑膠鑷子、矽膠、電焊筆、硫酸銅、碳棒、玻璃紙、銅片、銅箔、氫氧化鈉、廚房紙巾、棉線、竹籤、硝酸鉀、鋅片、硫酸鋅
電腦 Microsoft Word 軟體及 Excel 軟體、電腦掃描器

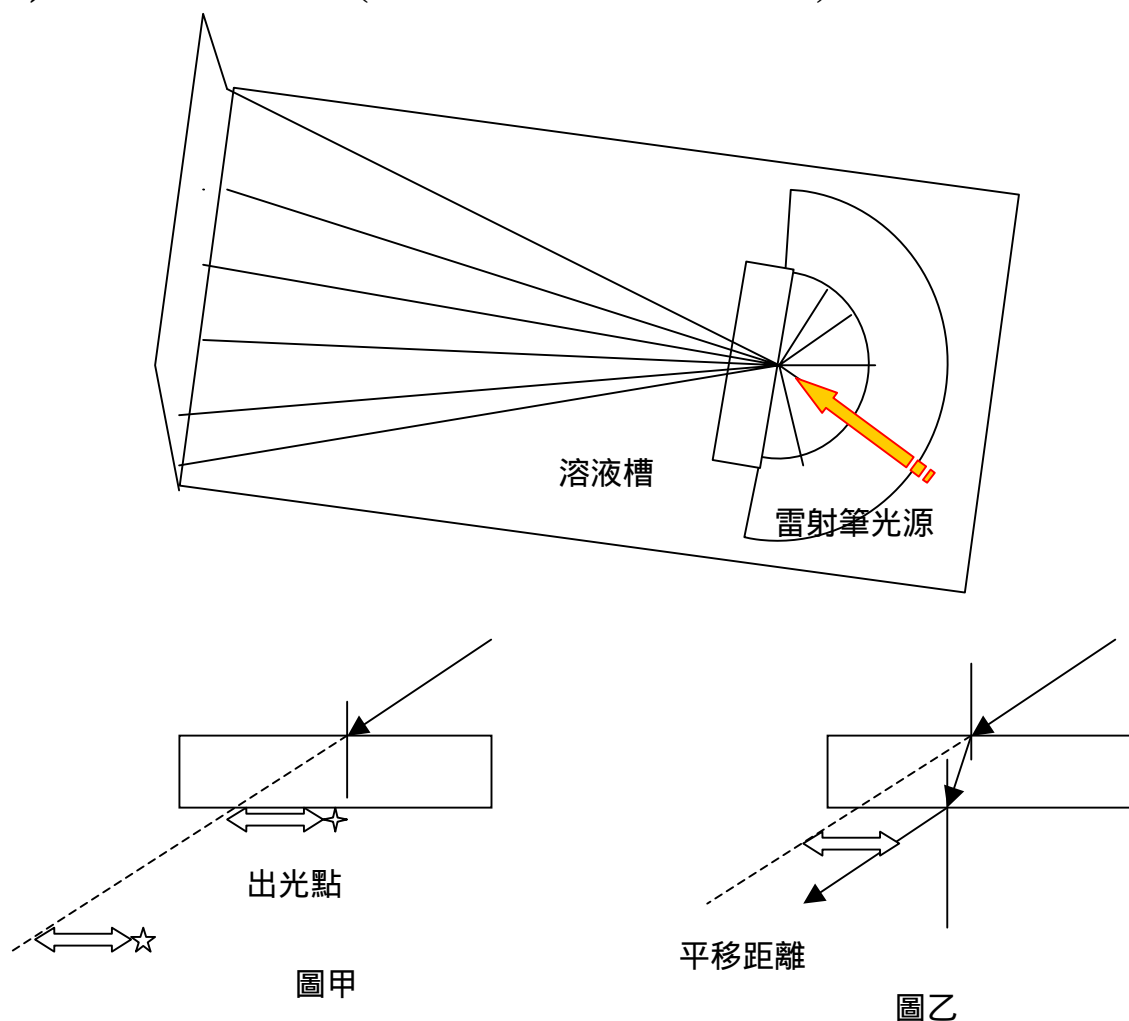
五、研究過程及方法

研究大綱導引



[研究一] 利用光的折射及衰減性質自製簡易銅離子濃度測定計

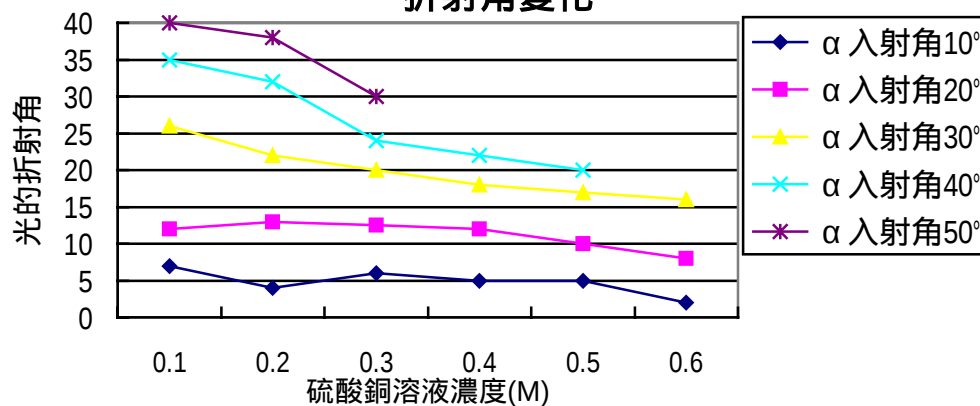
(一) 利用光的折射性質 (想法、實驗步驟及表格如附件一)



