

2012 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

編號：120006

作品名稱

環境友善方法：用牛糞吸附重金屬並製作成觸媒

得獎獎項

大會獎：二等獎

候補作品：1

作者姓名：羅翊展、謝承餘

就讀學校：國立臺南第一高級中學

指導教師：林佑婷

關鍵字：牛糞、重金屬、觸媒

作者簡介



我叫羅翊展，就讀台南一中科學班，三年級。小時候，我常對於各種自然現象感到好奇，在找尋答案的同時，有了閱讀各種課外讀物的習慣，進而培養出我對自然科學濃厚的興趣。上了高中，雖然課業壓力重了許多，幸而還有專題課提供做一些課外實驗的時間。

實驗是一種手段，能夠讓我們去了解一些事物，或許實驗最後是失敗的，那也只能如此了；相反的，如果有所成果，那將是十分美妙的。在這次的實驗過程中，最寶貴的是藉由資料查詢、互相爭論、請教師長，所獲得的知識與經驗，但我也很慶幸能有所結果，這真的很美妙。最後，我由衷的感謝父母的支持、老師的指導、以及同學的幫助與合作。



我是謝承餘，就讀台南一中科學班三年級。當初會選擇就讀科學班，就是發現自己從小對自然科學這一科抱持著極大的興趣，經過高中的課程洗禮後，更加了解自己的性向所在。綜合來看，我的數學、物理、化學、生物的各科發展相當平均，均保持有一定的水準，除了正統的學科外，我發現自己對生活中的一些科學現象抱持著相當的興趣，因而這次為研究主題牛糞對抗重金屬算是一個相當適合我的題材，而在研究的過程中也學以致用，將課堂上所習得的科學方法應用在實驗上，儘管過程中有發生了一些困難，但藉著向學校老師的指導每每總有茅塞頓開的感覺，從實驗中汲取的寶貴經驗是我認為在研究這個主題上的最大收穫。

環境友善方法：用牛糞吸附重金屬並製作成觸媒

摘要

有毒重金屬是一個全球矚目的環境污染問題，為了解決這問題，人們常使用沈澱法和螯合劑兩種主要化學手段來吸附重金屬物質，這些方法的缺點是在某些情況下(如:酸雨)，重金屬可能會再溶出污染環境。本研究旨在提出一個低成本且環境友善，能整治重金屬污染的新方法，使用牛糞來吸附重金屬離子，再將此已經吸附重金屬的牛糞回收製成觸媒。研究發現摘要如下:

- (1).磷酸鹽適合作為吸附劑，以穩定重金屬離子。
- (2).發酵處理的牛糞由於微生物分解有機質，使成分中磷酸鹽含量變高，牛糞磷酸鹽愈高吸附重金屬離子的效果愈好。
- (3).牛糞置於 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 水溶液，能有效吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 離子，在應用上可預防重金屬污染地下水源。
- (4).模擬土壤淋融的實驗中，超過 99% 的金屬離子可被牛糞固定於土壤中。
- (5).回收吸附的重金屬離子牛糞，製作成活性碳觸媒，可進行脫色實驗，達到回收利用的目的。

A Green Approach:

Use of Cow Manure to Adsorb Heavy Metal as Production of Catalyst

Abstract

Toxic heavy metals have been a serious problem of global concern which causes environmental pollution. To resolve this, both chemical precipitation and chelating agents are the two major chemical treatments adopted currently to adsorb metal ions. A critical drawback of these methods is that heavy metal will, in some cases (e.g. acid rain), be decomposed again and then create pollution. The purpose of this study is to suggest a new low-cost and environment-friendly approach that deals with metal pollution by using cow manure to adsorb heavy metal ions. Afterwards, the metalized manure can be used to produce catalyst—a multi-recyclable and green method. Our findings are summarized as follows:

1. Phosphate is a proper adsorbent to stabilize heavy metal ions.
2. Microorganisms in fermented cow manure decompose organic matters, producing high phosphate content. The higher phosphate content cow manure has, the better adsorption heavy metal reacts.
3. Cow manure placed in Cu^{2+} and Ni^{2+} liquid effectively adsorbs Cu^{2+} and Ni^{2+} ions. It is applicable to prevent groundwater from being polluted by heavy metal.
4. In the simulated laboratory column leaching test, more than 99 percent of metal ions are effectively preserved in cow manure soil.
5. At last, the metal-contaminated manure can produce active carbon catalyst, which can be treated as a decolorizing agent.

壹、研究動機

重金屬污染環境的事件不斷的被報導出來，全國被重金屬污染的土地面積廣大，解決這些重金屬污染成為當前必需面對的問題。

從高一基礎化學我們了解到重金屬污染是令人頭痛的環境問題，這激發了我們的興趣，於是上網蒐集相關資訊。文獻中有提及用磷酸鹽來處理重金屬是常見的方法，而正好牛糞中磷酸鹽的含量相當高，因而產生了利用牛糞來吸附重金屬離子的點子，並期望能透過實驗，驗證此想法的可行性。

貳、研究目的

牛糞是常見的肥料(含有氮、磷、鉀元素)，其所含的磷酸鹽，可能適合作為重金屬離子的吸附劑，因此本研究的目的是想探討牛糞是否能處理重金屬汙染，並如何將已吸附重金屬的牛糞回收作更廣泛的運用。

為達成上述的目的本研究分成下列幾部份進行實驗探討:

- 一、由分光光度計建立銅離子與鎳離子的檢量線
- 二、牛糞的處理及成份分析
- 三、探討 PO_4^{3-} 與 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的作用
- 四、探討酸鹼度對 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解度的影響
- 五、探討牛糞在水溶液中對銅離子與鎳離子的吸附作用
- 六、模擬土壤層的淋溶，探討牛糞實際情況下吸附重金屬離子的能力
- 七、回收牛糞並製作成活性碳觸媒
- 八、探討製成的牛糞活性碳觸媒在染料脫色上的應用

參、研究設備器材及原理

設備：電腦、電子秤、烘箱、濾紙、燒杯、量瓶、試管、滴管、針筒、數位照相機、高溫爐、分光光度計、微量滴管、pH 計、廣用試紙、研砵、刮杓、李必氏冷凝管、溫度計

藥品：牛糞、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、砂土、氫氧化鈉、硫酸、鉬酸銨、維生素 C、二氫磷酸鉀、氨水、亞甲基藍

研究原理：

重金屬吸附原理：

1. 吸附及固化的主要目的是對重金屬進行限定化作用，以減少重金屬長時間的被溶出率。吸附主要藉由化學反應將有害重金屬進行沈澱與鍵結，使用吸附處理是減少廢棄物中重金屬的溶出的一種方式，常見的吸附劑包括硫化物及磷酸鹽。可當作吸附劑的硫化物包括硫酸鈉及二硫代氨基甲酸酯。而磷酸鹽類物質的運用，乃因超過 30 種的元素可與磷酸鹽反應形成 300 種以上非自然產生的礦物。溶解態的磷酸根離子與重金屬離子反應極為快速，反應 10 分鐘便可透過沈澱作用吸附金屬離子超過百分之五十。

▼表一 不同吸附劑之化學機制與優缺點

	氫氧化鈉	EDTA	含硫物質	磷酸鹽	水泥
化學機制	使鋅與鉛的產生不溶解型態並減少其溶出毒性。	對部分重金屬形成不溶解型態，減少其溶出毒性。	轉移重金屬為不溶解的型態。	轉移重金屬為不溶解的型態。	表面吸附作用、孔隙截留。
優點	溶出之重金屬可回收。	使飛灰達到毒性特性溶出標準，且體積不會因加入藥劑的關係而增大。	只需少量的試劑就能將重金屬穩定，且體積不變或只稍微的增加。	形成低溶性的礦物相且更具地球化學穩定性。	具高鹼性與大的緩衝容積。
缺點	不能使殘餘飛灰達到毒性溶出標準。	因與重金屬結合後具有吸附的化學型態，複合試劑難以再生。	當暴露於酸雨或較酸的環境，可能會再溶出。	當暴露於酸雨或較酸的環境，可能有再溶出的狀況。	體積大，有存放與再利用之限制。

2. 穩定化：將有害物質轉變成低溶解性、低移動性、低毒性之物質，以減少廢棄物有害能力之技術。

3. 分光光度法分析重金屬含量

分光光度法是用一種可以產生多波長的光源，通過分光裝置，從而產生特定波長的光源，光源透過測試的樣品槽後，部分光源被吸收，藉由比爾定律可知溶液的吸光值與溶液的濃度物成正比。

