

行政院環境保護署

「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

重金屬污染底泥整合性生物復育技術之研究

期末報告

主 辦 單 位：  行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位： 國立高雄第一科技大學環安系

計 畫 主 持 人： 陳勝一 教授

計 畫 執 行 期 間： 100 年11 月26 日起至

101 年11 月25 日

中 華 民 國 101年10 月 印製

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要（摘要版）

- 一、中文計畫名稱：重金屬污染底泥整合性生物復育技術之研究
- 二、英文計畫名稱：An integrated bioremediation technology for sediments contaminated by heavy metals
- 三、執行單位：國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系
- 四、計畫主持人：陳勝一
- 五、執行開始時間：100.11.26
- 六、執行結束時間：101.11.25
- 七、報告完成日期：100.10.24
- 八、報告總頁數：本文 87 頁 (內含附件：4 頁)
- 九、使用語文：中文、英文
- 十、報告電子檔名稱：100EPA 土壤及地下水研究計畫--期末報告(初稿)
- 十一、報告電子檔格式：Microsoft Word 2003
- 十二、中文摘要關鍵詞：底泥、重金屬、生物溶出、零價鐵。
- 十三、英文摘要關鍵詞：Sediment; Heavy Metal; Bioleaching; Zero-Valent Iron
- 十四、中文摘要：

在河川或湖泊污染整治中，除污染源管制及興建下水道系統之外，底泥之浚渫亦是整治方案之一。底泥因已承受相當程度之污染物，浚渫後之污染底泥需經適當之處理及處置，方可達到不造成二次公害之目標。目前國內針對受污染水體底泥處理技術之研究極少，未來極需要此方面之技術，以處理浚渫後之大量底泥。但是，污染底泥量增加、處理費用升高，加上更嚴格管制要求，以致於未來底泥之處理與處置技術將必須脫離傳統方法並且重新調整，始能因應實際之需要。在大自然之生物性硫循環中，對於環境生物技術之開發，蘊藏著之無限生機。由於在硫之生物循環中，除硫化合物種之型態有所轉變外，通常亦含會牽涉到重金屬、有機物或氮於自然或人為生態系統中之轉變與移動。因此，若能將硫細菌之生理代謝能力善加利用，應用硫生物循環於環境生物技術中，對於生物科技及環境保護將有極大之助益。

本研究之主要目標為利用硫生物循環中之硫氧化作用，發展出一套應用於處理重金屬污染底泥之環境生物技術，以達污染預防與資源循環再利用之目的。本研究計畫中首要之研究重點在於設計建立氣提式生物溶出技術，探討主要操作參數對於底泥重金屬生物溶出技術之影響，以決定最佳化操作參數。本研究中同時將以零價鐵處理生物溶出技術中所產生之金屬廢液，並探討主要操作參數對於零價鐵處理金屬廢液之影響，以決定最佳化之操作參數，最後希冀能結合生物溶出技術及零價鐵處理金屬廢液技術以發展一套經濟且可行之整合性生物復育技術用以整治重金屬污染底泥。研究果發現，在氣提式生物溶出程序之操作過程中，由於固體物含量較高之底泥具有較高之緩衝能力，pH 值下降速率隨之減緩。而當硫顆粒添加量越多時，可硫氧化菌利用之硫表面積越多，因此產生之硫酸也會越多，以致於造成 pH 值下降較快。在底泥固體物含量越高時，底泥中重金屬之溶出效率會隨之降低；而當硫顆粒添加量增加時，底泥中重金屬之溶出效率則呈現增高之趨勢。在底泥固體物含量為不高於 8% 時，在經 16 天之操作時間後，銅、鋅及鎳之最終溶出效率分別可達 50%、60% 與 50% 以上，鉻之溶出效率則低於 30%。整體而言，底泥中重金屬之最終溶出效率中以鋅及鎳較高，其次為銅，鉻之溶出效率則為最低。生物溶出程序可將底泥中可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態之重金屬有效地溶出，進而降低底泥中重金屬之生態危害性。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬廢液實驗中，零價鐵添加量及初始濃度設定之最佳操作值分別為 2.5 ~ 4.5 g/L 及 20 ~ 50 mg/L 間，金屬廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 100%、80%、40% 及 98% 以上之去除效率。

十六、英文摘要：

In the restoration strategies of river and lake, besides controlling pollution sources and building sewer system, the contaminated sediment may need dredging from the rivers or lakes. Most of sediment dredged from contaminated rivers or lakes often contain substantial amount of heavy metals and thus can not be disposed of on the land and in the water body without any treatment. To date, there are relative few researches for detoxification and decontamination processes of heavy metals in aquatic sediments

in Taiwan. In future, it is important to develop the techniques for treatment of the large quantity of dredged sediments in the remediation of contaminated rivers or lakes.

Sulfur cycle conversions do not only involve the elemental sulfur, but also directly influence organic matter, nitrogen and heavy metal conversions and fluxes within natural or man-made ecosystems. Therefore, one can also use the sulfur cycle as the driving force behind some specific related environmental biotechnological applications. Sulfur-oxidizing bacteria utilize reduced sulfur as an energy source for chemolithotrophic growth, producing soluble metal sulfates and sulfuric acid. A bioleaching process uses these biological oxidation processes of sulfur-oxidizing bacteria to extract and concentrate metals from polluted sediments, soils or solid waste. The purpose of this study is to develop an integrated bioremediation technology for sediments contaminated by heavy metals. A bioleaching process employing sulfur-oxidizing bacteria for remediation of metal-contaminated sediments was first studied. This bioleaching process will be conducted in a laboratory air-lift bioreactor. The optimal parameters of the above bioleaching process will be examined by the experiment design methods. Meanwhile, the zero-valent iron (ZVI) was also applied for treatment of the metal-containing solution produced from the bioleaching process. The affecting factors, such as dosage of ZVI and initial concentration of heavy metal, on the removal efficiency of heavy metals by ZVI in the metal-containing solution will be examined in this project. The remediation strategy of this project links bioleaching process with treatment of the resulting metal-containing solution by ZVI.

The results showed that the rates of pH reduction and metal solubilization obtained from the bioleaching experiments increased with decreasing sediment solids content and increasing sulfur concentration added. After 16 days of reaction time, the final efficiencies of Cu, Zn and Ni leached from sediments in this bioleaching process were all greater than 50% when the sediment solids content did not exceed 8%. Meanwhile, it was found that the ZVI investigated in this study effectively removes heavy metals from the metal-containing solution produced after the bioleaching process. The results of response surface methodology indicated that the maximum efficiency of metal removal was achieved at 2.5-4.5 g/l of ZVI dosage with 20-50 mg/l of initial metal

concentration, where up to 100%, 80%, 40% and 98% of Cu, Zn, Ni and Cr were removed from the waste solution.

行政院環境保護署計畫成果報告摘要（詳細版）

計畫名稱：重金屬污染底泥整合性生物復育技術之研究

計畫執行單位：國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系

計畫主持人：陳勝一

計畫期程： 100 年 11 月 26 日起 101 年 11 月 25 日止

計畫經費： 1,000 千元

前言

臺灣近年來由於工業廢水與家庭污水之排放，及農業與地表逕流之排入，導致河川及湖泊中重金屬濃度增加。重金屬進入自然水體後，主要是以溶解態之自由離子或錯合物存在。大部分之重金屬離子經由化學沈澱、離子交換、或吸附等反應，最後沈積於底泥。重金屬進入水體中，大多以溶解態的自由離子或錯合態存在，而大部份之重金屬離子可經由化學沈澱、離子交換或吸附等反應，最後沈積於底泥。另外，水體中底泥可能因為環境狀況改變時，如 pH 值與氧化還原電位之變化或有機錯合劑之存在時，都可能導致底泥中重金屬再度釋出至水中，進而被水中之生物所吸收累積，並對人類健康與生態環境構成潛在之危害。由於重金屬於底泥中具有移動現象，因此底泥除扮演著水體中重金屬之儲存槽外，亦可能同時被認為是水中重金屬污染源之一。近來底泥更已被認定是環境中之非點源污染，此種內部之非點源污染將是水體中重金屬的主要來源之一。所以，未來在河川及湖泊環境管理方面將會面臨污染底泥數量大增及含有毒物質過高等二大問題，尤其是大河川下游與沿海地區，此等問題中外皆是。民國 99 年土污法更經修正後已將一直未有明確管制法源的底泥納入管制，明確指出污染底泥之整治責任及義務，從此可知未來國內將陸續面臨污染底泥之管理、管制及整治等問題。