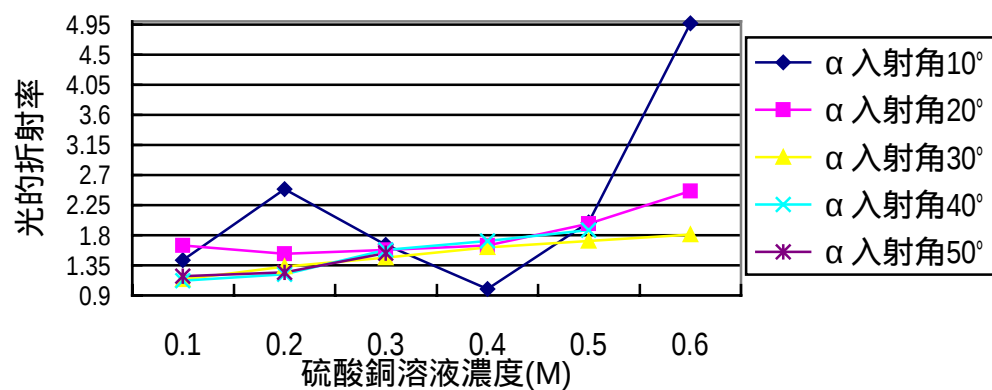
如圖甲所示，量出出光點，連接光進入溶液槽與出溶液槽的點，即為光在溶液槽中的行進路徑，如圖乙所示，測量此直線與法線的夾角，即為折射角

實驗一、硫酸銅溶液在不同濃度下的折射角變化

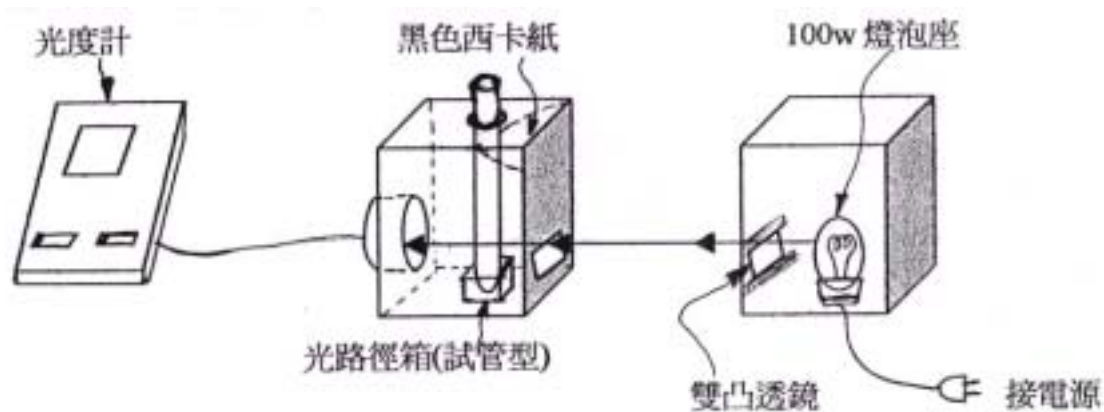
圖一、不同入射角下，2cm寬硫酸銅溶液槽的
折射角變化



圖二、不同入射角下，2cm寬硫酸銅溶液槽的
折射率變化

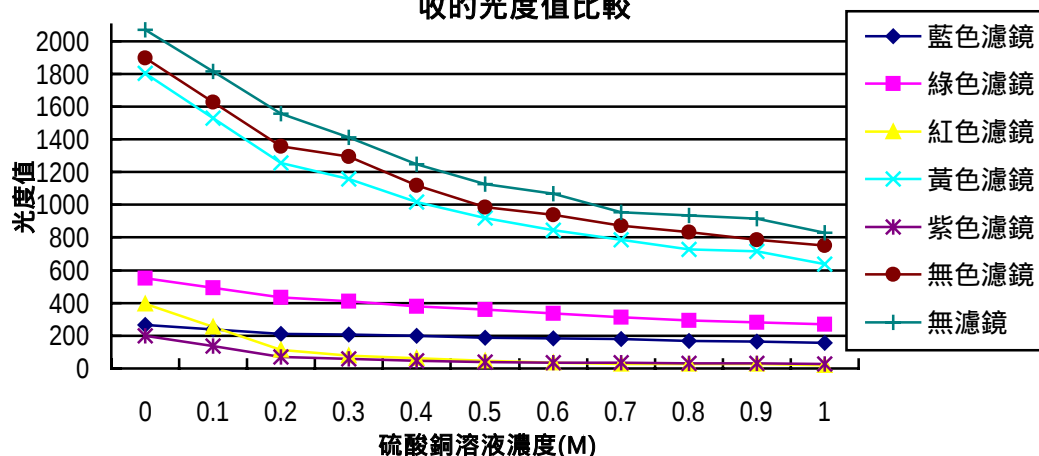


(二)利用光的吸收衰減性質 (想法、實驗步驟及表格如附件二)

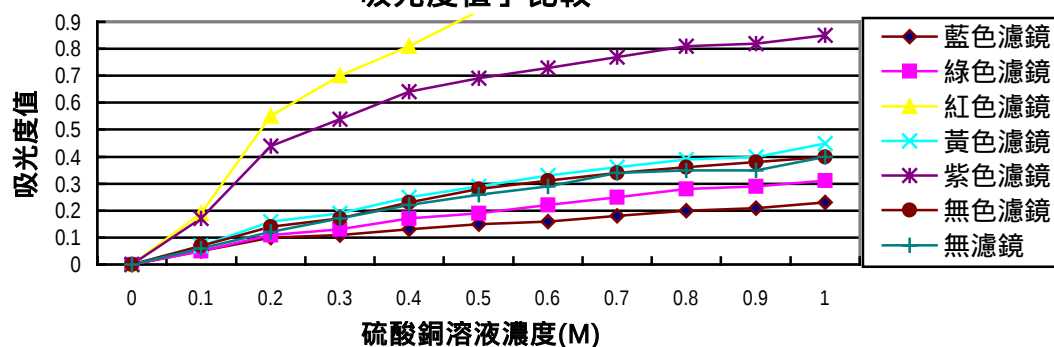


實驗二、不同濃度下的硫酸銅溶液衰減吸收的光度值變化

圖三、藍色硫酸銅溶液在不同濃度、不同顏色濾鏡下的衰減吸收的光度值比較



圖四、硫酸銅溶液在不同濃度、不同濾鏡下的「吸光度值」比較



[研究二] 了解電解水及其水溶液的氧化還原作用

理論探究：根據電離說的觀念「電解質供應直流電時，因外加電能使電解槽中正離子移向負極，而負離子移向正極」。

極少部分解離



(-) 極反應： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ 氫離子移向負極得到電子而還原，
或 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 若在這部分設一出水口，則所流出的鹼性水就叫還原水。