【比爾-朗伯定律】 $A = \varepsilon bc$

A: 分光光度計偵測得到 CuSO_4 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液吸光值

ε : 為消光係數，隨著溶液種類所得到的常數(本實驗使用水溶液)

b: 為通過被測物的路徑長(本實驗所使用的樣品槽光徑長 5cm)

c: 為重金屬 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液濃度；在 ε 、b 數值固定下，重金屬溶液濃度與溶液吸光值成正比，經由標準檢量線的計算可得到溶液中 Cu^{+2} 、 Ni^{2+} 重金屬濃度。

標準檢量線：以已知濃度的 CuSO_4 及 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液與氨水反應可以形成氨根錯離子，由分光光度計偵測得 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液的吸光值，建立 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 與吸光度的檢量線關係，從而求得未知重金屬 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 溶液的濃度(殘餘量)。

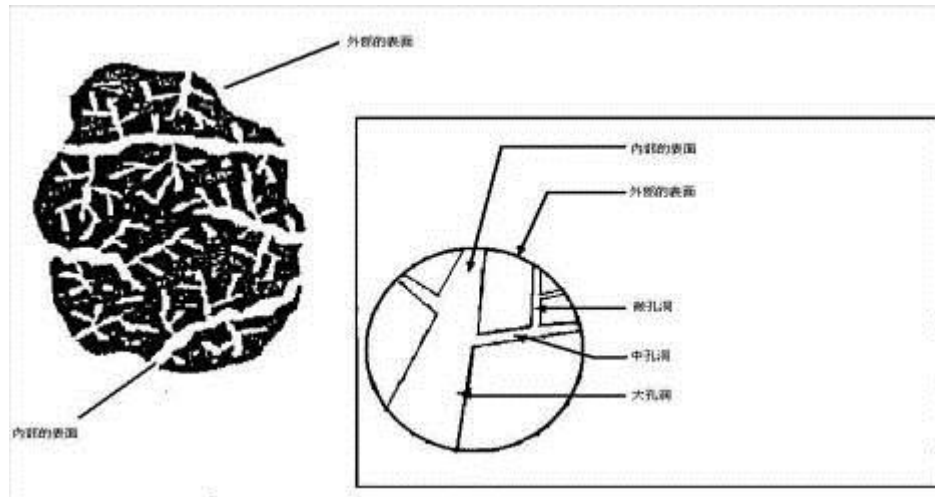


4. 活性碳觸媒進行染料脫色

活性碳因具有高度的孔隙率、廣大的比表面積、良好的結構強度、以及低廉的成本等特性，故被廣泛應用於吸附劑，近年來應用於觸媒擔體及觸媒的相關研究也受到矚目。

以竹子或椰殼為原料，置入高溫爐中，經由二氧化碳活化之物理法，可製備活性碳。產出的活性碳以比表面積測定儀量測，可了解製備條件對活性碳表面特性之影響。以活性碳為擔體，採用含浸法將活性碳含浸於含鈇、銅、鎳、或鐵的

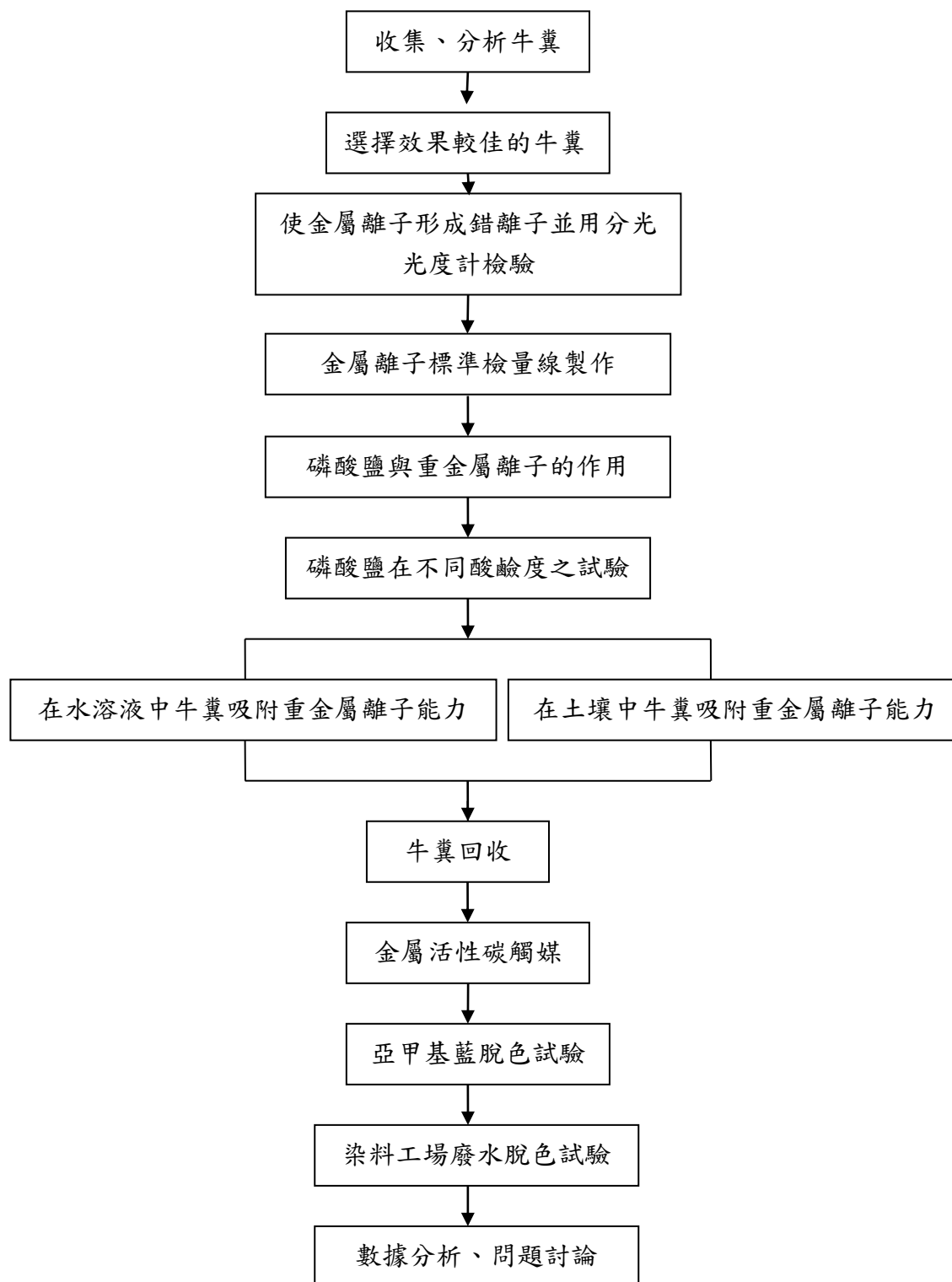
水溶液中，經由加熱蒸發、乾燥、鍛燒之過程可製作出金屬氧化物 / 活性碳觸媒。
所製成的活性碳觸媒，可應用於還原一氧化氮（NO）空氣污染物或還原二氧化碳
溫室氣體。



圖一 活性碳之孔隙圖

肆、研究過程及方法

一、研究流程簡述



二、研究方法

(一)、由分光光度計建立銅離子與鎳離子的檢量線

1. 配製 0.01M CuSO_4 : 精秤 2.5 克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去離子水中至 1000 毫升。
配製 0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$: 1.825 克硝酸鎳溶解在去離子水中至 1000 毫升。
2. 建立 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的標準檢量線濃度
 - (1) 以 0.01M CuSO_4 標準水溶液，取 10 毫升、5 毫升、2.5 毫升、1.25 毫升、0.625 毫升、0.3125 毫升、0.15625 毫升，分別加入 3.5 毫升的氨水形成氨錯離子，再加入去離子水到定量瓶內至 100 毫升。
 - (2) 以 0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 標準水溶液，取 50 毫升、10 毫升、5 毫升、2.5 毫升、1.25 毫升、0.625 毫升，分別加入 3.5 毫升的氨水形成氨錯離子，再加入去離子水到定量瓶內至 100 毫升。
3. 分取 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 16 毫升，放入 5 公分樣品槽測量，選擇最佳的吸收波長，建立 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的標準檢量線。



▲照片一 不同濃度的標準銅離子溶液



▲照片二 分光光度計

(二)、牛糞的處理及成份分析

1. 酸鹼度測量

分別取 0.5 克牛糞各加入 5 毫升去離子水，以 pH 計測量牛糞溶液的酸鹼度。

2. 磷酸鹽含量分析

- (1) 取 0.125 克牛糞加入 100 毫升去離子水，攪拌 1 小時後溶液以濾紙過濾。

- (2) 取步驟(1)樣品，加入鉬酸銨及維生素 C 溶液，使溶液呈藍色。
- (3) 秤 1.4315 克二氫磷酸鉀加入去離子水至 1000 毫升，配成標準溶液，再取標準溶液 5 毫升、3 毫升、2 毫升、1 毫升稀釋配成 100 毫升溶液，以分光光度計建立磷酸鹽的標準檢量線。
- (4) 以分光光度計測量牛糞溶液磷酸鹽吸光度並計算其磷酸鹽含量。