在評估底泥之處理及處置技術，其成本將是一個重要的考慮因素之一。一般來說，底泥之性質介於污泥與土壤之間，受污染底泥通常只需前處理，或是甚至不需前處理，將可適用於有害性污泥及土壤之處理技術。傳統技術之污泥或土壤之重金屬處理技術主要以物理化學處理為主，然而物化處理技術雖具有包括反應時間短、效率佳、空間需求少等優點，但其處理成本高同時不具環境友善性等因

素，仍為其應用上之最大限制。再加上，經固化處理後之固化物仍需掩埋處置，惟台灣土地面積有限，且固化物長期穩定性不佳，可能會對土壤與地下水造成嚴重環境污染之衝擊。有鑒於此，必須研究及建立符合經濟成本且適合於國內之受污染底泥重金屬處理技術。由於生物技術已被認為具有相當發展潛力並且可行之前瞻性技術，應用此類生物技術於環境保護中已成為國內外未來發展之趨勢。

研究方法

在環境工程之領域中，絕大多數之注意力皆放在有機物污染問題之產生、影響及防治。對於營養物質（氮、磷）之影響與去除亦是許多環境科學與工程領域之焦點。相較於含碳、氮及磷物質之環境問題，含硫物質所引起之環境問題則較少引起注意。然而，在大自然之生物性硫循環中，對於環境生物技術之開發，卻蘊藏著之無限生機。在硫之生物循環中，除硫化合物種之型態有所轉變外，通常亦含會牽涉到重金屬、有機物或氮於自然或人為生態系統中之轉變與移動。因此，若能將硫細菌之生理代謝能力善加利用，應用硫生物循環於環境生物技術中，對於生物科技及環境保護將有極大之助益。本研究之主要目標為應用有關硫循環之環境生物技術，發展一套經濟且可行之整合性生物復育技術用以整治受重金屬污染之底泥，以達真正污染防治之目的。此對於處理日益嚴重之底泥重金屬污染問題及土地資源之永續發展而言，實為最具研究價值之方向。

本研究計畫主要分為三個重點部份，其中首要之研究重點在於設計建立氣提式生物溶出技術，利用硫氧化菌對於底泥中重金屬溶出之基本理論，探討主要操作參數對於底泥重金屬生物溶出技術之影響，以決定最佳化操作參數，增進氣提式生物溶出程序於現場處理重金屬污染底泥之可行性。本研究中同時將以零價鐵處理生物溶出技術中所產生之金屬廢液，並探討主要操作參數對於零價鐵處理金屬廢液之影響，以決定最佳化之操作參數，最後希冀能結合生物溶出技術及零價鐵處理金屬廢液技術以發展一套經濟且可行之整合性生物復育技術用以整治重金屬污染底泥，並且以達真正污染防治之目的。

研究結果

1. 在藉由反覆進行馴養作業中，馴養溶液 pH 值下降速率明顯加快，顯示硫氧化

菌之活性相當好且穩定。馴養後可以順利得到活性較佳之硫氧化菌植種，以供含固體床式生物溶出程序之用，進行底泥中重金屬之溶出反應。

2. 在氣提式生物溶出程序之操作過程中，由於固體物含量較高之底泥具有較高之緩衝能力，pH 值下降速率隨之減緩；而在低固體物含量時，因緩衝能力較小，pH 值變化之趨勢較為快速。而當硫顆粒添加量越多時，可硫氧化菌利用之硫表面積越多，因此產生之硫酸也會越多，以致於造成 pH 值下降較快。
3. 氣提式生物溶出程序中，在底泥固體物含量越高時，底泥中重金屬之溶出效率會隨之降低；而當硫顆粒添加量增加時，底泥中重金屬之溶出效率則呈現增高之趨勢。在底泥固體物含量為不高於 8% 時，在經 16 天之操作時間後，銅、鋅及鎳之最終溶出效率分別可達 50%、60% 與 50% 以上，鉻之溶出效率則低於 30%。整體而言，底泥中重金屬之最終溶出效率中以鋅及鎳較高，其次為銅，鉻之溶出效率則為最低。
4. 氣提式生物溶出程序可將底泥中可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態之重金屬有效地溶出，進而降低底泥中重金屬之生態危害性。
5. 零價鐵在酸性環境下能快速與重金屬進行反應，於短時間內就能達到很高之去除效果，對於物溶出程序之金屬廢液之處理能提供另一個選擇技術。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬廢液實驗中，零價鐵添加量及初始濃度設定之最佳操作值分別為 2.5 ~ 4.5 g/L 及 20 ~ 50 mg/L 間，金屬廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 100%、80%、40% 及 98% 以上之去除效率。

結論與建議事項

1. 本計畫對於「氣提式生物溶出程序反應系統」之設計與操作等相關重點工作，經實際執行後，已有初步可行之成果，可供未來相關研究計畫及實際底泥污染工作之參考依據，同時可進一步將此反應系統提昇為連續式之操作程序，以及

藉由模場研究之計畫的推動與進行，以更完整地瞭解氣提式生物溶出程序於受重金屬污染底泥整治時實際推廣之可行性與成效。

2. 未來可以針對不同氣提式生物溶出程序反應系統之操作模式與操作條件之影響進行相關研究工作及探討，同時亦可以聚焦於如何有效地促進或提昇生物溶出程序之反應速率及處理效率，進而增進生物溶出程序應於重金屬污染底泥整治之實用性。
3. 可針對以零價鐵處理生物溶出程序中所生成之金屬廢液之技術進行更深入之探討，以獲得零價鐵處理生物溶出技術中金屬廢液之最佳化操作模式及操作參數，進而達到完全污染整治及污染預防之目標。

第一章 研究緣起

1.1 研發背景

國內河川及湖泊大多為家庭污水和工業廢水最主要之承受水體，多年來，由於工業廢水與家庭污水之排放，及農業與地表逕流之排入，導致河川及湖泊中重金屬濃度增加。然而，重金屬進入自然水體後，主要是以溶解態之自由離子或錯合物存在。通常，大部分之重金屬離子經由化學沈澱、離子交換、或吸附等反應，最後累積於底泥。另外，水體中底泥可能因為水質或環境狀況之改變，如 pH 值與氧化還原電位之變化或有機錯合劑之存在時，導致底泥中重金屬可能再度釋出至水中，進而被水中之生物所吸收累積，並對於人類健康與生態環境構成潛在之危害。由於重金屬於底泥中具有移動現象，因此底泥除扮演著水體中重金屬之儲存槽外，亦可能同時被認為是水中重金屬污染源之一 (Morillo *et al.*, 2004)。近來底泥更已被認定是環境中之非點源污染，此種內部之非點源污染將是水體中重金屬的主要來源之一 (Beck and Sanudo-Wilhelmy, 2007)。所以，未來在河川及湖泊方面將會面臨污染底泥數量大增及含有毒物質過高等二大環境問題 (Owens *et al.*, 2005)，尤其是大河川下游與沿海地區，這些問題中外皆是。自從土污法於民國 99 年修正後已將一直未有明確管制法源之底泥納入管制，明確指出污染底泥之整治責任及義務，由此可知，未來國內將陸續面臨污染底泥之管理、管制及整治等問題。

目前，歐美等先進國家更將底泥品質標準視為水質品質標準之延伸。由於，底泥污染為河川及湖泊環境惡化成不可忽視之一環，為避免污染擴散及河川、湖泊環境之永續利用，因此在進行河川及湖泊環境管理時必需以整體性之策略才能得到立竿見影之成效。在河川及湖泊污染整治過程中，隨著各種河川及湖泊外部污染源逐步得到控制後，受污染底泥之疏浚亦是整治方案之一。屆時必定會產生大量之受重金屬污染底泥，而此等受污染底泥並不能隨意棄置，必需經過處理後才能進一步做最終處置，才不致於使重金屬再度進入環境中造成二次污染。同時，目前國內在處理污水廠所產生之污泥時大多是利用掩埋法，而若往後疏浚後之大量底泥亦以掩埋法時，在掩埋場用地極度缺乏之狀況下，如此將不是長久之

計，因此，勢必朝向底泥資源化處理之目標進行，如農地利用或提煉成建材，不僅可解決廢棄底泥之二次污染問題，同時亦可減少環境開挖所造成之破壞。而在底泥再利用時，避免底泥中含過量污染性之重金屬將是首要課題，其次才是再利用之考量。

