

110 學年度國立成功大學/臺南一中科學班甄選 實驗實作

化學科

請不要翻到次頁!

讀完本頁的說明，聽從監試委員的指示才開始作答!

1. 測驗時間 10:10~11:40，共 90 分鐘。
2. 作答時不可使用計算機，如有攜帶附計算功能之任何工具，請放在教室前後方地板上。
3. 作答時題號必須標示清楚，將作答過程及答案直接書寫於此試題本，並請分配好空間作答。

題目：液中求銅-廢液中銅離子的回收

注意：請檢查您的桌上除了要有未知樣品外，其他藥品及器材是否齊全，若不齊全，請舉手請評審老師補齊。

閱讀下列資料後，請依資料內容設計實驗並回答相關問題。

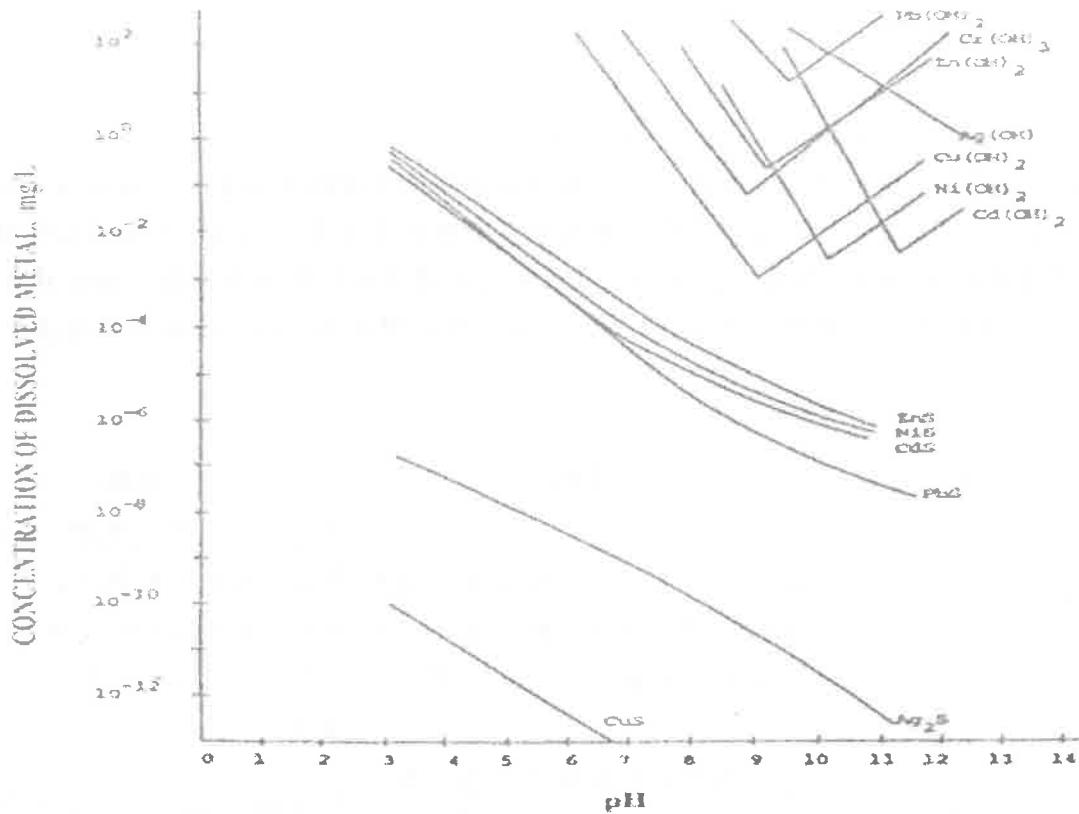
閱讀資料

高中化學實驗室有時會產生一定量的金屬廢水。而在處理這類金屬廢水通常有幾種方法可以選擇，各有該技術的優勢與限制，必須依照各廠廢水特性選擇合適的處理方案。以下針對兩種常見重金屬處理技術，進行整理與介紹，並藉由實際操作對該技術進行討論，剖析重金屬處理的難處與對策。最後比較各技術的特性與優劣，並設計一選擇流程，提供決策者在初期評估時可簡易判斷並採用較符合需求的處理方案。