(三)、探討 PO_4^{3-} 與 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的作用

1. 配製 0.01M CuSO_4 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液，分取 100 毫升的 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液各加入 0.38 克(0.001 莫耳)的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，反應所得沈澱物以濾紙過濾，放入烘箱於 60°C 烘乾後取出秤重，並觀察沈澱物顏色。
2. 以分光光度計測量水溶液中的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的殘留濃度。
3. 以酸鹼度計測量 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液的 pH 值。

(四)、探討酸鹼度對 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 重金屬沈澱物的影響

1. 配製 10M NaOH:將 2 克 NaOH 溶解在去離子水中至 50 毫升。
2. 配製 10M HNO_3 :將 6.3 克 HNO_3 溶解在去離子水中至 100 毫升。
3. 分取 100 毫升 0.01M CuSO_4 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液，各加入 0.255 克(0.00067 莫耳)的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，再以 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 或 $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 來調整酸鹼度，測量溶液的 pH，並選取特定的 pH 值。
4. 在特定 pH 值的情況下，吸取溶液，加入氨水溶液 0.5 毫升，靜置 5 分鐘，再放入分光光度計測其吸收度。

(五)、探討牛糞在水溶液中對銅離子與鎳離子的吸附作用

1. 分取 20 毫升 0.01M CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，各加入 0.25 克、0.5 克、0.75 克、1 克、1.5 克、2 克的牛糞，靜置 2 小時。
2. 抽取溶液 5 毫升，過濾後以酸鹼度計測量其 pH 值。
3. 取濾液 5 毫升，加入氨水 0.5 毫升，靜置 5 分鐘，再放入分光光度計測其吸光

值，即可得知銅、鎳離子濃度。



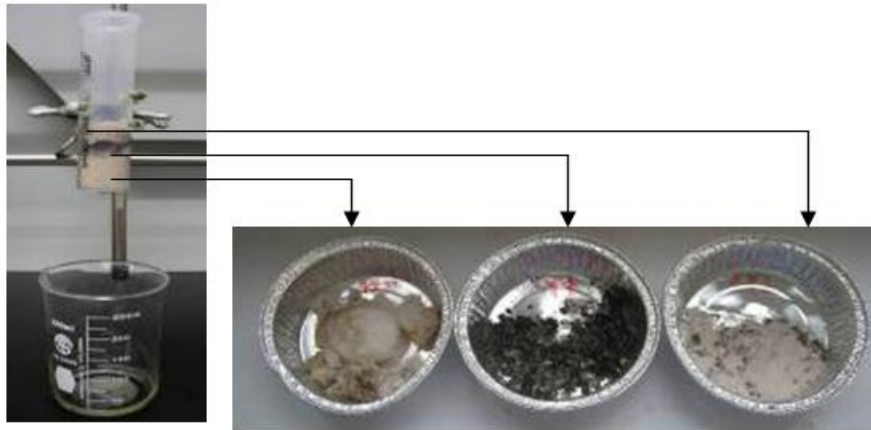
▲照片三 淋溶裝置圖

(六)、模擬土壤層的淋溶，探討實際情況下牛糞吸附重金屬離子的能力

1. 取 50 毫升針筒裝填棉花後，在最下層填滿 20 克砂土，中間分別放置 0 克、1 克、2 克、3 克、4 克、5 克的牛糞，最後上層再以 8 克砂土覆蓋。
2. 分別以 20 毫升 0.01M CuSO_4 及 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 含浸，再以 100 毫升去離子水溶液沖洗，並在管柱流出口收集，並加入氨水 0.5 毫升，以分光光度計測定 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 濃度，連續沖洗並測定 5 次。
3. 依次紀錄每次重金屬濃度的數值。
4. 計算沖洗出的金屬離子和原溶液所含金屬離子總量的比值。

(七)、回收牛糞並製作成活性碳觸媒

1. 取淋溶試驗後含銅離子的牛糞，分別取上層砂土、中間牛糞及下層砂土，加水稀釋並以硫酸調整溶液 pH 到 2.0 以下，以分光光度計測定各層金屬離子的含量。
2. 將淋溶試驗後的牛糞烘烤並製作成活性碳觸媒(800℃ 下水蒸氣活化)。



▲照片四:經由淋溶實驗回收後的牛糞及砂土(4g)

(八)、探討製成的牛糞活性碳觸媒在染料脫色的應用

1. 亞甲基藍溶液以分光光度計掃描後，在可見光的吸收範圍下測量最大吸收波長。並以定量瓶配製 0.4ppm、0.8ppm、1.6ppm、3.2ppm、16ppm、32ppm 之亞甲基藍溶液，將配製好的亞甲基藍溶液在最大吸收波長下測定其吸光值，得到其檢量線。
2. 取商用活性碳採用含浸法，將 10 克活性碳浸於 0.01M 硫酸銅溶液，經 24 小時後加熱乾燥，並於 800℃ 下鍛燒出活性碳觸媒。
3. 亞甲基藍溶液脫色實驗：
 - (1) 溫度變因的影響:取商用活性碳觸媒 0.1 克加入 100 毫升 0.001M 亞甲基藍水溶液通入空氣並加熱到不同的溫度，每 20 分鐘抽取亞甲基藍溶液，以分光光度計測定亞甲基藍的濃度。
 - (2) 取 100 毫升 0.001M 亞甲基藍溶液，僅通入空氣並加熱攪拌到 80℃，每 20 分鐘取亞甲基藍溶液，以分光光度計測定亞甲基藍的濃度。
 - (3) 取 0.1 克商用活性碳觸媒加入 100 毫升 0.001M 亞甲基藍水溶液，溶液在 80℃ 分成兩組，分為通入或不通入空氣，每 20 分鐘抽取亞甲基藍溶液，以分光光度計測定亞甲基藍的濃度。
 - (4) 取 0.1 克商用金屬活性碳觸媒加入 100 毫升 0.001M 亞甲基藍水溶液，溶液在 80℃ 分成兩組，分為通入或不通入空氣，每 20 分鐘取亞甲基藍溶液，

以分光光度計測定亞甲基藍的濃度。

- (5) 取 0.1 克牛糞活性碳或金屬牛糞活性碳觸媒加入 100 毫升 0.001M 亞甲基藍水溶液，溶液在 80℃ 分成兩組，分為通入或不通入空氣，每 20 分鐘取亞甲基藍溶液，以分光光度計測定亞甲基藍的濃度。
- (6) 收集南部地區染料工場的排放廢水，取 100 毫升廢水，在 80℃ 加入 0.3 克銅牛糞活性碳觸媒並通入空氣，反應後定時取樣以分光光度計測定廢水的色度變化。



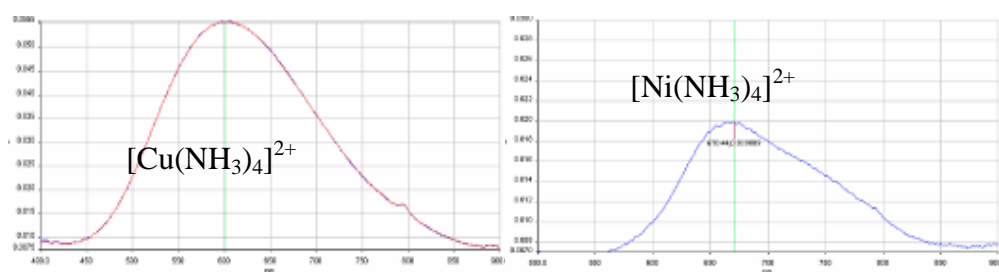
▲照片五 脫色實驗的裝置

伍、研究結果及討論

(一)、由分光光度計建立銅離子與鎳離子的檢量線

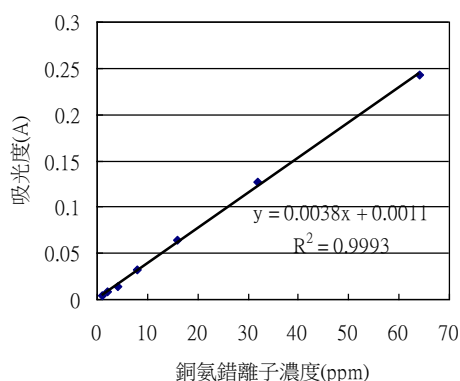
1. 硫酸銅溶液呈現淡藍色，當加入氨水後產生銅氨錯離子(II)，顏色為深藍色，以分光光度計掃描後，在可見光的吸收範圍下最大吸收波長在 600nm。