在評估底泥之處理及處置技術，其成本將是一個重要的考慮因素之一。一般來說，底泥之性質介於土壤與污泥之間，受污染底泥通常只需前處理，或是甚至不需前處理，將可適用於有害性污泥及土壤之處理技術。對於土壤及底泥之重金屬污染，傳統之整治復育或處理，係將污染物藉由物化處理等工程技術加以去除，此類技術在使用上之主要缺點，為處理效果不佳及處理成本過高。而對於含重金屬之污泥處理，傳統處理方式為固化處理，雖具有包括反應時間短、效率佳、空間需求少等優點，但其處理成本高同時不具環境友善性等因素，仍為其應用上之最大限制 (Kim *et al.*, 2005)。經固化處理後之固化物仍需掩埋處置，而且固化物長期穩定性不佳，可能會造成重金屬滲漏之二次公害問題。現今之環境技術已將焦點從傳統之管末處理轉移到污染預防與資源循環利用，此亦為前瞻性環境技術所強調之觀念。而生物復育技術 (bioremediation) 係利用微生物或微生物程序，轉換或分解污染物，以達整治之目標。採用生物技術之優點包括處理費用低、環境親和力高、處理效率佳等。由於生物技術已被認為具有相當發展潛力並且可行之前瞻性技術，應用此類生物技術於環境保護中已成為國內外未來發展之趨勢。通常，生物處理技術依作用機制可分為生物促進法 (biostimulation) 及生物增效法 (bioaugmentation) 二類。前者乃是利用存在於被處理物質中之原有微生物，供給營養鹽及空氣等條件，刺激並活化該微生物，加速處理速率；後者則是將人為馴養具高活性或能促進處理效能之微生物加入待處理物質中，此方法並非替代現有的細菌群，但可以提高菌群在某些特定情況下的反應力，或增強菌群促進處理之能力，從而提高處理效果。生物增效法通常是自環境中篩選或分離出特定之微生物菌種，經過特定方法製成微生物製劑，可應用於改良一般廢水、廢棄物之處理或是土壤及地下水之污染整治。廣泛地說，凡是利用微生物進行廢水或廢棄物處理之領域，皆可以進行生物增效法。

1.2 研發動機

相對於含碳、氮及磷物質之環境技術研發，含硫物質環境技術之研發則較少引起注意。在硫之生物循環中，除硫化合物種之型態有所轉變外，通常亦會牽涉到重金屬於自然或人為生態系統中之轉變與移動。因此，若能將硫細菌之生理代謝能力善加利用，應用硫生物循環於環境生物技術中，對於生物科技及環境保護將有極大之助益。在硫氧化作用之運用方面，因為硫氧化作用之最終產物為硫酸或硫酸鹽，其為高溶解性之物種，同時亦可產生酸化現象，因此，通常皆伴隨重金屬溶出之反應。過去在採礦工業中，已採用多年之生物濕式冶金法 (biohydrometallurgy) 主要是利用硫氧化菌之氧化及產酸能力，將礦石或礦渣中之金屬萃取出來，以回收金屬 (Acar *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2008)，由於其效率極佳，甚至已有商業規模之運轉。但此類生物技術於環境工程方面並未受到廣泛之應用，雖近年來有研究亦利用類似之生物溶出法 (bioleaching) 回收或移除工業廢棄物、污泥或底泥中之重金屬 (Xiang *et al.*, 2000; Chen and Lin, 2001a, b; Chen *et al.*, 2003a, b; Chen and Lin, 2004a, 2004b, 2009, 2010; Chen and Pan, 2010; Löser *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2008; Akinci and Guven, 2011)，但仍然處於小規模之實驗研究階段。

雖然，生物溶出技術近年來已逐漸受到重視，但是有關於生物溶出技術之商業化應用則非常少見，而其主要原因之一為，在生物溶出技術中，當硫氧化菌有效地將重金屬自固態物質中去除後，由於重金屬無法像有機物般為微生物所分解或破壞，因此皆會於處理後產生含高濃度硫酸根離子及重金屬之酸性廢液，而此部分之廢液通常必須再以其他方法或技術加以處理，此亦成為生物溶出技術中必須克服之缺點。近年來雖有研究以化學沉降法、薄膜分離法、溶劑萃取法及電解法等技術來處理生物溶出技術後之酸性金屬廢液 (Meunier *et al.*, 2003; Ortega *et al.*, 2007, 2008)，但無論使用上述何種方法，在操作成本與去除效果上都有讓人無法滿意的地方 (Guha and Bhargava, 2005)。零價鐵處理污染物之技術為近幾年

新興的技術之一，已被證實能處理多種污染物，如重金屬、硝酸鹽等 (Choe *et al.*, 2000; Ponder *et al.*, 2000; Wilkin and McNeil, 2003; Chen *et al.*, 2005)，通常零價鐵處理重金屬污染物之相關機制包括：氧化還原反應、表面吸附、沉澱作用及共沉澱作用 (Nikolaidis *et al.*, 2003; Dries *et al.*, 2005; Rangsviek and Jekel, 2005; Bartzas *et al.*, 2006)。本研究之主要目標為應用硫生物氧化作用之重金屬生物溶出技術，並且結合零價鐵處理金屬廢液之技術發展一套經濟且可行之整合性生物復育技術用以整治受重金屬污染之底泥，以達真正污染防治之目的。此對於處理日益嚴重之底泥重金屬污染問題及土地資源之永續發展而言，實為最具研究價值之方向。

第二章 計畫目的

目前國內對於受污染河川及湖泊之整治極為重視，在河川及湖泊整治方案中底泥之浚渫與浚渫後受污染底泥之處理亦是重要的課題之一，同時面對未來環境永續發展之趨勢，以及生物技術發展之潮流，生物處理技術或資源化技術將是處理受重金屬污染底泥可行之道。由於，國內有關於受污染底泥處理技術之研究很少，有鑒於此，必須研究及建立符合經濟成本且適合於國內之受污染底泥處理技術。

本研究之目的主要著重於改進重金屬生物溶出之反應槽型式，建立氣提式 (air-lift) 之底泥重金屬生物溶出技術，提昇生物溶出程序於受污染底泥整治之實用性，並探討主要操作參數對於底泥重金屬生物溶出現場處理技術之影響，以決定最佳操作參數，並推算出反應動力式。同時，本研究中將以零價鐵處理生物溶出技術中所產生之金屬廢液，並探討主要操作參數對於零價鐵處理金屬廢液之影響，以決定最佳化之操作參數。本研究主要在不同之操作條件下進行氣提式生物溶出實驗，探討不同操作參數之影響，以求得重金屬自底泥中移除之最佳處理效率，同時亦對微生物於底泥中重金屬溶出進行學理上之探討，以對於氣提式生物溶出技術有進一步之瞭解；並結合零價鐵處理金屬廢液之技術，以達完全污染整治及污染預防之目標，以作為未來此程序實際運用於受污染底泥生物復育時之設計參考。

第三章 國內外相關之研究概況及評述

3.1 底泥中重金屬之鍵結型態

重金屬以何種鍵結型態累積於底泥顆粒中，通常在重金屬進入水中後已經完成初步之化學結合，再藉重力沈降作用形成底泥。而重金屬在水與底泥顆粒間之主要鍵結機制可分為：(1) 吸附與脫附作用；(2) 金屬碳酸鹽的形成與分解；(3) 金屬錯合物的形成與分解；(4) 金屬水解複合物的沈澱與溶解；(5) 金屬受其他金屬水解複合物或錯合物的共沈澱作用；(6) 金屬硫化物的厭氧環境的沉降與好氧條件下的溶解；(7) 進入礦物晶格中的內層吸附 (Calmano et al., 1993)。因此，底泥中重金屬之鍵結作用極複雜。對於底泥中重金屬鍵結型態的研究，主要根據研究目的差異、需求及分析方法予以區分不同的重金屬鍵結型態，常見的分類方式如表 3-1 所示。一般而言，表中各文獻對於殘存態的定義大致差異不大，主要為強酸高溫下才可將之萃取出之金屬鍵結型態。移動態 (mobile phase) 相當於可交換態 (exchangeable phase) 及碳酸鹽結合態 (carbonate phase) 或可交換態 (exchangeable phase) 與易還原態 (easily reducing phase)；較穩定的移動態 (mobile-stable phase) 相當於鐵錳氧化物結合態 (Bound to Fe/Mn oxides) 及有機物/硫化物結合態 (bound to organic matters and sulfides) 或中等還原態 (moderately reducing phase)。