常見四種重金屬處理技術包括鹼沉法、重金屬處理法、離子交換與電解法。按照處理技術區分，鹼沉法與重捕劑處理法屬於化學方法，主要依靠水中溶解金屬離子與 OH^- 、 S^{2-} 或 S 衍生物形成不溶性的金屬沉澱物，隨後藉由混凝、膠凝、沉澱等步驟將沉澱物移出水中，獲得低金屬濃度的放流水。

鹼沉法 (Metal Hydroxide Precipitation)

為目前主要採用之處理方法，而其使用條件受限於環境條件的影響(如 pH)。此法是利用兩性金屬的特性，在某一範圍內具有最低溶解度，即該 pH 值下具有金屬形成氫氧化物具有最多的固體沉澱。而當隨著 pH 愈高，該金屬氫氧化物沉澱逐漸再以其他型態溶解與水中。下圖為各金屬 pH 值與金屬氫氧化物之理論相對關係。



(來源：Physicochemical Treatment Processes-Handbook of Environmental Engineering)

而依據此相對關係圖，現場操作會再考量個別廢水的特性與存在單一或多種金屬而決定最合的 pH 範圍，所以往往並非在圖中曲線的最低點。如台中一間電鍍鎳的廢水處理廠，依照現場操作的經驗，最佳 pH 是落在 11 左右，在此條件下可產生最明顯的膠羽，而放流水鎳濃度也最低。下表為依現場實際經驗，彙整各金屬最佳沉澱操作範圍與理論最小濃度：

金屬種類	沉澱 pH 範圍	理論水中最小濃度(mg/L)
鎳(Nickel)	pH 10-11	0.003
鋅(Zinc)	pH 9-10	0.1
銅(Copper)	pH 8.5-9.5	0.001
鉻(Chromium)	pH 8.5-9.5	0.3
鎘(Cadmium)	pH 11-12	0.003

由表中可知，若按照理論最低濃度，大部分重金屬僅依靠鹼沉法即可符合 110 年的放流標準，但是在實際上要達到理論濃度並不可能，使用鹼沉法常常還必須面臨重金屬超標

的風險，尤其是廢水成分相對複雜時，鹼沉法已非為一個可行穩定的方案，而需要倚靠其他更有效的處理技術，如同為化學沉澱原理的重捕劑處理法。

重捕劑處理法 (Metal Sulfide Precipitation)

此法與鹼沉法同屬化學沉澱法，因廢水中存在許多未知的干擾物質與螯合劑等成分，影響善了鹼沉法處理效率，而重捕劑處理法即改善了處理效率不彰之問題。一般重金屬捕集/捕捉藥劑皆為含硫的化合物，在市面上可以看到相當多種類型的重捕劑，各自具有適合的重金屬處理類別，也在不同 pH 條件下展現最終處理效果。以下比較五大類重金屬捕集劑，

重捕劑類型	優點	缺點
硫化鈉型 Na ₂ S based	目前坊間最常見的重捕劑，適用普遍，價格便宜，取得容易，對於大部分金屬皆有一定效果。	可能產生硫化氫氣體，對現場操作環境來說，不利於員工及現場作業。處理化學鎳或含螯合的重金屬，效果不佳，無法達到放流標準。
二甲基二硫代胺基型 SDTC/ Poly SDTC Blending	具備優異的金屬捕集能力，在目前的使用上的案例中，可以達到目前大陸最嚴格的表三標準(其中鎳需低於 0.1ppm 以下)。	在低 pH 下操作時仍具有些微硫化物氣味。對於部分金屬處理效果較差。
多硫化物 Poly Sulfide Based	操作 pH 範圍較大，低生物毒性且氣味較淡，可作為硫化鈉的替代品。	所需反應時間較長，對於水中鎳、汞處理效果較差。
聚硫氰酸三鈉鹽 TMT Based	可與多種金屬反應形成沉澱，速度快，競爭能力高，對於 EDTA 或檸檬酸等螯合劑都有明顯效果。	處理成本相對較高，且對於部分金屬處理效果較差，如鎘、鉛、鋅與汞。
環保低毒性專利型 Eco-Friendly Based	操作 pH 範圍較大，可取代二甲基二硫代胺基型，操作時無明顯臭味，降低硫化氫的公安風險。過量添加對後續的生物池的微生物之毒性較低。	市面上不常見，取得較不容易，且處理成本相對較傳統重捕劑高。