(+) 極反應： $4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ 氫氧根離子移向正極失去電子而氧化，
或 $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 若在這部分設一出水口，則所流出的酸性水就叫氧化水。

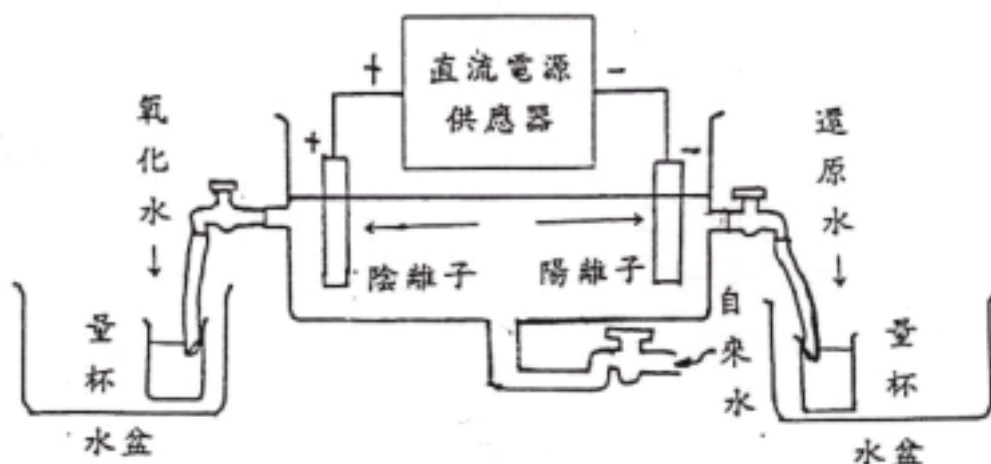


(-) 極反應： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (H^+ 還原電位比 Na^+ 高，優先得到電子而還原)

(+) 極反應： $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (Cl^- 氧化電位比 OH^- 高，優先失去電子而氧化)

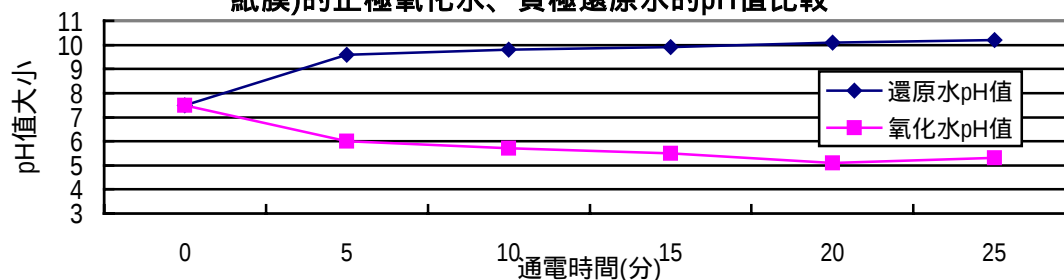
【研究三】設計兩極分流電解槽進行電解的減廢研究(實驗步驟及表格如附件三)

實驗三、兩極分流電解槽的設計圖



最後找出兩極分流後還原水與氧化水的 pH 值差距大的較合適條件為下圖所示。

圖五、兩極分流電解槽(正極碳棒、負極鐵片、間距10cm玻璃紙膜)的正極氧化水、負極還原水的pH值比較

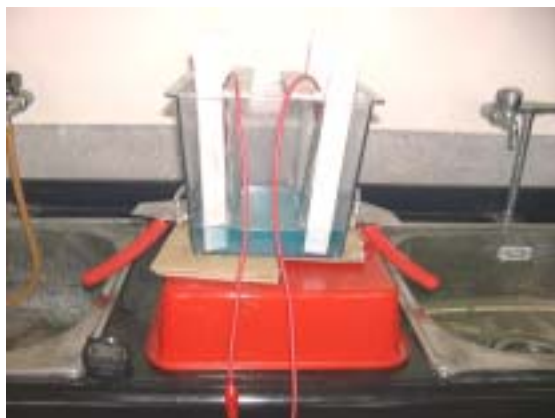


實驗四、以回收鐵罐直接還原析出金屬銅的實驗(實驗步驟及表格如附件四)

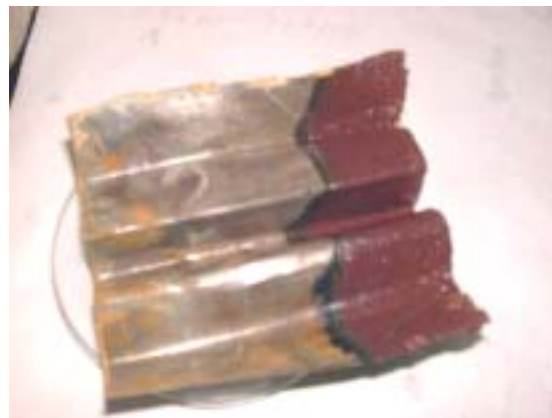


鐵的活性比銅大，可以進行放熱的取代反應。反應式為： $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu} + \text{熱}$ ，當反應由藍色溶液完全變成黃色時，表示銅離子已完全被鐵取代。反應後的總質量是餘鐵量和析出銅的質量和，且析出金屬顏色有咖啡色(看起來像鐵銹)，也有黑色(像析出的銅又變成氧化銅)，這樣回收的金屬銅的方式很不理想，在計量上也很複雜，最後我們還是考慮用電解的方式來試試看。

實驗五、以電解法還原析出金屬銅的實驗(實驗步驟及表格如附件五)