自 1970 年代起，學者開始應用連續萃取法 (sequential extraction procedure) 於土壤及底泥金屬鍵結型態之相關研究，其中包括底泥金屬鍵結型態分析，污染物長時間的排放潛勢研究，污染物在地質化學上的分佈型態，及模擬環境劇烈改變時，重金屬鍵結型態的移動情形 (mobility)。連續萃取方法已被廣泛的應用於底泥或土壤相態的研究 (Gemma, 1997)。連續萃取方法之基本原理，在於運用萃取劑之不同萃取能力，對底泥或土壤進行連續萃取，如此即可將其中不同鍵結型態之金屬，由鍵結較弱至鍵結較強，逐一萃取出。

表 3.1 底泥中重金屬鍵結型態分類方式

重金屬鍵結型態	參考文獻
(1) 可交換態、(2) 碳酸鹽結合態、(3) 鐵錳氧化物結合態	Tessier <i>et al.</i> (1979)
(4) 有機物/硫化物結合態、(5) 殘存態	Lin <i>et al.</i> (1999)
(1) 水溶態、(2) 可交換態、(3) 碳酸鹽結合態	Gemma (1997)
(4) 鐵錳氧化物結合態、(5) 有機物/硫化物結合態	
(6) 殘存態	
(1) 可交換態、(2) 易還原態、(3) 中等還原態、(4) 殘存態	Calmano <i>et al.</i> (1993)
(1) 移動態、(2) 穩定態、(3) 殘存態	Maiz <i>et al.</i> (1997)

由於 Tessier *et al.* (1979) 所提出之連續萃取法，為最普遍被採用之重金屬鍵結型態分類方式，因此本研究中底泥重金屬鍵結型態之分類主要是參考 Tessier *et al.* (1979) 所提出之重金屬鍵結型態分類方式，將底泥中重金屬鍵結之主要型態可分為五大類：(1) 可交換態(exchangeable) (2) 碳酸鹽結合態 (carbonates) (3) 鐵/錳氧化物結合態 (Fe/Mn oxides) (4) 有機物/硫化物結合態 (organics/sulfides) (5) 殘餘態 (residual)。基本上，連續萃取法所使用之萃取劑依其萃取步驟上的原理及萃取劑之形式，主要分為：無緩衝性的鹽類、弱酸鹽、還原劑、氧化劑及強酸，其中，金屬可交換相及碳酸鹽相的萃取劑稱為軟性萃取劑，原理為應用具緩衝能力的鹽類或對金屬具錯合能力化學藥品，對陽離子形成穩定的錯合物種，此類化學藥劑對於結合於鐵錳氧化物，有機結合相及殘存相中的重金屬不具交換能力 (Gemma, 1997)。茲將各種重金屬鍵結型態之特性分述如下：

1. 可交換態

離子可交換態的成因是底泥顆粒對金屬離子的吸附作用所產生，主要的陽離子吸附反應包括：表面吸附、離子交換吸附與特定性吸附等三類 (Mcbride, 1994)。金屬可交換態被認為是五項物種之中，最不穩定並最具環境危害潛勢的一

種 (Kabata-Pendias, 1993)，底泥中金屬可交換態與孔隙間的溶解性金屬離子呈化學的動態平衡，因此，底泥環境因子的輕微改變，即會反應出金屬在固液相中濃度的改變，當微量金屬的可交換之濃度增加時，可被視為一種污染指標。研究結果發現，離子可交換態的金屬極易受水中金屬濃度及 pH 值的影響，當水體的離子濃度、氧化還原狀況或酸鹼值改變時，會造成底泥中黏土質或有機物表面金屬的吸附或脫附的現象。就 pH 值改變而言，水體 pH 值的增加將促使底泥顆粒表面的負電荷增加，有助於金屬陽離子的吸附；反之，則金屬可能再釋出；愈容易水解的金屬，形成可交換態的金屬物種的機率愈大。因此，當水體環境改變時，底泥中可交換態的金屬，可被優先釋出或吸附 (Keller and Vedy, 1994)。

2. 碳酸鹽結合態

金屬與水相中的碳酸根結合成不溶解的碳酸鹽，鍵結相態則定義為碳酸鹽結合態。碳酸根離子的主要來源為大氣中二氧化碳的溶解，但大氣的二氧化碳大致是恆定的，故碳酸鹽的多寡主要受 pH 的影響，pH 降低時，氫離子增加，水中碳酸根濃度降低，底泥中金屬碳酸鹽會被釋溶解，而使碳酸鹽結合態含量降低。故碳酸鹽結合態變化主要受 pH 的改變而影響 (Shuman, 1991)。

3. 鐵/錳氧化物結合態

金屬的鐵/錳氧化物結合態亦稱為還原態金屬(reducible phase)，係指金屬離子受鐵/錳氧化物吸附或產生共沈澱，及不溶性金屬氫氧化物兩部分。在好氧環境下，鐵/錳氧化物可蓄積大量的金屬；鐵/錳氧化物結合態的主要因子為氧化還原電位及 pH 值，當由氧化狀態轉為還原環境時，與鐵/錳氧化物結合態之金屬會逐漸被釋出，成為水中金屬之來源，因在於氧化狀態之下，鐵以三價鐵為最穩定的型態，最易形成三價之氫氧化鐵，並吸附重金屬。當水體呈現還原狀態時，三價鐵被還原成二價鐵，錳氧化物亦被還原，造成鐵/錳氧化物結合態之金屬再釋出至水體。當水體 pH 值增加時，水中之金屬離子容易水解形成氫氧化物而沉降於底泥中，由於金屬與鐵及錳之氧化物結合力有所差異，因此可細分為二，與錳氧化

物結合之金屬又稱為易還原態；與鐵氧化物結合之金屬則稱為中等還原態 (Calmano *et al.*, 1993)，與錳氧化物結合之金屬鍵結較鐵氧化物結合之金屬弱。

4. 有機物/硫化物結合態

有機物/硫化物結合態係指金屬與硫離子形成硫化物沈澱或是與有機物形成錯合物沈澱，此相態又被歸類為可氧化態 (oxidizable)。在強還原條件下，底泥通常為厭氧狀態，水中的硫酸根會還原成二價硫離子，二價硫離子與金屬離子產生反應，形成金屬硫化物沉澱。因此，氧化還原條件影響金屬硫化物的變動。在各類有機質中，天然水中以腐植質含有比例為最高，而腐植質與金屬結合之有機錯合物，為底泥中金屬之有機結合態的主要途徑 (Masataka, 1992)。

5. 殘存態

經由前四個步驟萃取後的殘餘部分則稱為殘存態，此部分之金屬主要存在於底泥礦物晶格中，為天然存在者；由於底泥礦物的結構表面存在空隙，所以使夠小的金屬陽離子能穿透至晶格中，除非結構遭破壞，否則此部分之金屬不易再釋出至水中。

3.2 生物溶出技術中重金屬之溶出機制

所謂之生物溶出法即為，固態物質中重金屬之溶出主要是藉由微生物之代謝作用，或是與微生物之代謝產物反應所造成的，因此生物溶出法可說是屬於一種生物催化反應程序。通常生物溶出技術是指利用微生物在好氧及酸性環境下，進行重金屬污染物之去除，而其去除機制主要為透過微生物之直接及間接反應機制 (圖 3.1)。