硝酸鎳溶液呈現淡綠色，當加入氨水後溶液顏色會轉變，因為其生成藍色的鎳氨錯離子(II)。以分光光度計掃描後，在可見光的吸收範圍下最大吸收波長在 670nm。

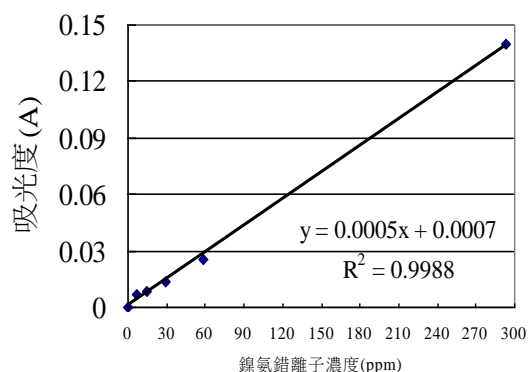


▲圖二 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 可見光的吸收範圍最大吸收波長

2. 我們將數據輸入，以 Microsoft Excel 軟體計算吸光度與溶液濃度的關係式，得出的方程式可由未知水溶液的吸光度並可換算成溶液中重金屬殘留的濃度。



▲圖三 銅離子的檢量線






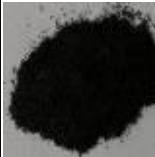

圖四 鎳離子的檢量線

3. 以分光光度計在測量重金屬錯離子在低濃度時的吸光度相當低，如果用 1cm 樣品槽所得到的吸光信號相當弱，吸光值會不吸附，為加強吸光效果，我們把樣品槽由 1cm 換成 5cm 後，由比爾-朗伯定律光徑增加 5 倍，吸光

度亦增加 5 倍，因此在測量低濃度錯離子時可以得到相當好的吸光效果。

(二)、牛糞的處理及成份分析

▼表二 牛糞成分分析

	新鮮的牛糞	牛糞 (300°C)	牛糞 (400°C)	牛糞 (500°C)	牛糞 (800°C)	發酵後牛糞 (烘乾處理)
酸鹼度	7.48	7.5	7.62	9.82	10.2	7.8
磷酸鹽 含量	0.19%	0.26%	0.35%	0.46%	0.52%	0.67%
照片						


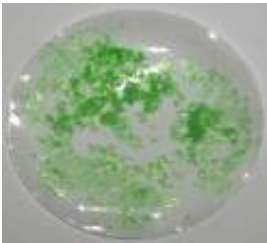
討論：

1. 新鮮的牛糞，以分光光度計測出其磷酸鹽含量為 0.19%。
2. 我們想把牛糞的磷酸鹽含量提高，以增加對重金屬吸附的效果，因此將新鮮的牛糞放入高溫爐經碳化處理，實驗結果顯示牛糞隨著溫度的增加其磷酸鹽含量隨之升高，我們認為牛糞內含有易揮發的有機物質，因此在高溫過程會揮發一部份有機物質，不揮發的部份包含磷酸鹽將被保留，因此碳化溫度愈高的牛糞所得的磷酸鹽含量愈高。
3. 進一步分析牛糞，經過碳化處理的牛糞，溫度愈高 pH 顯著提高，推測可能是牛糞的灰份(氮、磷、鉀)提高，增加了牛糞酸鹼值所產生的現象。
4. 牛糞以高溫爐碳化處理雖然可以得到較高的磷酸鹽含量，但是需要消耗大量的熱能，後來，我們想到更好的高磷酸鹽牛糞的來源:我們到牛糞處理場，收集發酵處理後的牛糞，經過測試後發現，發酵後牛糞比 800°C 碳化處理牛糞磷酸鹽含量更高，我們查詢資料發現牛糞發酵過程需要 3~4 週才能發酵完成，期間微生物會分解有機質成二氧化碳，使成分中灰份增加，所以磷酸鹽含量變高。
5. 我們將收集到的發酵處理的牛糞，放置烘箱烘乾處理取出秤重，計算出其含水量大約 50%，雖然烘乾處理的牛糞其磷酸鹽含量為 0.67%，但實際上

未烘乾處理的牛糞其磷酸鹽含量為 0.34%，為了避免加熱浪費能源，我們選擇不經烘乾處理的牛糞進行以後的實驗研究材料。

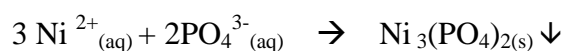
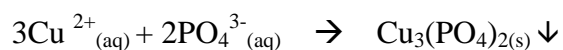
(三)、探討 PO_4^{3-} 與 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的作用

▼表三 實驗結果

沈澱之化合物	磷酸銅 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	磷酸鎳 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
理論上沈澱物重量	0.1268 克	0.1220 克
沈澱物重量	0.1258 克	0.1208 克
沈澱重量百分率	99.21%	99.02%
沈澱物顏色	藍色	綠色
沈澱物照片		

討論：

1. 本研究是利用 Na_3PO_4 模擬牛糞中的溶解態的磷酸鹽與 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的反應，形成不溶解的沈澱物，其化學沈澱反應為



2. 我們從網路上查到有關磷酸銅、磷酸鎳的溶解度積 $K_{\text{sp}}(25^\circ\text{C})$ (如表四)

▼表四 磷酸銅及磷酸鎳的 K_{sp}

金屬磷酸鹽	溶解度積 $K_{\text{sp}}(25^\circ\text{C})$
磷酸銅 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	1.40×10^{-37}
磷酸鎳 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	4.74×10^{-32}

Na_3PO_4 與可溶性重金屬離子會生成磷酸鹽的沈澱，在 Na_3PO_4 過量的情

況下，依理論值幾乎會全部沉澱，而實驗結果雖稍有誤差，但沉澱比率均超過百分之 99。

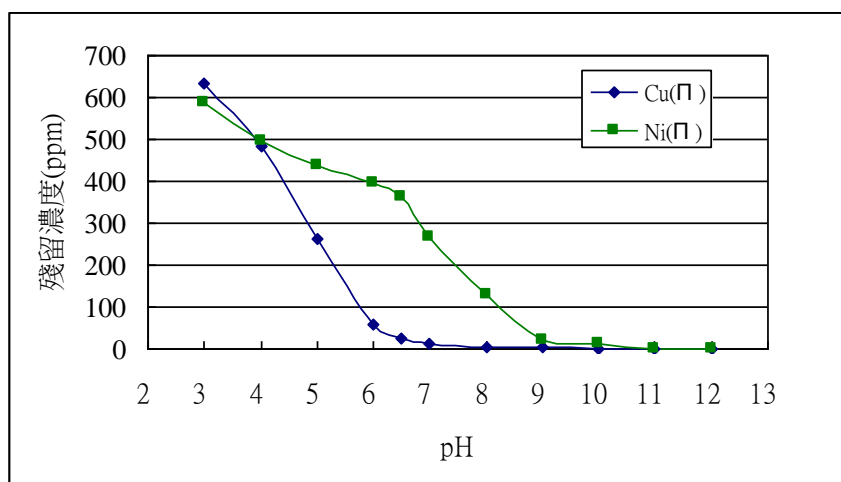
3. Na_3PO_4 以莫耳比 1:1 的量與 CuSO_4 溶液反應，反應 30 分鐘後取 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液測量其 $\text{pH}=7.5$ ，以分光光度計測量 Cu^{2+} 的殘留濃度約為 5ppm，計算沈澱量百分比為 98.42%，此結果與重量分析法的結果相近。
4. 同樣 Na_3PO_4 以莫耳比 1:1 的量與 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反應，取 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液測量其酸鹼度為 $\text{pH}=11$ ，以分光光度計已經偵測不到其殘留濃度。
5. $3\text{CuSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

如果 Na_3PO_4 以莫耳比 1:1 的量與重金屬溶液反應， Na_3PO_4 將過量留在溶液中，所以導致 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液的鹼度升高。

(四)、探討酸鹼度對 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解度的影響

▼表五 不同酸鹼度下 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶解情形

酸鹼度(pH)	Cu^{2+} 溶液 殘留濃度 (ppm)	Ni^{2+} 溶液 殘留濃度 (ppm)
12.0	0	0
11.0	0	0
10.0	1.5	10.5
9.0	3.18	21.2
8.0	5.2	129.8
7.0	13	268.2
6.5	26	362.6
6.0	57.7	395
5.0	158	436
4.0	482	496
3.0	635	586