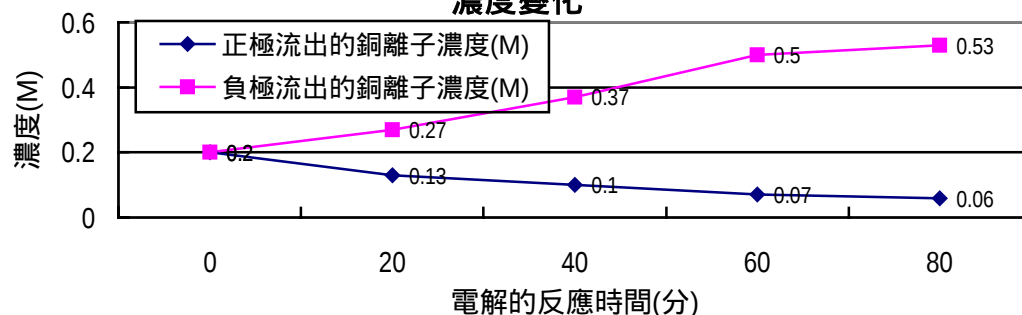


以兩極分流電解槽電解硫酸銅的裝置



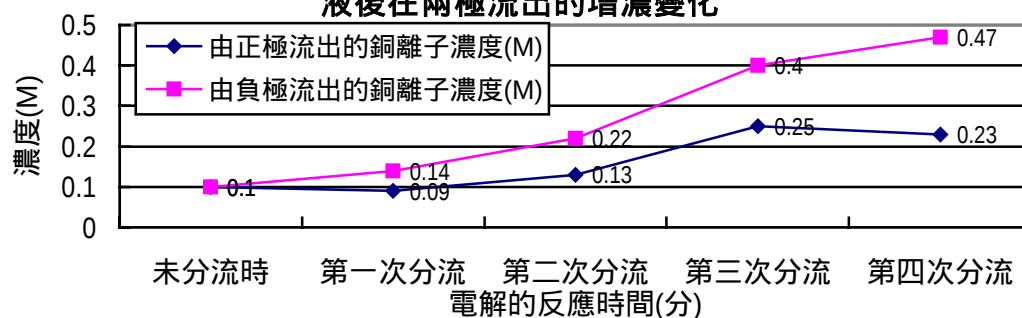
電解法還原析出金屬銅 0.6g

圖六、電解法還原析出金屬銅後硫酸銅廢液在兩極流出的濃度變化



實驗六、以電解法濃縮硫酸銅水溶液的效果實驗(實驗步驟及表格如附件六)

圖七、電解法濃縮硫酸銅水溶液後連續分流倒回負極水溶液後在兩極流出的增濃變化



實驗七、受重金屬銅離子污染的綠豆芽電解效果實驗(實驗步驟及表格如附件七)



水耕栽培綠豆芽五天後的情形



第六天清水槽生長正常，加銅離子槽的全倒下



左杯清水，右杯加銅離子水耕栽培的綠豆芽



被銅離子污染的綠豆芽莖及種子均呈藍綠色



以分流電解槽電解被銅離子污染的綠豆芽



電解約 1~2 分鐘就看到負極有藍色沉澱物聚集

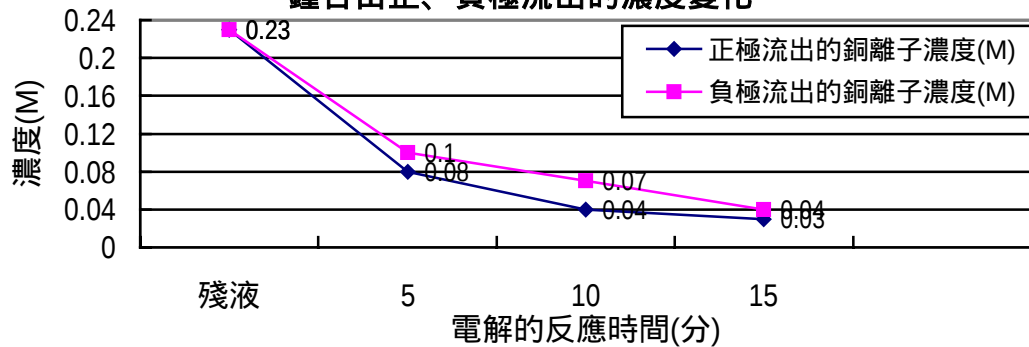


5 分鐘後由正極(左杯)及負極(右杯)流出的電解液



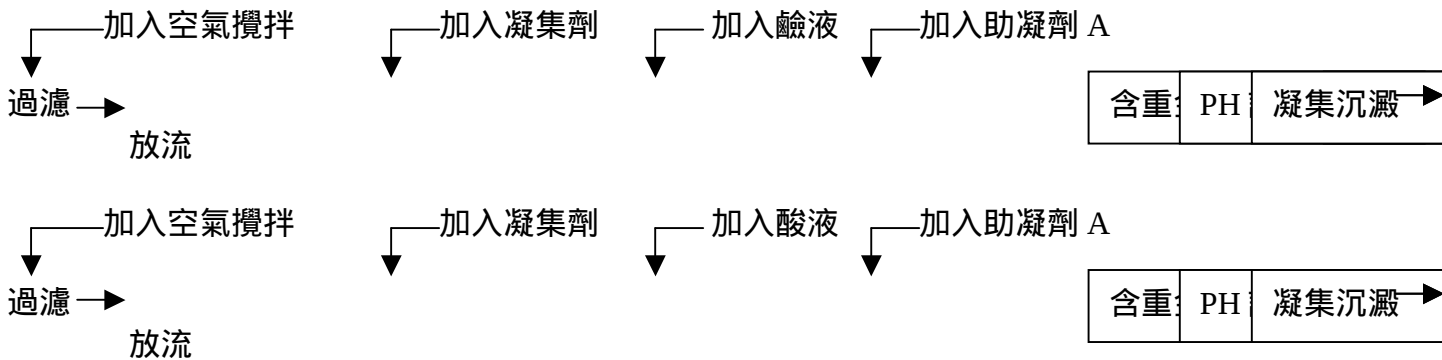
每 5 分鐘由正極(左杯)及負極(右杯)流出的電解液

圖八、電解受0.42M硫酸銅水溶液污染的綠豆芽，每五分鐘各由正、負極流出的濃度變化



[研究四]微量硫酸銅水溶液的沉澱研究

依據縣府發給學校的小型廢水處理裝置中的重金屬處理流程圖如下：



實驗八、微量硫酸銅水溶液的沉澱(實驗步驟及表格如附件八)