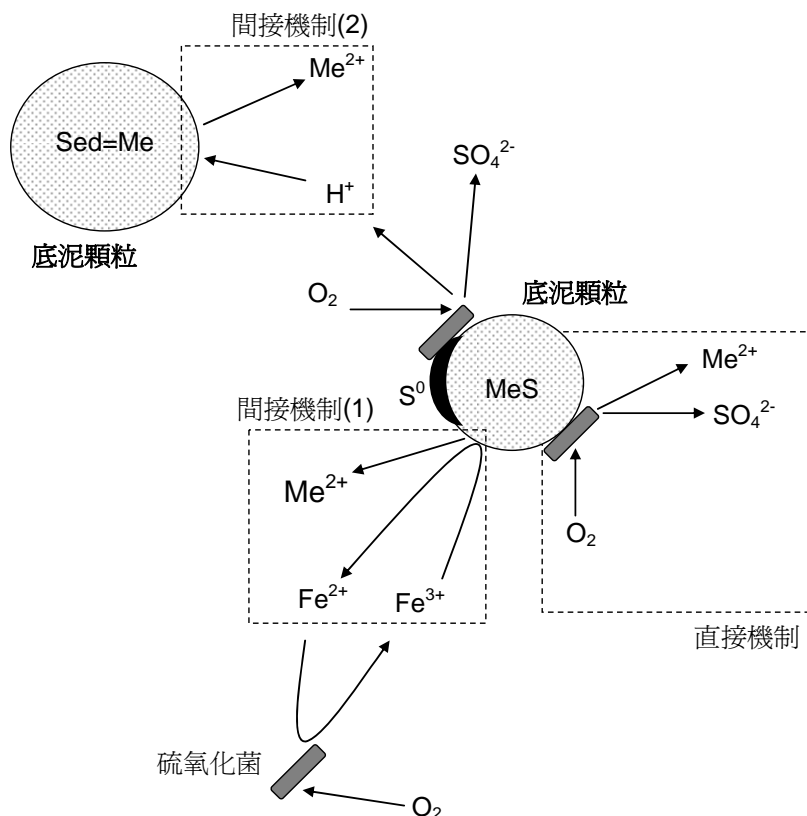


圖 3.1 生物溶出技術中重金屬溶出之反應機制

1. 直接機制

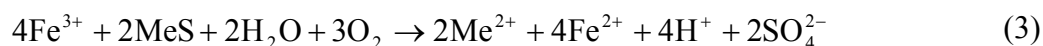
直接機制通常為硫氧化菌吸附於金屬硫化物表面，利用酵素作用將底泥中不溶性之金屬硫化物直接氧化成可溶性之金屬硫酸鹽，進而使金屬自底泥顆粒中轉移至溶液中，如圖 3.1 與反應式 (1) 所示。



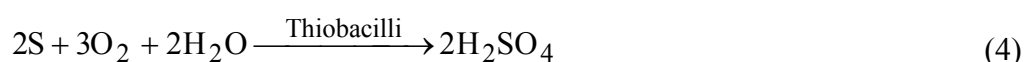
2. 間接機制

間接機制一般可分為二種形式，第一種為鐵離子所進行之間接機制。首先硫鐵氧化菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 將二價鐵氧化成三價鐵，三價鐵再將底泥中之金屬硫化物氧化成金屬硫酸鹽，將重金屬溶出至溶液中，如圖 3.1 之間

接機制 (1) 所示，其典型之反應可以下列反應式 (2) 與反應式 (3) 表示，其中反應式 (3) 純粹是化學反應。



另外一種間接機制為元素硫被硫氧化菌氧化產生硫酸所引起的，因為硫酸之生成而使 pH 值下降，氫離子與底泥顆粒中金屬進行置換反應，如此便可將重金屬從底泥中溶出，如圖 3.1 之間接機制 (2) 及反應式 (4) 所示。然而，在以單一之 *At. ferrooxidans* 或是混合 *At. ferrooxidans* 與 *At. thiooxidans* 做為生物溶出技術中之植菌時，造成重金屬溶出之作用為反應式 (1) 至反應式 (4)；若利用 *At. thiooxidans* 或 *Thiobacillus thioparus* 為單一或混合植種時，則造成重金屬溶出之作用僅為反應式 (1) 及反應式 (4)。



3.3 生物溶出技術中菌種之生理特性

一般參與生物溶出反應之細菌與其他細菌有許多不同之處，其中最主要之特色為生物溶出法中之微生物通常具有特殊之生理適應能力，可在不適合一般細菌生存之狀況中生長，特別是高濃度氫離子及金屬離子之環境，而此等特殊之生理特性則是生物溶出法中微生物所需且最重要之特性。一般而言，而這些細菌皆為化學自營菌，藉由氧化二價鐵、元素硫及還原硫，以獲得生長所需之能量，因此大多屬於硫氧化菌屬 (*Acidithiobacillus* 或 *Thiobacillus*)。而其必須生長於酸性條件之環境，而隨著菌種的不同，也有不同的適應範圍；如 *At. ferrooxidans* 及 *At. thiooxidans* 一般必須生長在 pH 4.0 以下的酸性環境，才能進行生物溶出反應，屬於嗜酸菌，而像 *Thiobacillus thioparus* 適合生長之 pH 範圍為 5.9~9.0，屬於微嗜酸菌 (Valenzuela *et al.*, 2006)。目前在生物溶出技術中，應用最廣泛之菌種為 *At. ferrooxidans*、*At. thiooxidans*、*L. ferrooxidans* 及 *T. thioparus*，此等菌種主

要之生理特性如表 3.2 所示。其中 *At. ferrooxidans* 為桿狀菌，適合生長之溫度範圍為 30~35°C，可氧化二價鐵或氧化元素硫及還原硫，適合之 pH 最佳範圍為 1.5~4，當 pH 2 時生長速率最快 (Rawlings, 2002; Wong *et al.*, 2002)。另外，在酸礦排水或污泥中廣泛存在的 *At. thiooxidans* 亦是主要反應菌種之一，但其只能經由氧化元素硫或硫代硫酸鈉等還原性硫以獲得能量。而 *L. ferrooxidans* 為螺旋狀，與硫氧化菌屬之生理特性相似，可藉由氧化二價鐵，但無法氧化元素硫。而 *T. thioparus* 亦為桿狀菌，屬格蘭氏陰性之無鞭毛細菌。其細胞質中無明顯含硫之內含物，無法氧化二價鐵只能氧化元素硫及還原硫。*T. thioparus* 在 pH 為 6~8 時生長速率最快，適合生長之溫度範圍為 10~37°C，最大生長溫度為 25~30°C (Nemati and Harrison, 2000)。一般而言，若於生物溶出法中以嗜酸性硫氧化菌 (*At. ferrooxidans* 或 *At. thiooxidans*) 為主要菌種時，其生物溶出系統中必須預先加酸以降低 pH 至 4 以下，因此將使生物溶出技術之操作成本增加。若生物溶出技術所採用之硫氧化菌為微嗜酸菌及嗜酸菌混合植種時，其生物溶出反應系統可以從中性 pH 值範圍開始操作，不須預先酸化，可有效降低操作成本 (Chen and Lin, 2001a)。

表 3.2 生物溶出技術主要菌種之生理特性

	<i>At. ferrooxidans</i>	<i>At. thiooxidans</i>	<i>L. ferrooxidans</i>	<i>T. thioparus</i>
形態	桿狀	桿狀	螺旋狀	桿狀
最適溫度 (°C)	30~35	28~30	25~35	20~35
最適 pH	1.5~2.0	1.5~2.0	1.8~1.5	5.9~9.0
好氧性	好氧	好氧	好氧	好氧
碳源 (CO ₂)	是	是	是	是
能源	Fe ²⁺ , S	S	Fe ²⁺	S
電子接受者	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺

資料來源：Kim *et al.* (2005); Kumar and Nagendran (2007); Rawlings (2002); Wong *et al.* (2002)

3.4 重金屬生物溶出法之影響因子

在生物溶出技術中，主要之影響因子有系統之固體物濃度、含硫基質添加量，反應菌種之特性，溶氧濃度，溶出系統之溶氧濃度變化以及 pH 值與氧化還原電位等。茲就各主要影響因子說明如下：

1. 固體物濃度

在生物溶出系統中，固體物濃度可視為主要的影響因子之一，當系統中的固體物濃度高時，其具有較高的緩衝能力，故在生物溶出反應中必須產生大量的酸，才能達到金屬溶出的界限值，反之，當系統中之固體物濃度低時，由於其緩衝能力較低（圖 3.2(a) 所示），故較易達到金屬溶出之界限值，進而將金屬至固體物中溶出 (Park *et al.*, 2007)。通常在生物溶出技術中，藉由固體物濃度的高低，以瞭解生物溶出程序處理效率與固體物濃度兩者之關係，可以進一步探討最佳處理量，而處理量的多寡可視為決定處理設備體積及處理花費之重要因子。若能有效處理較高的固體物濃度時，可以減小處理設備體積，也就是能減少相當多的建設處理設備花費。在底泥重金屬堆浸型 (heap) 生物溶出研究中發現，在不同的固體物處理量下，當固體物處理量提高，其不論在 pH 酸化速率、產酸率及重金屬溶出率，皆有明顯遞減之趨勢。而在懸浮式 (suspension) 生物溶出研究中，亦發現當系統中之固體物濃度低時，其金屬溶出效率較固體物濃度高時來得佳，由此可證明前述之論點，對於溶出系統之影響 (Tipre and Dave, 2007; Löser *et al.*, 2006)。