此外，針對高濃度的廢液，重捕劑也可以達到放流水標準。但一般建議，對於高濃度的鎳或是銅廢液，可以先評估是否使用鹼性沉澱法、氧化法並搭配重捕劑預處理，將高濃度的重金屬廢液，降到幾十毫克每升後再進入廢水處理系統，此法可以減少高濃度廢液的處理成本，也可避免廢水處理系統的負載過重，放流水未達標的情況。

壹、藥品：

1. 未知樣品（硫酸銅水溶液）一瓶（約 50 mL）
2. 1.0M 氫氧化鈉水溶液一瓶（約 50 mL）
3. 1.0M 氯化氫水溶液一瓶（約 50 mL）
4. 1.0M 硫化鈉水溶液一瓶（約 50 mL）
5. 酚酞、甲基紅、溴甲酚綠指示劑各一小瓶
6. 蒸餾水（裝於洗滌瓶中）
7. 石蕊試紙紅色藍色各兩張

指示劑	變色範圍
酚酞	8.2~10.0
甲基紅	4.4~6.2
溴甲酚綠	3.8~5.4
石蕊	5~8

嚴格而言，在室溫及大氣壓力情況下，pH 值高於 8.3 時紅石蕊試紙才會變藍，而 pH 值低於 4.5 時藍石蕊試紙才會變紅。

貳、器材

一、個人使用器材

編號	名稱	數量	編號	名稱	數量
1.	濾紙	5 張	8.	玻棒	1 支
2.	表玻璃	2 片	9.	漏斗	1 個
3.	分度吸量管 (10mL)	1 支	10.	滴管	2 支
4.	安全吸球	1 個	11.	試管	2 支
5.	塑膠杯(100 mL)	2 個	12.	試管架	1 個
6.	塑膠杯(200 mL)	2 個	13.	錐形瓶	2 個
7.	洗滌瓶	1 個	14.	樣品袋(裝回收的氫氧化銅及硫化銅用)	2 個

參、說明

未知樣品為一含有硫酸銅的之水溶液，濃度介於 0.1 ~ 0.5 M 之間。請利用有限的藥品與器材，設計實驗約略推算溶液中的銅離子濃度，並盡可能將溶液中的銅離子沉澱回收，由於器材有限，過濾時請將漏斗置於錐形瓶上方小心進行。