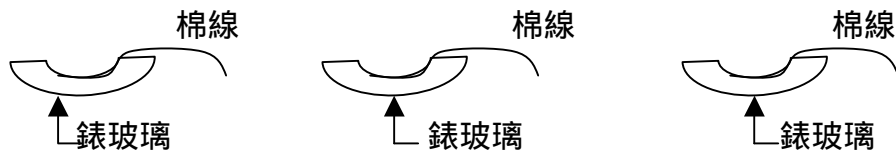
硫酸銅溶液加鹼易形成藍色沉澱



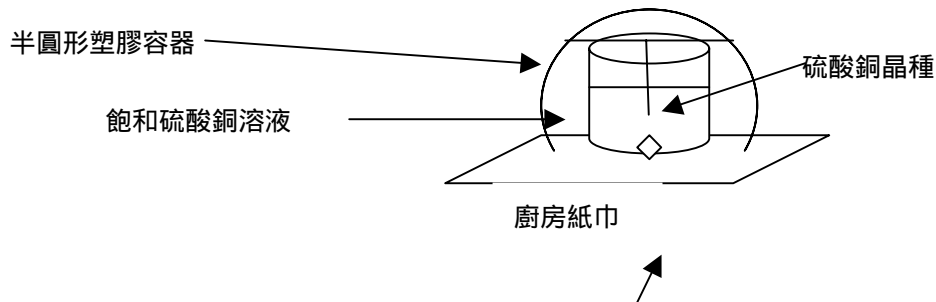
自製高度測量座測沉澱物的高度

研究五] 硫酸銅的結晶回收研究(實驗步驟及表格如附件九)

實驗九(一)硫酸銅的自然結晶的晶種生成法



(二)硫酸銅的光能結晶的晶種生成法



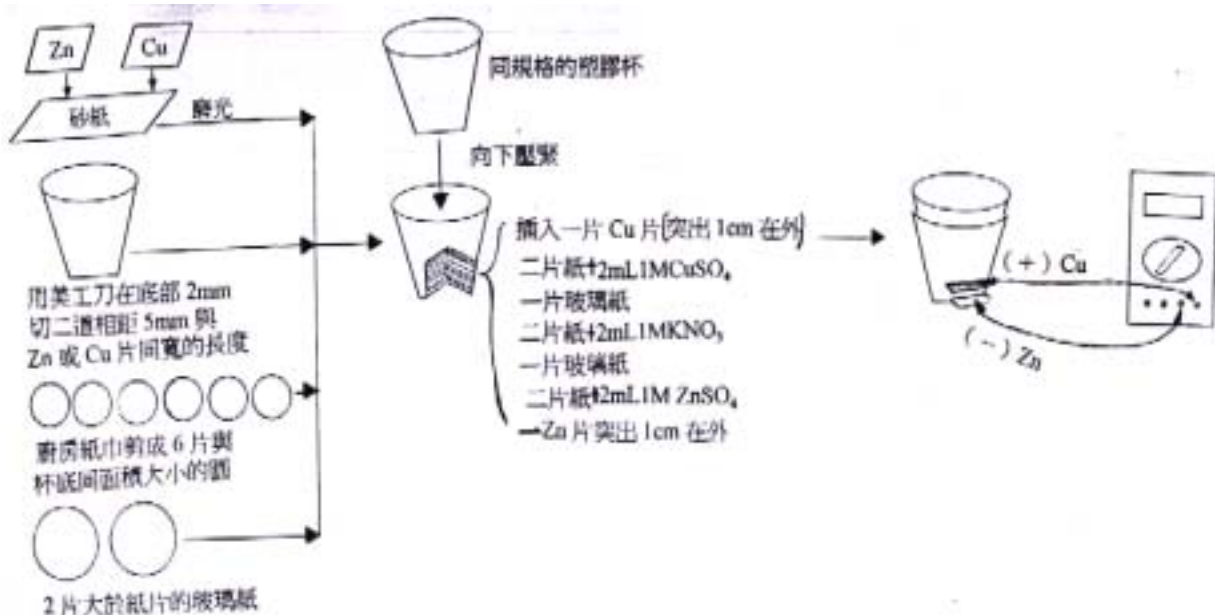
硫酸銅的光能結晶の晶種生成法



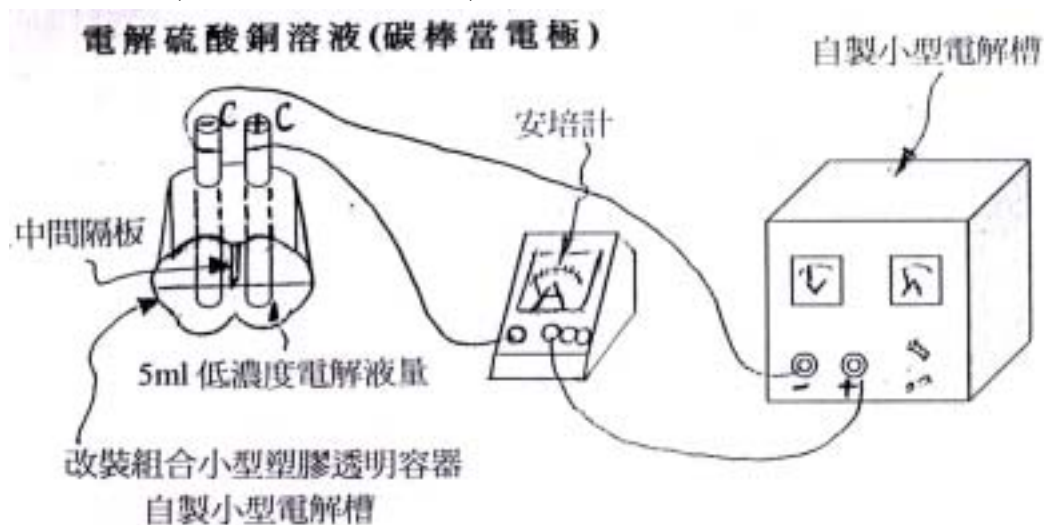
可形成按晶核方向生長變稍大的晶種

[研究六]設計掌上型鋅銅電池改進原有鋅銅電池實驗的減廢研究(實驗步驟及表格如附件十)