而系統中固體物濃度所造成之影響，除了固體物濃度因其本身具有的緩衝能力，所造成金屬溶出效率之影響外，固體間之顆粒的碰撞，也是其主要的影響因子，即當系統中固體物濃度高，表示在反應系統中顆粒間的碰撞機會大增，由於生物溶出反應期間，硫氧化菌必須吸附於顆粒表面上，因此當固體物顆粒過多，易造成硫氧化菌不易吸附於其表面上以進行氧化反應，所以易造成金屬溶出效果下降 (Uryga *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2007)。另一方面，在生物溶出技術中可能

會因為反應系統中固體物濃度較高，而使得氧氣之傳遞係數 (oxygen transfer coefficient) 下降，進一步影響到反應系統中溶氧濃度及硫氧化菌之生物活性，而造成重金屬溶出速率及效率受到明顯之影響 (Chen and Lin, 2000a)，如圖 3.2(b) 所示。

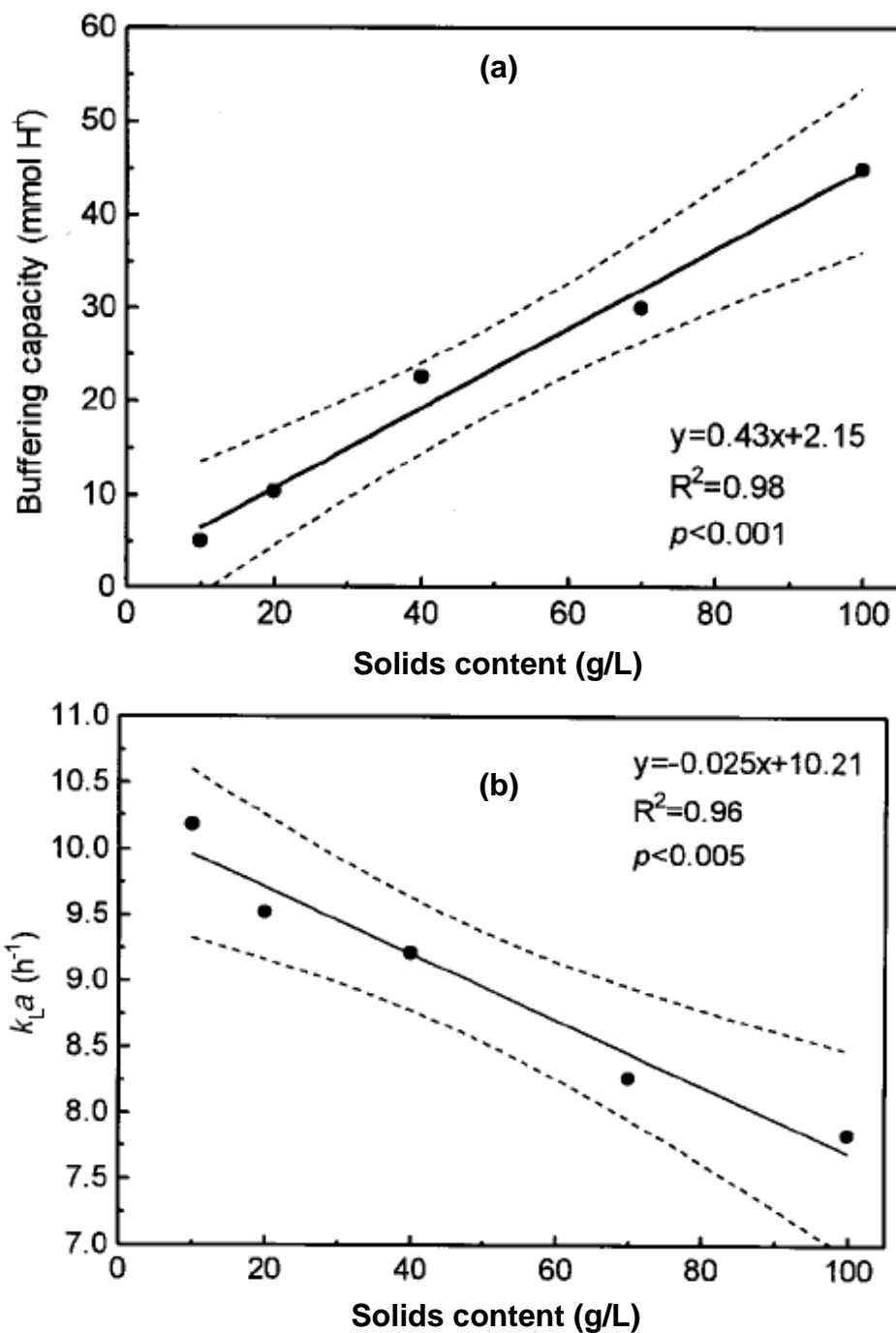


圖 3.2 生物溶出技術中固體物濃度與 (a) 緩衝能力、(b) 氧氣傳遞係數之關係
(Chen and Lin, 2000a)

2. 含硫基質添加量

在生物溶出技術中，硫氧化菌必須藉由吸附於硫化物表面，進行氧化反應，來獲得能源，因此一般在生物溶出系統中，必須添加元素硫或還原硫等含硫基質，來提高硫氧化菌的生長能力。由生物溶出機制可知，硫氧化菌除了可藉由直接吸附於固體表面上，進行直接氧化，將金屬與處理物分離，也可藉由硫氧化菌與元素硫反應，所代謝之硫酸根離子，與處理物反應進行金屬溶出。由此可知，當反應系統中，其元素硫濃度高時，即表示硫氧化菌所能吸附之硫表面積大，因此提高產酸速率。由於，元素硫於生物溶出過程中並沒有被利用，且無法回收。這些殘留之元素硫易使處理後的底泥再酸化，進而有二次污染問題之疑慮，所以在生物溶出法之最佳化過程中，必須求得含硫基質最佳之添加量。但其添加量有一最佳值，若超過其最佳添加量，則會造成抑制現象。當系統中之硫添加量過量時，其產酸能力有抑制之情形，像在相關研究中，其利用硫粉作為硫氧化菌之基質，其溶出系統中之產酸速率，如先前所述，硫含量越高其產酸能力越好，但當其添加量超過 0.5% (w/v) 以上時，其產酸速率有減緩之趨勢 (Chen and Lin, 2001b)，如圖 3.3 所示。

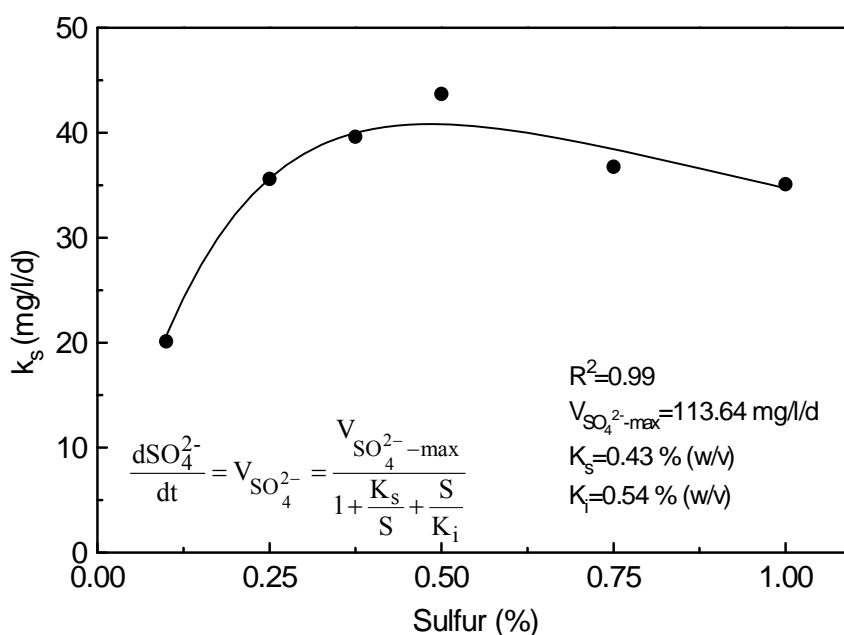


圖 3.3 生物溶出技術中基質添加量與產酸速率之關係 (Chen and Lin, 2001b)