▲圖五 酸鹼度對銅、鎳離子殘留濃度關係圖

討論：

1. 用莫耳比例 3：2 的 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 與 Na_3PO_4 進行反應，產生的沈澱化合物各為 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ，測量此時 CuSO_4 溶液的 pH 為 4.84， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 pH 為 7.5。隨著氫氧化鈉用量增加，溶液中沈澱物的量也明顯增加，取溶液測量 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 殘留濃度，結果顯示隨著溶液 pH 上升 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 殘留濃度漸漸減少，當 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶液的鹼度到達 11 以上時， Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 殘留濃度值已經偵測濃度值幾乎為 0。代表 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 已經完全沉澱。
2. 當硝酸加到 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的沈澱溶液中，隨著硝酸用量增加，溶液中沈澱物的量也明顯增加減少，取溶液測量 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 殘留濃度，結果顯示隨著溶液 pH 下降， Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 殘留濃度漸漸升高，代表 pH 值上升會使 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解度增加。當溶液的 pH 到達 3 以下時，沈澱物已完全溶解。

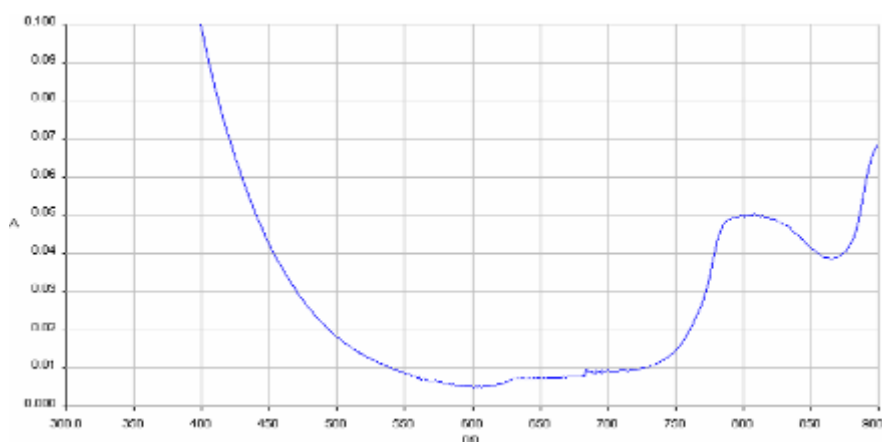
(五)、牛糞對水溶液各種重金屬離子的吸附作用

▼表六 實驗結果

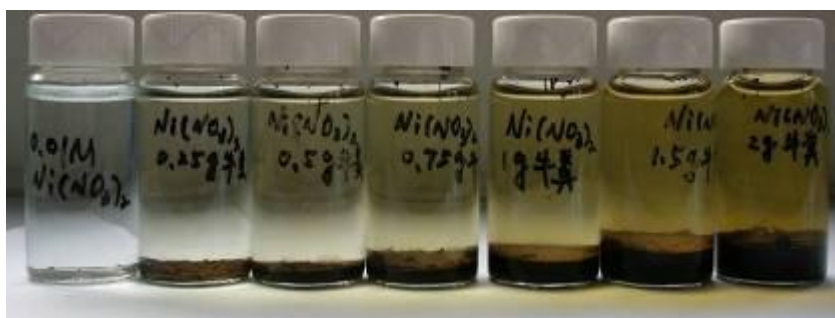
CuSO_4 加發酵牛糞試驗	Cu^{2+} 殘留濃度(ppm)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 加發酵牛糞試驗	Ni^{2+} 殘留濃度(ppm)
0.01M CuSO_4	635	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	582
0.25g 發酵牛糞	216	0.25g 發酵牛糞	480
0.50g 發酵牛糞	129	0.50g 發酵牛糞	323.2
0.75g 發酵牛糞	88	0.75g 發酵牛糞	240
1.0g 發酵牛糞	35.2	1.0g 發酵牛糞	125
1.5g 發酵牛糞	27	1.5g 發酵牛糞	82
2.0g 發酵牛糞	9.4	2.0g 發酵牛糞	64

討論：

1. 發酵牛糞加硫酸銅及硝酸鎳的試驗，我們發現牛糞溶液為黃色，而且溶液顏色隨著牛糞重量的增加愈來愈深，直接取牛糞溶液量測其吸光值是會造成很大的干擾，利用過濾方式亦無法將黃色去除。
2. 我們取牛糞溶液以分光光度計掃瞄，發現波長在 600nm 是其最小的吸收，因此我們測量硫酸銅及硝酸鎳濃度，最大波長是設定在 600nm，使其干擾值影響最小。



▲圖六 牛糞黃色吸收光譜



▲照片六 金屬溶液加入不同重量的牛糞

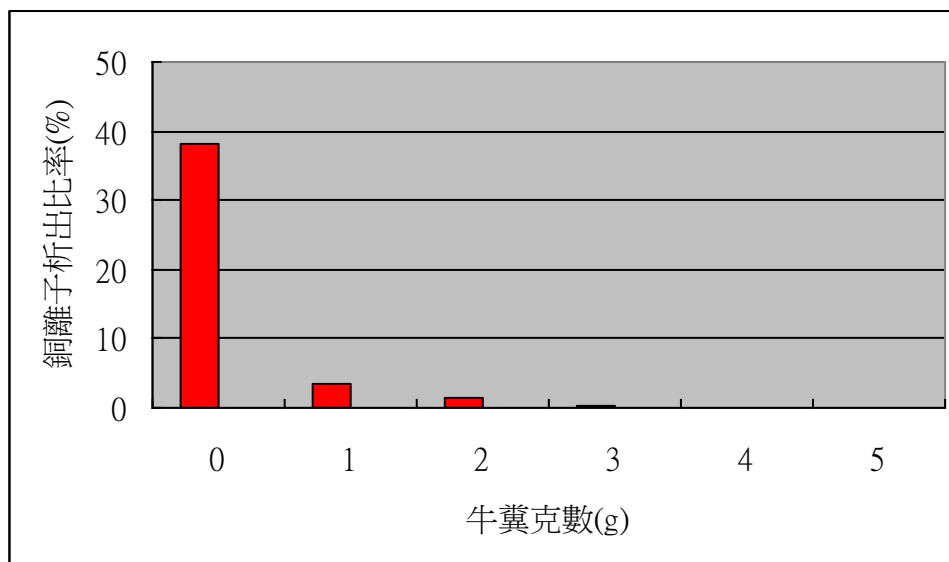
3. 當溶液進行稀釋後，牛糞溶液的顏色變的愈來愈淡，我們把干擾值降低後，取稀釋後的牛糞溶液測量其吸光值，扣除牛糞溶液的顏色的背景值就可以順利的計算出重金屬溶液的殘留濃度。
4. 當牛糞加重金屬溶液測量其吸光值，我們發現硫酸銅溶液所受的干擾值較小，由於 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ 呈深藍色，其吸光值 600nm 又比 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ 高許多，因此在測量時較不受干擾。

5. 從發酵牛糞加硫酸銅及硝酸鎳的試驗，我們發現牛糞加入的重量愈多，硫酸銅溶液及硝酸鎳溶液的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 殘留濃度都會大幅下降，且發酵牛糞對銅離子的吸附效果比鎳離子效果較好。
6. 發酵牛糞本身的 pH 值為 7.8，隨著牛糞加入 CuSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液量的增加，溶液的酸鹼度也會漸漸增加，但增加的幅度不大。

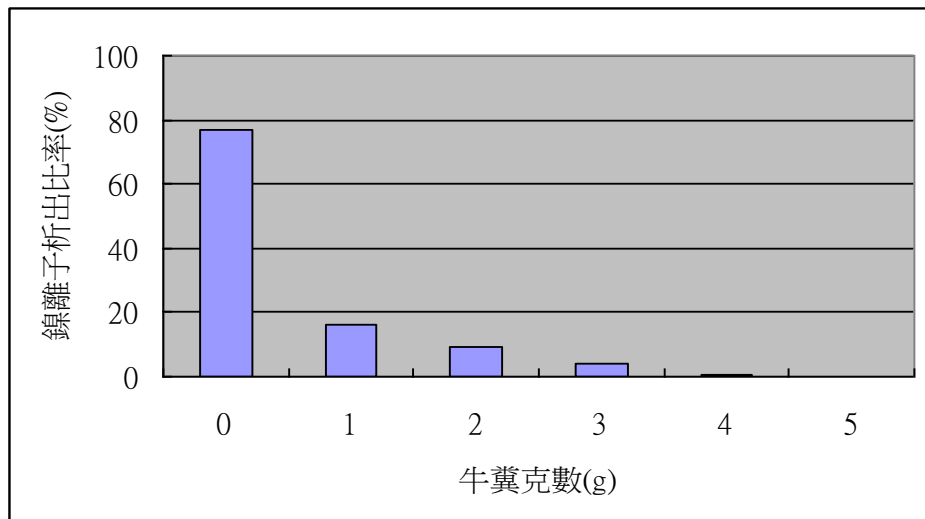
▼表七 pH 值的量測

CuSO_4 溶液 20 毫升	pH 值	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 20 毫升	pH 值
0.01M CuSO_4	5	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	6.89
0.01M CuSO_4 +0.25g 牛糞	4.98	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +0.25g 牛糞	7.35
0.01M CuSO_4 +0.50g 牛糞	4.98	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +0.50g 牛糞	7.37
0.01M CuSO_4 +0.75g 牛糞	5.02	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +0.75g 牛糞	7.37
0.01M CuSO_4 +1.0g 牛糞	5.11	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +1.0g 牛糞	7.42
0.01M CuSO_4 +1.5g 牛糞	5.75	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +1.5g 牛糞	7.43
0.01M CuSO_4 +2.0g 牛糞	5.97	0.01M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +2.0g 牛糞	7.48