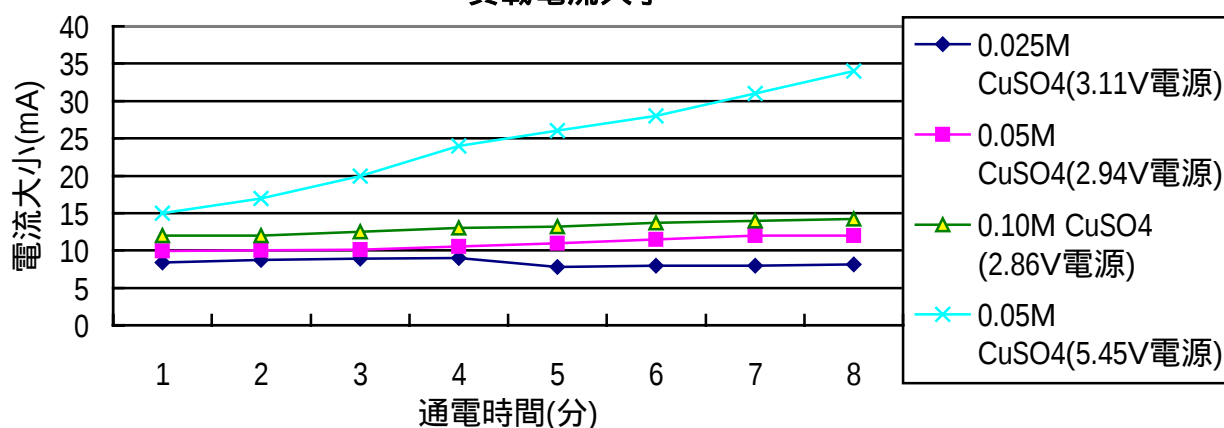
實驗十、掌上型鋅銅電池製作流程如下



[研究七]設計小型電解電鍍裝置改進原有電解、電鍍硫酸銅實驗的減廢研究
實驗十一、(實驗表格如附件十一)

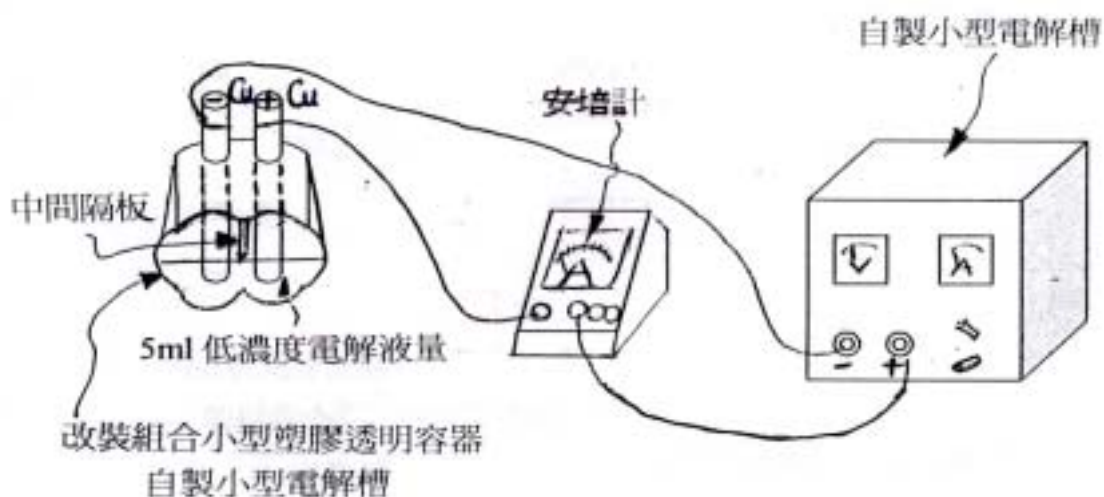


圖九、碳棒當電極在不同電壓下電解不同濃度硫酸銅溶液的
負載電流大小

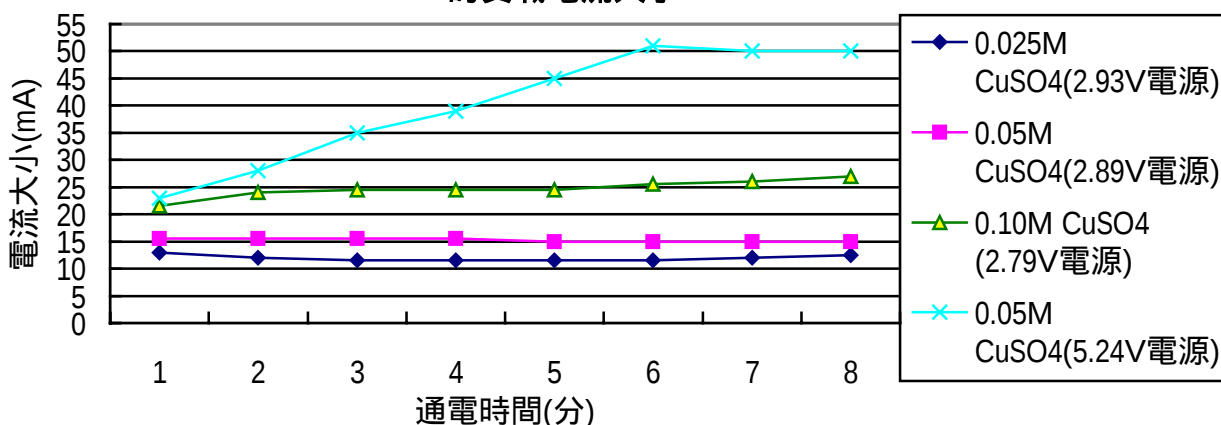


實驗十二、(實驗表格如附件十二)

【電鍍銅】(即電解硫酸銅溶液銅箔當電極)