3. 菌種之特性

在生物溶出技術中所採用的菌種，可以決定系統中各類金屬溶出的效果。由於不同的硫氧化菌或鐵氧化菌，其對於重金屬的去除機制與效果，也不盡相同。近年來，已有許多關於採用純菌或混合菌對於生物溶出技術影響之研究，由研究結果得知，當採用混合菌作為反應菌種時，重金屬之溶出效率，都較採用純菌時來的佳。在 Akcil *et al* (2007) 之研究中提到，當採用純菌時，其在反應過程中，會在固體顆粒表面上生成一些還原態之物質，例如元素硫、鐵離子沉澱及金屬硫化物等，造成溶出速率變慢以及無法完全溶出。而若採用混合菌時，可以彌補硫氧化菌 (*At. thiooxidans*) 以及鐵氧化菌 (*At. ferrooxidans*) 在金屬溶出能力上的缺陷，結合兩者之優勢，因此在反應系統中，其菌種濃度及溶出效率，往往會較採用單一純菌高 (Akcil *et al.*, 2007; Foucher *et al.*, 2003)。

4. pH 值與氧化還原電位

生物溶出程序中操作條件之選擇，不外乎是為了獲取最佳之微生物生長速率，以達到重金屬最佳處理效率。然而在生物溶出程序中主要參與反應之硫氧化菌通常包含微嗜酸菌與嗜酸菌等二大類，因此，反應初始之 pH 值更是直接影響微生物生長條件之一。一般若利用嗜酸菌為生物溶出法中主要作用之微生物，則必須加酸，使其初始 pH 值控制於 4.0 左右；若是利用微嗜酸菌及嗜酸菌混合菌種，則其反應之初始 pH 值通常並不需要特別控制 (Chen and Lin, 2000a; Wong *et al.*, 2002)。一般而言，在使用微嗜酸菌及嗜酸菌為混合植種之生物溶出程序中，反應初始 pH 值之差異並不會明顯地影響生物溶出程序中重金屬之溶出效率與硫氧化菌之產酸速率，而其主要是影響微嗜酸菌與嗜酸菌數量優勢之差異，以及酸劑之使用量與處理成本，通常以初始 pH 為中性最具成本效益。在生物溶出法之處理過程中，由於硫氧化菌之氧化作用及酸化作用，致使系統之 pH 下降及 ORP 上升，而重金屬隨之溶出。一般而言，重金屬溶出效率隨 pH 降低、ORP 升高而增加，因此藉由 pH 與 ORP 之量測可迅速地判定操作狀況之好壞與處理效

率。當以生物溶出法處理厭氧污泥時，重金屬之溶出率與 pH 及 ORP 成線性關係 (Blais *et al.*, 2004)。另外，若利用生物溶出法去除底泥中之重金屬時，pH 值將是直接影響重金屬溶出效率之因素，且重金屬溶出效率與 pH 值呈現良好之相關性 (Chen and Lin, 2001a)，如圖 3.4 所示。

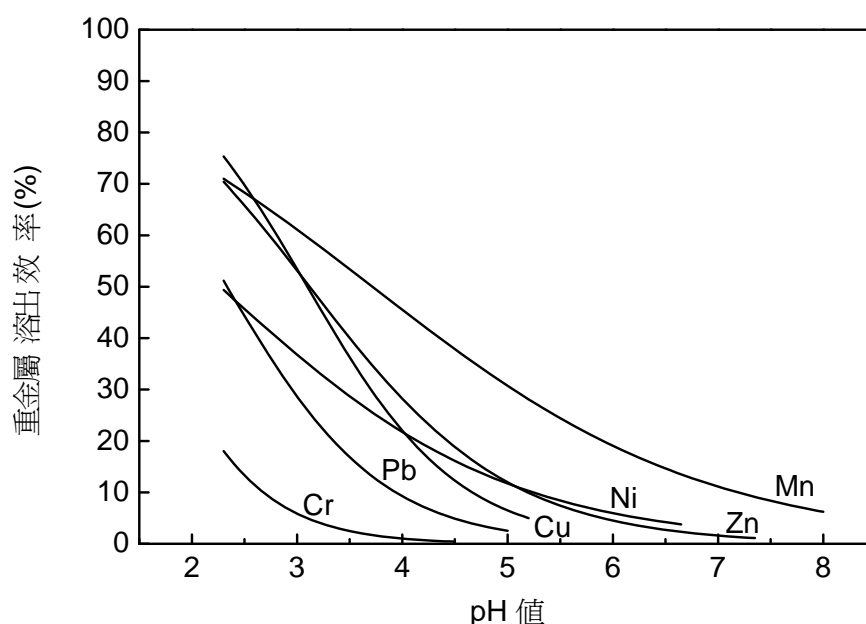


圖 3.4 生物溶出技術中 pH 值與重金屬溶出效率之關係 (Chen and Lin, 2001a)

5. 溶氧濃度

由於生物溶出過程中主要作用的細菌都屬於好氧性化學自營菌，氧氣之供應量與細菌的生長與活性密切相關。在相關研究結果中發現，在生物溶出過程中，由於硫氧化菌必須仰賴氧分子，在結晶體或表面上進行氧化反應，因此氧氣在溶出系統中的濃度，會影響生物溶出反應中，重金屬溶出及產酸效果 (Seidel *et al.*, 2006)。在研究中更指出，利用生物溶出技術處理污泥時，其系統中之溶氧值需達 2.0 mg/L 以上，其溶出系統才能有效地酸化，在研究中發現硫氧化菌在生長期間，其要形成一單位的細胞除了要有必須的營養源之外，在生成之過程中都必須要有氧分子的參與，才能進行。由此可知，生物溶出系統的溶氧濃度，對於硫氧化菌的生長及氧化能力極為重要 (Filali-Meknassi *et al.*, 2000; Lizama, 2001)。

3.5 生物溶出技術於重金屬污染復育之應用

生物溶出技術以往大都應用於金屬採礦工業與酸礦廢水之處理，由於處理效率極佳，甚至已有商業規模之運轉，但生物溶出技術於環境工程方面並未受到廣泛之應用，時至今日，仍然處於實驗研究之階段。通常生物溶出技術主要應用於處理含重金屬之工業廢棄物、煤炭、底泥及污泥。表 3.3 為生物溶出技術於重金屬污染復育應用之特性比較。一般而言，適用於生物溶出技術之待處理固態物質皆有一共同點，即此類固體物質中，如工業廢棄物、煤炭、底泥及污泥，皆含有相當比例之金屬硫化物。由前述重金屬生物溶出之機制中可以瞭解，金屬硫化物被硫氧化菌氧化的反應為重金屬溶解機制之一，此又為生物溶出技術優於化學溶出技術之處，因為金屬硫化物難為一般化學性酸所溶解。同時由表 3.3 中得知，生物溶出技術中所利用之微生物主要有 *At. ferrooxidans*、*At. thiooxidans* 與 *T. thioparus* 等硫氧化菌，其來源主要是純種菌植種或固體物質中之原生硫氧化菌，而其植種方式可為單一菌種或混合菌種植入。一般來說，以經活化後之原生硫氧化菌為植種時，重金屬於生物溶出技術中之溶出效率會較以純菌為植種時高，而選擇純菌植種或經活化之原生硫氧化菌為植種，有時須考慮原固體物質之特性，因此類之硫氧化菌皆屬於好氧性細菌，若原固體物質為厭氧狀態之物質則較難活化出所須之硫氧化菌。

當生物溶出技術中所植種之硫氧化菌為嗜酸性細菌 (*At. ferrooxidans* 或 *At. thiooxidans*) 時，其系統中須預先加酸以降低 pH 值至 4 以下，因此將使生物溶出技術之操作成本增加。若生物溶出技術中所植種之硫氧化菌為微酸性細菌 (*T. thioparus*) 時，其系統中 pH 值大都介於為 7~8 間，不須預先酸化。因此近年來，已逐漸於生物溶出技術中以微酸性細菌與嗜酸性細菌為混合植種，除可減少操作成本外，且同時具有較佳之處理效率。由表 3.3 中亦可得知不同重金屬於生物溶出技術中之溶出效率，大致上以鋅、錳及銅最佳，溶出效率大都可達 80% 以上；其次為鎳及鎘，溶出效率介於 40~60%；而鉛及鉻之溶出效率較差，溶出效率大都低於 50%，其主要是因為於生物溶出法中會形成溶解度較低之硫酸鉛沉澱物，而且由於鉻於固體顆粒中易形成較強之鍵結，因此比較難溶出。而汞之溶出效率約為 40% 左右。以上可知，生物溶出程序確實適合於處理含重金屬之固體物質。