藥品與器材可以補充，但補充樣品一次扣總分 20 分，其餘的一樣扣總分 5 分，需要的同學可以舉手告知監考老師。



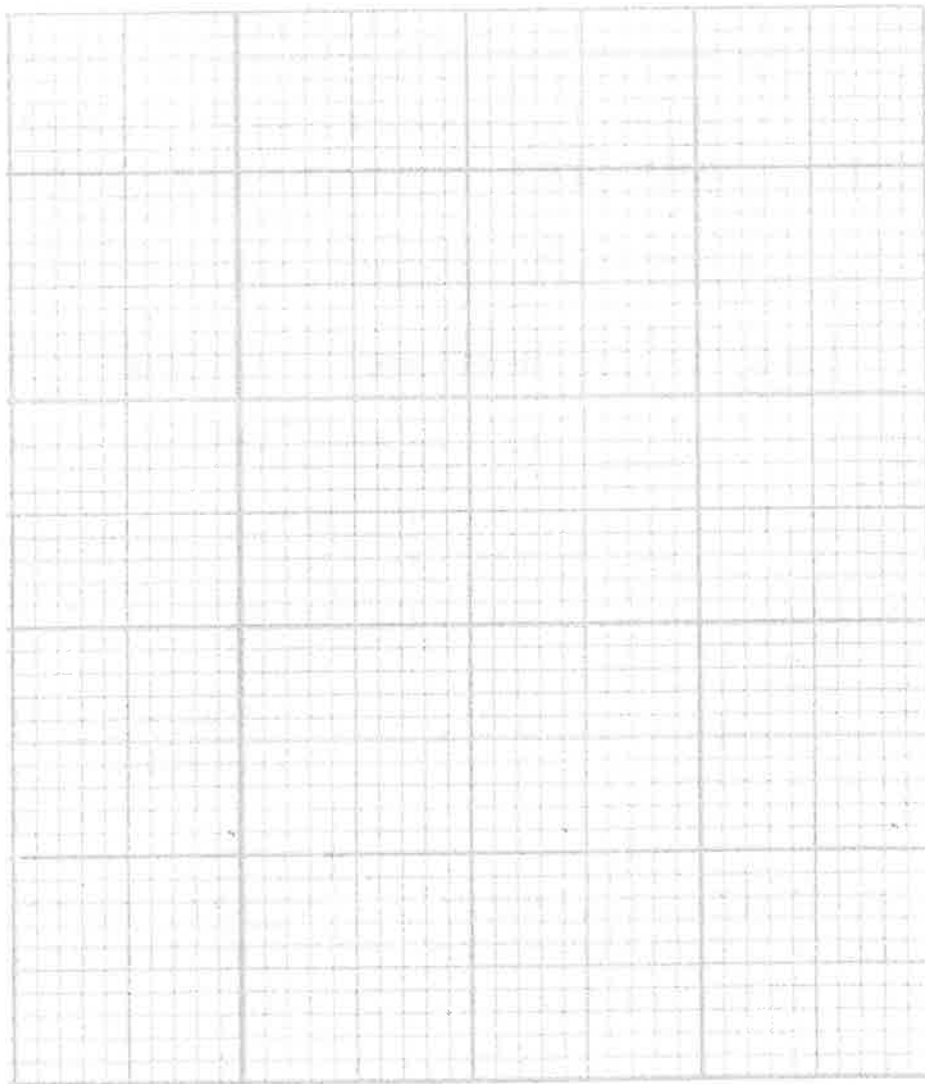
肆、實驗步驟：

一、在 20 毫升 硫酸銅水溶液中加入不同體積的 0.1M 氫氧化鈉水溶液，所加入的氫氧化鈉水溶液體積與混合溶液之 pH 值關係如下

氫氧化鈉水溶液體積(毫升)	0	2	4	6	10	14	17	20	22	24
pH 值	4.34	4.63	4.66	4.70	4.75	4.86	4.92	4.97	5.00	5.11
氫氧化鈉水溶液體積(毫升)	25	26	27	28	28.5	29	30	35	40	
pH 值	5.21	5.38	5.63	6.82	9.54	10.46	10.98	11.68	11.87	

請畫出氫氧化鈉水溶液體積與混合溶液 pH 值的關係圖，並簡單解釋此曲線的意義(20 分)

答：



二、請參考問題一的數據，估計樣品中硫酸銅水溶液的濃度。（請寫出實驗步驟及數據處理過程，20分）

答：

三、請以少量樣品進行鹼沉法及重捕劑處理法進行銅離子的回收測試並分析兩種沉澱法的優缺點。(請寫出實驗步驟及所觀察到的結果，並進行比較，20分)

答：

四、請以鹼沉法進行銅離子的回收，將回收的氫氧化銅置於表玻璃上或樣品袋中，再置於實驗桌上供評分用。因時間有限，回收物不須完全乾燥除水，若實驗過程中使用濾紙，也可連同濾紙一併放上，濾紙若有撕角請一併放上，以利考試委員估算回收物重量。（回收樣品中銅離子 2% 可獲得 1 分，上限 20 分）

答：

五、目前工業上最常以電解法來處理廢液中的銅離子，試分析其原因為何？(5分)

若現在有 0.1M、100 毫升的 CuSO_4 水溶液通以 10A 的直流電，假設溶液中沒有其他物質，負極的電子也全部被溶液中的銅離子所捕捉，試問需要耗時多久能完成全部銅離子的回收工作。(5分)

答：

※評分標準

1. 前述各項問題包含實驗步驟、數據處理等。(90%)
2. 實驗安全、環保及其他事項。(10%)