圖十、電鍍銅以銅箔當正極，在不同電壓、不同濃度硫酸銅溶液下的負載電流大小



六、研究結果

- 實驗一：硫酸銅溶液在高濃度時透光性太差，所以我們取 0.1M~0.6M 來測量，其折射率在光的入射角為 10^0 、 20^0 時沒有清楚的線性關係，但是入射角在 $30^0 \sim 50^0$ 時，折射率隨濃度的增加而稍增。
- 用折射儀在 α 入射角為 30^0 時雖與濃度有線性關係，但須使用 A3 紙多張、點出折射光點、算出折射率，費時，不是很方便的定量濃度方法。
- 實驗二：不同顏色的濾光片為光源經藍色硫酸銅溶液衰減吸收後的光度計，無濾鏡的變化很明顯的與濃度呈反比的曲線。
- 硫酸銅溶液濃度愈高，光度值愈低，表示高濃度的光吸收情形愈明顯，即透光程度愈低，無濾鏡的光吸收大小變化也明顯與濃度呈正比的線性關係，所以硫酸銅濃度檢量線及未知硫酸銅濃度的定量都用此儀器來測量。
- 實驗三：電源供應器電壓調至 45V。正負極間加裝檔板或玻璃紙可避免迴流。氧化水及還原水酸鹼性 pH 值分得更明顯的正負極碳電極間距為 $10\text{cm} > 5\text{cm} > 15\text{cm}$ 。
水流速小且負極出水流速大於正極出水流速，pH 值差距較大。
正極仍為碳棒，調整負極為金屬片的結果，pH 值差距大小依序為銅 > 鐵 > 鋁。
最後正極為碳棒，負極則為鐵片（擋板改為間距 10cm 玻璃紙膜）的結果，還原水與氧化水 pH 值差距有明顯的拉大。
- 實驗四：鐵與硫酸銅反應的實驗結果和老師上第五章時例舉的鋅和硫酸銅進行放熱反應的情形相同，使用鋅時溶液變無色而使用鐵則反應變黃色，此時表示銅離子已被鋅或鐵完全取代。
- 實驗五：鐵片鍍上銅的情形還不錯，可惜有一些由鐵片底端析出而帶至槽底，更令人驚異的是居然與硫酸銅溶液接觸的玻璃紙半透膜底端也析出了銅。
- 將負極水龍頭流出的水溶液連續電解多次可將 0.1M 硫酸銅溶液減廢增濃，但正極水龍頭流出的溶液濃度卻不夠低，雖然如此，增濃的效果還是不錯的。

- 9.同樣將正極水龍頭流出的水溶液連續電解多次，可在負極流出稍濃的硫酸銅溶液，而在正極流出顏色更淺、濃度更低的硫酸銅溶液。
- 10.實驗七：兩極分流電解槽的設計效果還算不錯，但要將受污染的植物電解到完全沒有重金屬離子含量仍需花更多的時間才行，只是電解後的植物其中成份是否也隨電解損失了不少？所以我們不建議受重金屬離子污染的植物用此法處理，還是採用焚化法比較安全。這裡倒是建議受污染的農田不妨用此兩極分流電解槽的設計，引乾淨的水注入農田再分流電解，以逐漸恢復原有乾淨的農地吧！
- 11.實驗八：硫酸銅溶液在鹼性溶液時比在酸性溶液中更容易形成沉澱，除了沉澱物的量比較多以外，上層溶液的顏色也較接近無色，而酸性溶液的沉澱量除了較少外，上層溶液的顏色仍為藍藍的顏色。
- 12.太強的鹼性溶液上層溶液的顏色很快就變澄清透明的無色，但 pH 值 12 以上容易使沉澱顏色變成深咖啡色，且愈鹼顏色愈深。而 pH 值為 7 以下的酸性溶液時，即形成粉藍色的沉澱，量看起來很多，可是等沉澱下來時，高度還是沒有同濃度硫酸銅所形成的鹼性溶液多。
- 13.原來縣府發給學校的小型廢水處理裝置中的重金屬處理流程，不管含重金屬離子為酸性還是鹼性均須調整至弱至中鹼的 pH 值才能做最好的減廢處理。
- 14.實驗九：0.125M 以上的硫酸銅溶液較易形成晶核，其他的則形成棉絮狀、針狀或薄片狀。我們將所形成的晶核，以光能結晶的晶種生成法在大太陽下照約 10 小時，結果可形成按晶核方向生長變稍大的晶種。
- 15.實驗十：只用不到原來劑量的十分之一，就可以產生提高百倍以上的電流效果，而且裝置用回收的透明塑膠容器不怕像玻璃器材容易打破，也減少手部被污染的機會。
- 16.自製的鋅銅電池的紙巾使用後，可分類置於貼上各標籤的杯中，下次使用時再依上述流程用塑膠鑷子夾到容器中， ZnSO_4 的紙巾只要加 2ml 的水就好了，其他的就依放電情況自行調整加水或加原濃度的溶液。
- 17.實驗十一：課本上說電解硫酸銅溶液藍色會變淡，事實上也是如此，但我們已減量使用到 0.05M 5ml 的劑量來電解了，到八分鐘時仍有藍色，而我們將濃度減為只用 5ml 且 0.025 M 的劑量(原來課本劑量的 1/28)，終於到最後可看到硫酸銅溶液變無色。
- 18.實驗十二：電鍍愈到最後，負載電壓上升情形不完全一致，但還算穩定，電流則大部份有上升的趨勢。我們又做了負極碳棒和銅棒的對照組，證明的確銅棒就像鍍上銅膜的負極碳棒會比原來碳棒更具有吸引正離子(銅離子)的還原力，所以藍色銅離子較快還原而溶液終呈無色。