(六)、模擬土壤層的淋溶，探討實際情況下牛糞吸附重金屬離子的能力



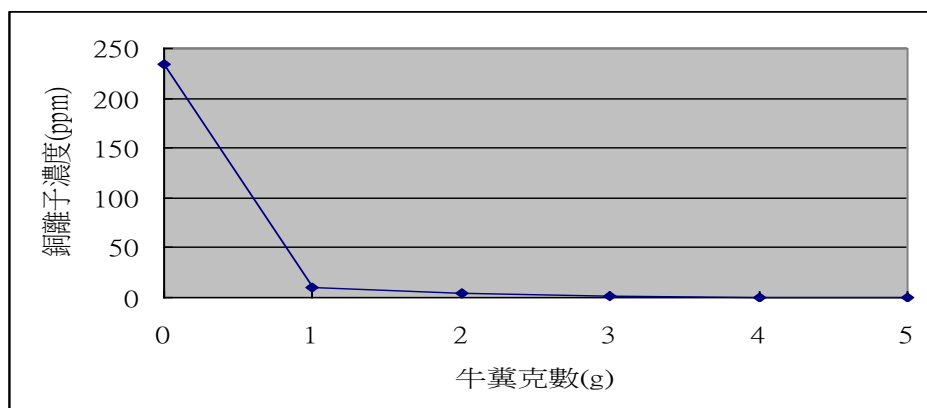
▲圖七 不同克數牛糞下銅離子析出率



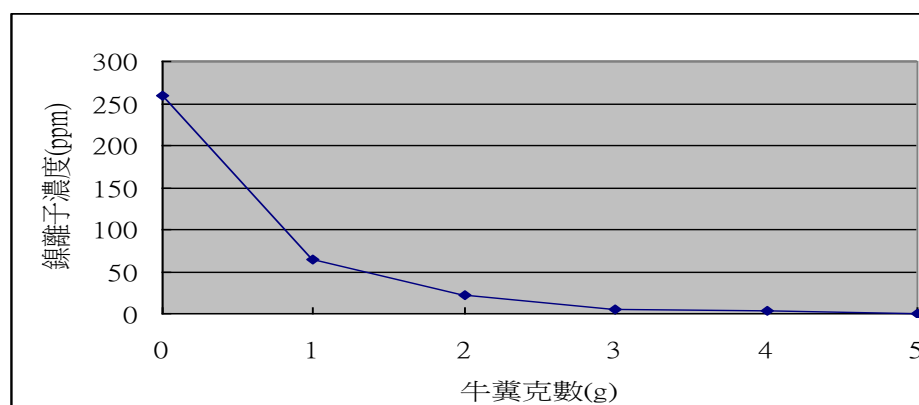
▲圖八 不同克數牛糞下鎳離子析出率

▼表八 國家管制標準

	環保署之地下水污染管制標準
鎳	10ppm
銅	10ppm



▲圖九 不同牛糞克數在第一次淋溶下銅離子的濃度



▲圖十 不同牛糞克數在第一次淋溶下鎳離子的濃度

討論：

1. 模擬土壤的淋溶試驗中，砂土本身對水溶液的排水速度相當快，從實驗顯示對 Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 仍具有一定的吸附作用，在沒有牛糞的情況下 CuSO_4 溶液有 62.8% 的銅離子， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液有 22.9% 的鎳離子被留在砂土內，但流出液的濃度仍遠超出於國家標準。
2. 淋溶實驗中，我們發現牛糞對銅離子的吸附能力較佳，只要少量的牛糞及可達到不錯的效果。
3. 隨著牛糞克數的增加，析出的重金屬比例下降，但吸附的重金屬除以牛糞克數的比值也越來越小，在四克下，析出離子的比率均低於 0.5%，基於效益的考量，四克是本淋溶實驗中處理重金屬污染的理想克數。
4. 本實驗模擬了雨水淋溶的情況，在與對照組(未加牛糞)比較後，得知牛糞在土壤中依然具有極佳的吸附效果。這顯示了牛糞應用在真實防治上，具有一定的可行性。

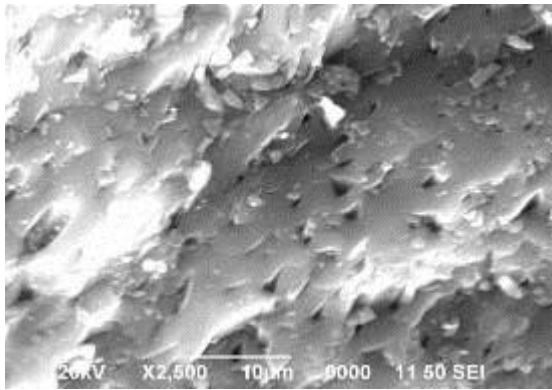
(七)、回收牛糞並製作成活性碳觸媒

▼表九實驗結果

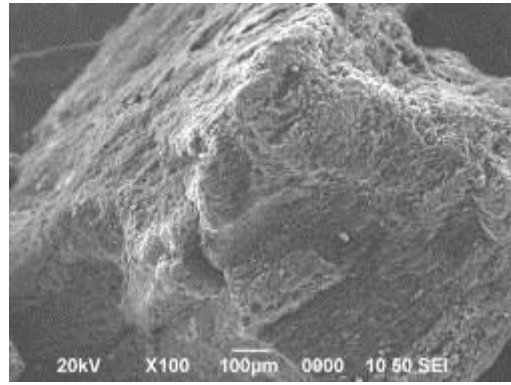
銅離子淋溶試驗 牛糞	1 克牛糞	2 克牛糞	3 克牛糞	4 克牛糞	5 克牛糞
上層砂土回收 (銅離子濃度)	260.6ppm	313.3ppm	286ppm	276ppm	280ppm
一克牛糞回收 (銅離子濃度)	7520ppm	3480ppm	2450ppm	1300ppm	1020ppm
下層砂土回收 (銅離子濃度)	30ppm	24.2ppm	15.5ppm	7.3ppm	4.3ppm

▼表十 牛糞製作成活性碳觸媒物理性質

	BET_比表面積 (m^2/g)	孔隙容積 (cm^3/g)
市售活性碳 (水族館購得)	1105	0.9
活性碳牛糞 (自製)	448	0.19



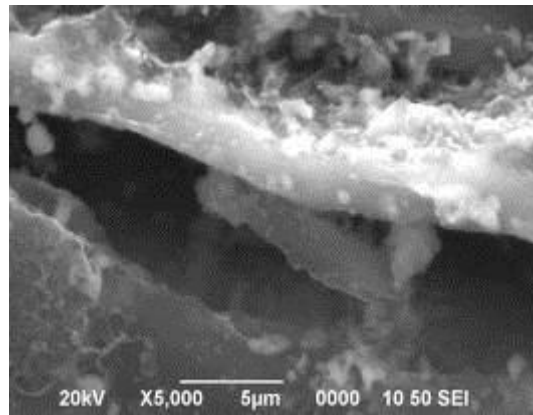
▲照片七:市售活性碳觸媒(電子顯微鏡)



▲照片八:市售活性碳觸媒(電子顯微鏡)



▲照片九:牛糞活性碳觸媒(電子顯微鏡)



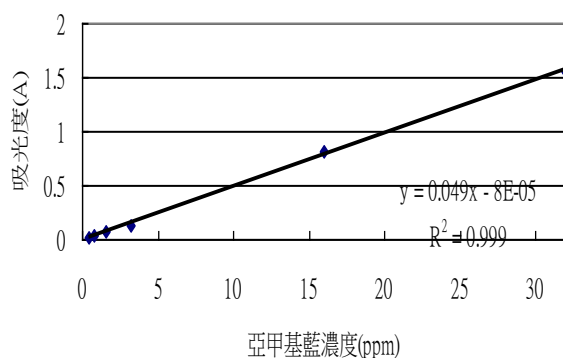
▲照片十:牛糞活性碳觸媒(電子顯微鏡)