七、討論

- 1.研究一：用自製折射儀測硫酸銅溶液的折射情形，選擇在雷射光的入射角為 30° 時可找出折射率與濃度有線性關係，但挺麻煩，須使用 A3 紙多張、點出折射光點、算出折射率，花費時間太長，人為誤差的機會增加，所以需定量硫酸銅濃度的實驗，決定採用下一個儀器設計來定量。
- 2.用自製光吸收衰減儀測硫酸銅溶液的吸收光的情形，顯示濃度愈高，光度值愈低，這表示高濃度的光吸收情形愈明顯，即透光程度愈低，無濾鏡的光吸收度大小變化也很明顯的與濃度呈正比的線性關係，所以後面的硫酸銅濃度檢量線及未知硫酸銅濃度的定量都用此儀器來測量。
- 3.研究二：找出自製兩極分流電解槽電解裝置的最適條件為「兩極加檔流板或玻璃紙膜、正負兩電極間距 10cm、出水流速應小且負極出水流速大於正極出水流速較好、以回收鐵罐當負極材料比鋁要好」（還原水與氧化水的 pH 值差距大小依序為銅 > 鐵 > 鋁）。
- 4.研究三：鐵片與銅離子氧化還原反應，析出銅的回收方式很不理想，在計量上也很複雜，不建議採用這種減廢的回收方式。
- 5.以電解法還原銅的實驗結果(1)鐵片鍍上銅的情形還不錯，可惜有一些不在鐵片上析出。
(2)令人驚異的發現我們的實驗結果可能和彰化高中學生探討靜電電解的奇特現象【水合電子】相似，我們由鐵片導入的電子也會在溶液表面造成很強的電荷累積，所以與硫酸銅溶液接觸的玻璃紙半透膜也析出了銅且在鐵片下端也帶出了雲絮狀的銅析出。
- 6.以電解法濃縮硫酸銅溶液的實驗結果在負極可收集到較高濃度的銅離子，所以我們建議業者(例如電鍍廠或染整廠 等)可以來個連續兩極分流電解多次，把稀的重金屬離子變成濃的重金屬離子而可進行減廢回收再利用的目的，一則減少成本，另一不會污染河川水源及富饒的土地。
- 7.研究四：硫酸銅溶液在鹼性溶液時比在酸性溶液中更容易形成沉澱，且除了沉澱物的量較多外，上層溶液的顏色也較接近無色而酸性溶液仍為藍藍的顏色，由此顯示鹼性溶液較易去除重金屬離子，這結果與縣府發給學校的小型廢水處理裝置中的【重金屬處理流程】須調整至鹼性的處理相符。
- 8.研究五：以 0.125M 以上的硫酸銅溶液濃度較易形成晶核，其他的則形成棉絮狀、針狀或薄片狀。我們以自行設計的光能結晶的晶種生成法將 0.125M 以上的硫酸銅溶液所形成的晶核，在大太陽下照約 10 小時，結果可形成按晶核方向生長變稍大的晶種。

9.在研究六：我們選擇塑膠容器為透明易觀察及不易變形的材質設計出掌上型的鋅銅電池
課本 14-1 實驗和我們自製簡易的掌上型鋅銅電池比較

鋅銅電池	硫酸銅濃度、體積	硝酸鉀濃度、體積	硫酸鋅濃度、體積
課本 14-1 實驗	0.1M 200ml 即含 CuSO_4 0.02mol	1M、200ml 即含 KNO_3 0.2mol	0.1M、200ml 即含 ZnSO_4 0.02mol
自製簡易掌上型的鋅銅電池	1M 2ml 即含 CuSO_4 0.002mol	1M、2ml 即含 KNO_3 0.002mol	1M、2ml 即含 ZnSO_4 0.002mol
鋅銅電池	負載電壓	負載電流	廢液量
課本 14-1 實驗	約 1.1V，不穩會跳動	約 2.5 毫安培	與原來差不多
自製簡易掌上型的鋅銅電池	約 1.1V，不穩會跳動	約 300 毫安培	零廢液，紙巾可分類再重覆使用

我們實在沒有使用高廢液污染的必要及本錢，現只要用不到原來劑量的十分之一，就可以產生提高百倍以上的電流效果，而且裝置用回收的透明塑膠容器不怕像玻璃器材容易打破，也減少手部被污染的機會。

10.研究七：我們研究出【小量電解及電鍍硫酸銅的裝置，大大的減少廢液量的體積】。
課本 13-5 和 13-6 實驗和我們自製設計的電解槽裝置比較

對照單元	硫酸銅濃度、體積	直流電源供應器電壓	電流大小	通電時間
課本 13-5 電解硫酸銅實驗	0.05M 70ml 即含 CuSO_4 0.0035mol	6 V	調整電源使電流為 0.1A(即 100mA)	10 分
自製硫酸銅減廢電解裝置	0.025M 5ml 即含 CuSO_4 0.000125mol	2.5 V	電流為 10mA 以下就夠了	2 分鐘就可鍍上一層很漂亮的銅
對照單元	硫酸銅濃度、體積	直流電源供應器電壓	電流大小及通電時間	
課本 13-6 電鍍硫酸銅實驗	0.5M 200ml 即含 CuSO_4 0.1mol	3 V	都沒訂，應該是太高了，因為鍍物表面變成黑色的氧化銅	
自製鍍銅減廢電解裝置	0.05M 5ml 即含 CuSO_4 0.00025mol	2.5 V	電流為 12mA 就夠了，2 分鐘就可鍍上一層很漂亮的銅	

13-5 的實驗只要用 5ml 且 0.025 M 的劑量(原來課本劑量的 1/28)就夠了，而 13-6 則更誇張，我們設計只須用原來課本劑量的 1/400 就可以將實驗很快的做出結果。且到最後可看到硫酸銅溶液變無色，溶液為酸性的，故可繼續像電解水一樣，在兩極處看到產生氣泡，所以建議可將 13-5 甲．電解水和 13-5 乙．電解硫酸銅的實驗一起設計成同一單元，且實驗時間在 10 分鐘左右就可完成觀察及記錄了。我們不敢想像，如果實驗不再改進，全年級、全縣因做這些實驗造成的藥品浪費、廢水量，那如有學校不把廢水處理完就排放，所有受重金屬離子污染的水源和土壤的罪名，豈能由所謂的製造業者完全承擔？所以我們建議理化課本內 13-5、13-6、14-1 內的重金屬離子實驗的劑量應大大的降低，並且可以考慮使用我們的實驗設計、參考我們所實驗的劑量及實驗時間。

八、結論

重金屬離子減廢沉澱處理真是我們唯一的選擇？我們應該可以找出斧底抽薪能治本的方法才是！希望課程實驗設計者可以重視我們研究六、研究七的實驗設計結果。在九年一貫自然與生活科技領域結合的時代，如研究六、研究七的實驗裝置當然可以 DIY，大家還可以加料，設計成不同造型，這樣豈不美哉？也希望像我們一樣注重環保的有志之士，可以做出比我們更好的實驗設計，大家一起加油！

九、參考資料

1. 報紙及網站新聞重金屬離子水污染的報導
2. 國中理化第三冊第十三章、第十四章
3. 本校第三十七屆及四十一屆科展作品
4. 第四十屆中小學全國科展優勝作品
5. 高中化學第二冊第八章 8-3、8-4 節電化電池
6. 張桐生譯電池組與能源系統 國立編譯館 徐氏基金會
7. 縣府發給學校的小型廢水處理裝置使用說明書
8. 90 年 3 月 10 日「水合電子實驗 學生挑戰教科書」剪報