討論：

1. 取淋溶試驗後的牛糞及砂土，分為上層砂土、中層牛糞、下層砂土，從結果顯示中層牛糞的量愈多，下層砂土所含的銅離子濃度將愈小，其中牛糞所含的銅離子比率最多，這也印證牛糞確實能吸附重金屬。
2. 取 10 克牛糞(從硫酸銅淋溶試驗中回收)，並將其製作成活性碳觸媒。
3. 牛糞本身具有纖維質可以製作成活性碳，從製作的牛糞活性碳測定其物理性質，發現其具有類似商用活性碳的性質：廣大的比表面積、高度的孔隙率、可吸附的微孔，另外以電子顯微鏡觀察也能看到纖維質的孔洞的結構。

(八)、探討製成的牛糞活性碳觸媒在染料脫色的應用

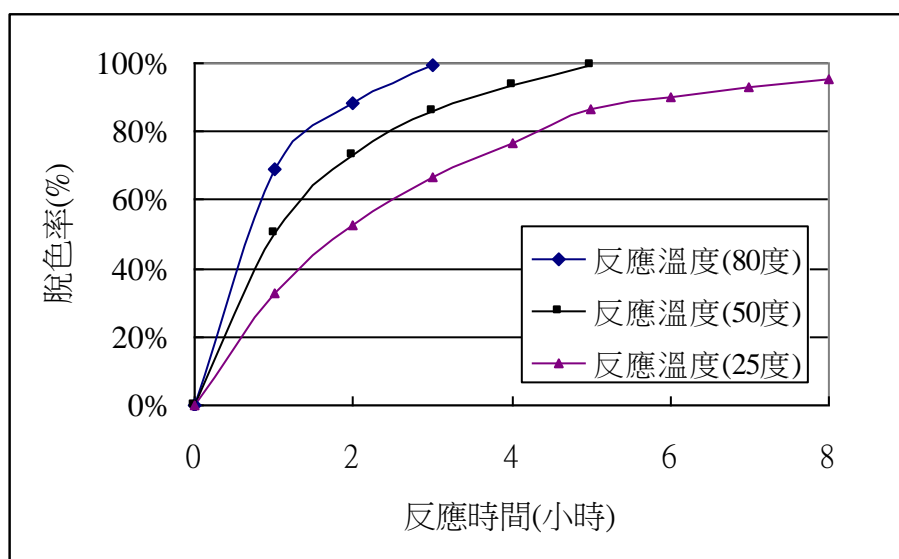
▼表十一 不同亞甲基藍濃度與其吸光度



亞甲基藍濃度 (ppm)	吸光度 (A)
32	1.5534
16	0.8202
3.2	0.1378
1.6	0.0732
0.8	0.0413
0.4	0.0217

▲圖十一 亞甲基藍溶液檢量線

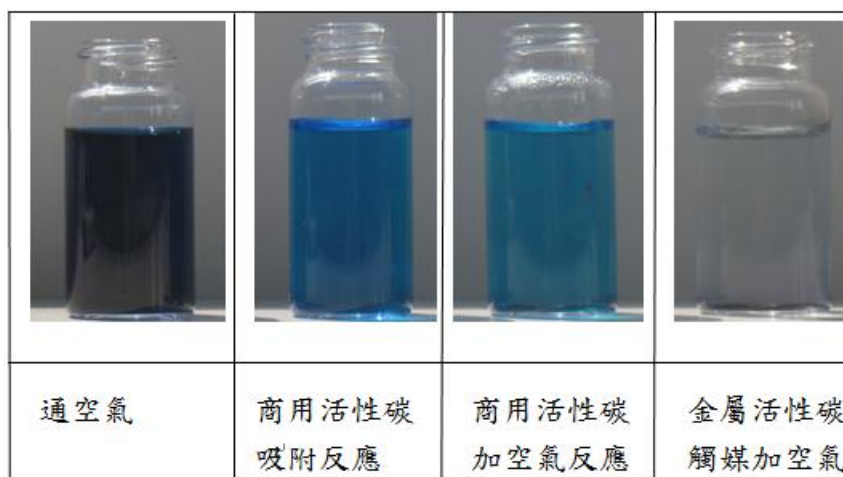
1. 不同溫度的亞甲基藍溶液脫色試驗



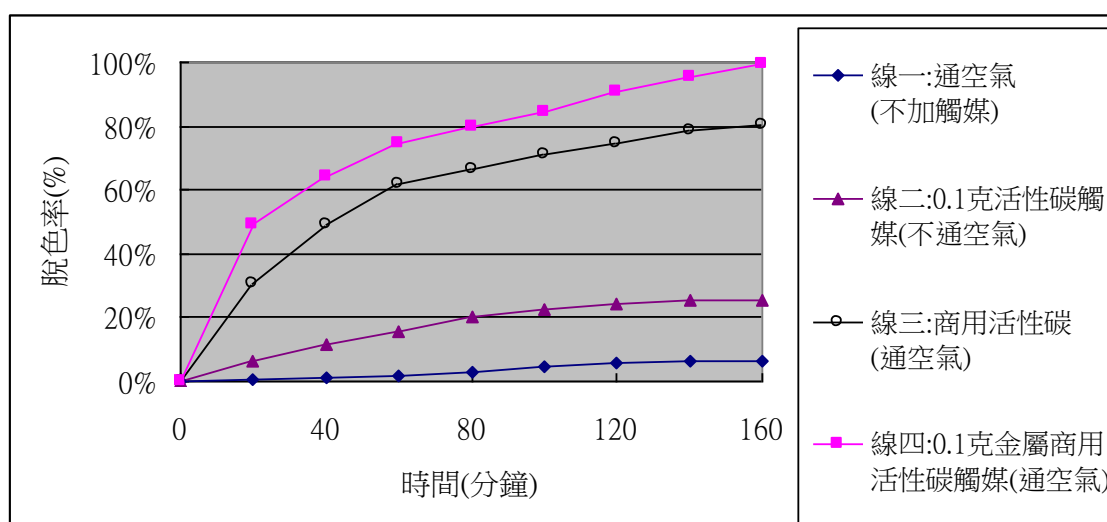
▲圖十二 不同溫度跟亞甲基藍脫色率的關係



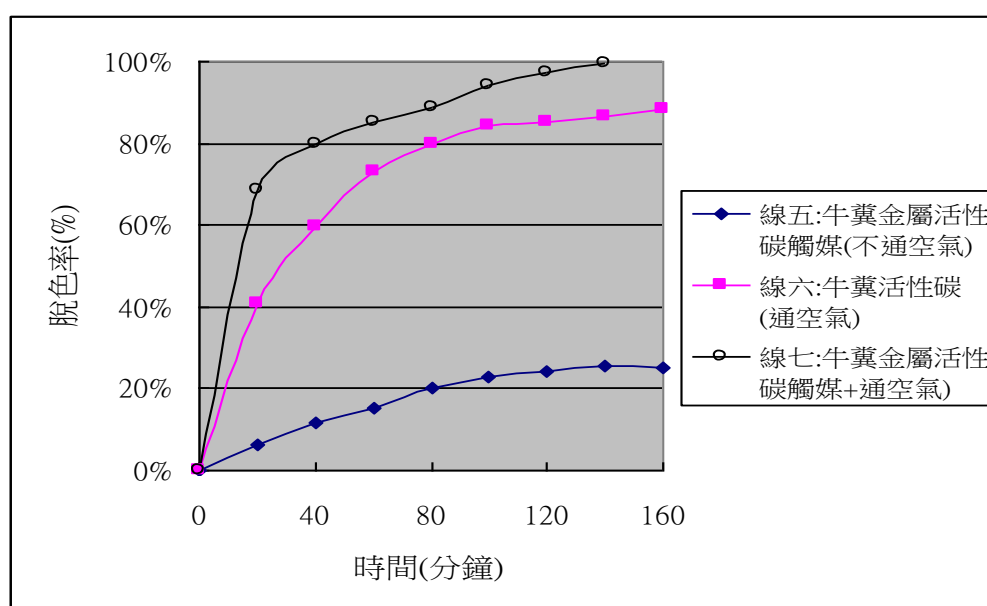
▲照片十一 溶液的脫色試驗(80°C)



▲照片十二 不同條件下亞甲基藍的脫色情形




▲圖十三 不同條件下亞甲基藍的脫色率



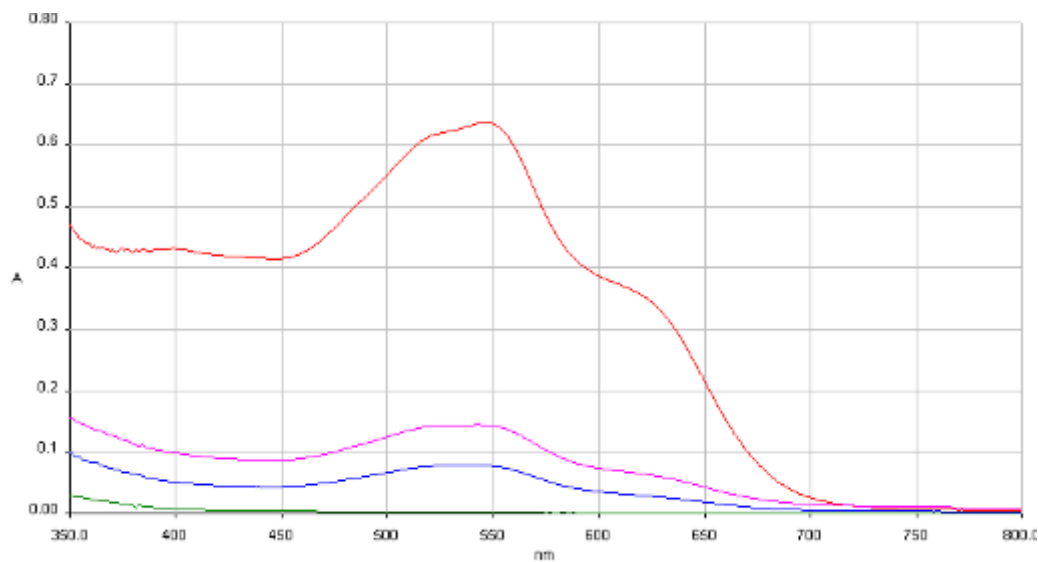
▲圖十四 不同條件下亞甲基藍的脫色率

2. 銅牛糞活性碳觸媒應用在染料工場實際廢水的脫色試驗

脫色試驗：收集南部地區染料工場的排放廢水，取 100 毫升廢水，在 80°C 加入 0.3 克銅牛糞活性碳觸媒並通入空氣，反應後定時取樣以分光光度計測定廢水的色度變化。

廢水來源	A 染整工場	A 染整工場	A 染整工場	A 染整工場
反應時間	0 分鐘	20 分鐘	40 分鐘	60 分鐘
廢水顏色	深紫色	暗紅色	淡紅色	無色
脫色變化				

▲照片十三 染料工場實際廢水的脫色情形



▲圖十五 染料工場實際廢水的可見光吸收率變化

討論：

1. 取 0.1 克的活性碳觸媒，以不同的溫度下進行亞甲基藍溶液的脫色試驗。實驗結果顯示商用金屬活性碳觸媒在不同溫度下，溫度愈高時其催化效率愈好，亞

甲基藍溶液脫色的速率越快。

2. 根據實驗數據，我們發現如果只有通空氣而未加活性碳觸媒效果不佳。而有通空氣的活性碳觸媒較未通空氣的活性碳觸媒脫色率高很多。因而我們推測在亞甲基藍脫色主要是利用氧化作用，但此反應必須利用催化劑(活性碳觸媒)才能較快速進行。而除了氧化作用，活性碳本身亦可以吸附一些藍色色素，這也是曲線二較曲線一脫色率高的因素。但氧化作用仍是脫色的主要原因。
3. 雖然活性碳本身具有不錯的催化效果，但根據圖十三及圖十四，我們發現金屬活性碳觸媒的作用比活性碳本身更強。而雖然脫色率只有約 20% 的差距，但如照片 十二所示，在顏色上仍有不小的差異，代表添加金屬能加強活性碳的催化效果。
4. 比較我們製作的牛糞金屬活性碳觸媒和商用金屬活性碳觸媒，發現若要達到相同的脫色率，自製的牛糞金屬活性碳觸媒所需時間較商用觸媒所需時間短，證實自製的觸媒在脫色速率比商用的還要好，這顯示我們將吸附過重金屬的牛糞回收並製成活性碳觸媒具有實際應用價值。
5. 從收集染料工場排放的廢水，在牛糞金屬活性碳觸媒的催化，經通空氣氧化後，廢水從深紅色轉呈為透明澄清色。証實重金屬的牛糞回收是兼具環保及實用的利用。

陸、結論

1. 硫酸銅和硝酸鎳溶液與氨水反應形成錯離子，銅氨錯離子(II)為深藍色溶液，鎳氨錯離子(II)為藍色溶液，銅氨錯離子(II)及鎳氨錯離子(II)最大吸收波長分別在600nm、670nm，建立 Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 的檢量線，即可得知吸光度和濃度的關係。這是我們之後測定 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 濃度的方法。
2. 牛糞發酵過程需要3~4週才能發酵完成，期間微生物會分解有機質成二氧化碳，使牛糞中磷酸鹽成分變高。我們收集發酵處理後的牛糞，經過測試後發現發酵後牛糞磷酸鹽含量比800°C碳化處理牛糞來的更高，且為了避免加熱浪費能源，所以選擇發酵處理後的牛糞作為本研究的材料。
3. 將發酵牛糞加入硫酸銅及硝酸鎳溶液的試驗中，我們發現牛糞加入的量愈多， Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 溶液的殘留濃度都會下降，其中牛糞對 Cu^{2+} 的吸附作用的效果比 Ni^{2+} 更好，由此實驗我們得知牛糞吸附重金屬的能力極佳。
4. 在得知牛糞有吸附重金屬的能力後，我們設計了土壤的淋溶實驗，模擬在處理污染土壤時的實際情形。砂土本身具有一定吸附重金屬的效果，配合牛糞磷酸鹽的吸附作用，在加入一定克數的牛糞後，於管柱下方所收集溶液，其離子濃度遠低於國家標準，代表牛糞是個可行的重金屬吸附劑，加上牛糞的價格低(80 塊錢可購買 25 公斤)，因此在實際污染防治上具有運用的價值。
5. 被吸附的重金屬會隨著時間逐漸溶出，因而牛糞在使用一段時間後必須加以回收。而回收後的產物仍可做成活性碳觸媒，能有效處理亞甲基藍溶液。
6. 亞甲基藍本身會氧化，此過程除了須通以足量的空氣，還必須以活性碳觸媒加以催化。活性碳本身也會吸附一些亞甲基藍，但整體仍以氧化分解為主。在觸媒的比較上，金屬活性碳觸媒效果較商用活性碳觸媒更佳。我們牛糞所製成的金屬活性碳觸媒，脫色實驗效果甚至比商用的還好，這證明了回收牛糞燒製再利用的可行性。
7. 本實驗最大的價值在於將經常被視為廢棄物的牛糞加以利用，運用其能吸附重金屬離子的特性來防治重金屬污染。而回收之後的牛糞仍可做成活性碳觸媒，將牛糞做出最大的利用。

柒、參考資料

- 一、林春如 碩士論文 微波因子對含銅污泥吸附處理之研究 民國 94 年
- 二、陳利強 梁博軒 碩士論文 以 CO 為還原劑之銅活性碳觸媒於無氧環境去除一氧化氮之研究 民國 97 年
- 三、中華民國國家標準 CNS14573：澱粉及衍生產品之總磷含量之測定—分光光度法
- 四、Leytem, A. B., Kwanyuen, P., Plumstead, P. W., Maguire, R. O., Brake, J., (2008), Evaluation of phosphorus characterization in broiler ileal digesta, manure, and litter samples: P-31-NMR vs. HPLC., *J. Environ. Qual.*, 37, 494–500
- 五、Cao, X. D., Ma, L. N., Gao, B., Harris, W., (2009), Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 3285–3291
- 六、Uchimiya, M., Lima, I.M., Thomas Klasson, K., Chang, S., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., (2010), Immobilization of Heavy Metal Ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58 (9), 5538-5544
- 七、Nora Dolores Martínez, (2009), Copper on Activated Carbon for Catalytic Wet Air Oxidation, *Materials Research*, Vol. 12, 45-50
- 八、Yu -Zhong ZHAN, Xiang ZHOU, Hai -long LI, Yi -liang CHEN, (2010), Synthesis of Copper Hydroxyphosphate and Catalyzed Oxidative Decoloration of Dyes, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 180, 1-3

評語

本作品利用牛糞經發酵及加溫處理後，吸附重金屬離子(Cu^{2+} , Ni^{2+})並製成觸媒，證實對甲基藍及染料工廠實際廢水具有脫色效果，為具創新構想的資源回收為環境友善資材作品，但在實際推出應用之前，仍有許多更基礎的研究有待繼續進行。