表 3.3 生物溶出程序於重金屬污染復育之運用

處理目標物	微生物	植種	基質	固體物濃度 (g/L)	初始 pH 值	金屬溶出效率 (%)
工業廢棄物	<i>At. thiooxidans</i>	純菌	元素硫	10-100	2.4	鈎 (5-100)、鋅 (95)、鉻 (1-85)
煤炭	<i>At. ferrooxidans</i>	純菌	亞鐵離子	40	2.0	汞(38-42)
	<i>At. thiooxidans</i>		元素硫		5.0	
受污染底泥	<i>At. ferrooxidans</i>	純菌	亞鐵離子	30	4.0	鋅 (80)、鉛 (47)、銅 (43)
	<i>Thiobacillus</i> 屬	原生菌	元素硫	620	5.7	鋅 (79)、鎘 (76)、錳 (70)、鈷 (69) 鎳 (66)、銅 (31)、鉻 (1)、鉛 (1)
	<i>At. ferrooxidans</i>	原生菌	亞鐵離子	35	4.5	鋅 (98)、鉛 (71)、銅 (64)、鉻 (13)
	<i>T. thioparus</i>	混合純菌	元素硫	10-100	7.0	銅 (82-95)、錳 (55-73)、鋅 (58-70)
	<i>At. thiooxidans</i>					鉛 (33-72)、鎳 (33-65)、鉻 (9-20)
	<i>T. thioparus</i>	混合純菌	元素硫	20	7.0	銅 (97-99)、錳 (62-68)、鋅 (96-98)
	<i>At. thiooxidans</i>					鉛 (73-87)、鎳 (31-50)
厭氧消化污泥	<i>At. ferrooxidans</i>	混合純菌	亞鐵離子	30	4.0	鋅 (96)、銅 (75)、鉛 (55)、鎘(50)
	<i>At. thiooxidans</i>		硫代硫酸鈉			
	<i>At. ferrooxidans</i>	純菌	亞鐵離子	30	4.0	鋅 (90)、銅 (65)、鉛 (47)、鎘 (40)
	<i>At. ferrooxidans</i>	純菌	亞鐵離子	30	4.0	鋅 (64-77)、銅 (50-62)
	<i>T. thioparus</i>	原生菌	元素硫	15	7.0	錳 (91-94)、鋅 (82-96)、銅 (85-87)
	<i>At. thiooxidans</i>					鎳 (78-79)、鉛 (28-40)、鉻 (16-54)
	<i>At. ferrooxidans</i>	純菌	亞鐵離子	22	3.0	銅 (92)、鋅 (83)、鉻 (55)、鎳 (54)
	<i>At. ferrooxidans</i>	原生菌	亞鐵離子	23	3.0-7.0	鉛 (16) 銅 (64-74)、鋅 (75-88)、鉻 (50-78) 鎳 (16-39)
好氧消化污泥	<i>At. ferrooxidans</i>	純菌	亞鐵離子	18	4.0	鋅 (100)、錳 (91)、銅 (80)
	<i>At. ferrooxidans</i>	純菌	亞鐵離子	20	4.0	錳 (81-89)、銅 (47-80)、鎳 (42-60)
畜牧污泥	<i>T. thioparus</i>	混合純菌	元素硫	5-40	7.0	銅 (78-99)、錳 (97-99)、鋅 (97-99)
	<i>At. thiooxidans</i>					鉛 (5-95)、鎳 (65-96)、鉻 (22-95)
皮革污泥	<i>T. thioparus</i>	原生菌	元素硫	13-60	6.5	鋅 (60-75)、鉻 (74-93)
	<i>At. thiooxidans</i>					

資料來源：Bosecker (1986); Blais *et al.* (1992); Ahonen, L. and Tuovinen (1995); Mercier *et al.* (1996); Chen and Lin (2000a, b; 2001a, b); Shen *et al.* (2003); Wong *et al.* (2002); Dronen *et al.* (2004); Chen and Lin (2004b); Chen and Lin (2009); Chen and Pan (2010)

3.6 零價鐵處理水中重金屬之機制

零價鐵之反應機制主要是屬於表面傳遞之程序，反應進行時污染物需被吸附至鐵的表面或藉由電子間的傳遞來進行反應，因此不論是零價鐵直接與污染物反應或經由間接反應的機制，零價鐵金屬的表面積是影響其反應速率的重要因子 (Weber, 1996)。一般而言，可將零價鐵去除污染物之主要機制分為四種類型：(1) 氧化還原反應：利用零價鐵強大的氧化能力，與污染物進行氧化還原反應；(2) 表面吸附：透過表面錯合之反應將重金屬鍵結於零價金屬表面上；(3) 沉澱作用：利用成核作用將重金屬以重複的分子單位在固相上生成。(4) 共沉澱作用：於礦物形成過程中，將重金屬以次要組成份結合於礦物。茲將零價鐵對於污染物之處理機制整理如表 3.4 所示。

表 3.4 零價鐵金屬處理廢水中污染物之主要機制

去除機制	污染物	參考文獻
氧化還原反應	$\text{Fe}^0_{(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0_{(s)}$	Rangsivek and Jekel (2005)
	$2\text{Fe}^0_{(s)} + 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Pb}^0_{(s)} + 2\text{FeOOH}_{(s)} + 2\text{H}^+$	Ponder <i>et al.</i> (2000)
	$\text{Fe}^0_{(s)} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$	Dries <i>et al.</i> (2005)
	$\text{Fe}^0_{(s)} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^0_{(s)}$	
表面吸附	Zn^{2+} 與零價鐵反應產生之 OH^- 離子結合形成 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ ，進而吸附到零價鐵之表面	Dries <i>et al.</i> (2005) Guha and Bhargava (2005)
	Cr^{3+} 與零價鐵反應產生之 OH^- 離子結合形成 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ，進而吸附到零價鐵之表面	
	Cr^{3+} 與零價鐵反應產生 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ 沉澱物	Ponder <i>et al.</i> (2000)
沉澱作用	Ni^{2+} 與零價鐵反應時產生之 OH^- 離子結合形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱物去除	Bartzas <i>et al.</i> (2006)
	Pb^{2+} 與 OH^- 離子結合形成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉澱物去除	
	砷與Carbonate green rust $(\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 發生共沉澱	Nikolaidis <i>et al.</i> (2003)

3.7 零價鐵處理水中重金屬之影響因子

1. 污染物濃度

由於零價鐵處理水中污染物時，其同時可參與反應之活性位址是有限的，由此可知當污染物濃度高於一定值時，其濃度對反應速率常數的影響會趨於一定值 (Weber, 1996)。在 Ponder *et al.* (2000) 以零價鐵處理重金屬之研究中發現，當零價鐵量固定時，其去除速率會隨著金屬溶液初始濃度的增加有下降的情形；而在 Huang *et al.* (1998) 以零價鐵處理硝酸鹽之研究中，於控制 pH 的條件下，當零價鐵量固定時，隨著硝酸鹽濃度增加其去除率及去除速率皆有下降之情形，此現象在零價鐵處理含氮有機物的研究中也具有類似的結果 (Huang and Hoffmann, 1998)。由以上的結果得知，當零價鐵量固定時污染物濃度增加對其去除效率會有所影響。

2. 零價鐵表面積

由於零價鐵對污染物的還原作是屬於一表面傳遞程序，其可參與反應之活化位址是有限的，由此可判斷鐵粉濃度高於一定值時，濃度對於反應速率常數之影響趨於一定值。在 Choe *et al.* (2000) 之研究中指出，零價鐵添加量對污染物之處理效率有重要之影響關係，得知於低零價鐵劑量時，反應速率常數 (k_{obs}) 會隨零價鐵劑量增加而增加，若零價鐵劑量高達為一定值時，其所增加之劑量對反應速率提升並無效益。Su and Puls (1999) 之研究中也提到，零價鐵與污染物進行氧化還原反應時首先必須吸附在零價鐵表面方能進行反應，故可以參與反應之零價鐵表面積為重要的影響因子，其研究結果顯示，反應系統中零價鐵表面積增加時，反應速率常數亦隨之增加，且具有良好之線性關係；而在 Ponder *et al.* (2000) 以零價鐵處理重金屬之研究中亦發現，當金屬濃度固定時，隨著零價鐵添加量的增加，其對重金屬的去除速率會有所增加。

當零價鐵表面積增加至臨界值時，其反應速率常數則不會有在進一步增加之

趨勢 (Choe *et al.*, 2000)，此原因主要是由於零價鐵表面積在此臨界值以下時，可提供反應之表面活性位址有限，故增加表面積有利於污染物傳輸至零價鐵表面之質傳作用，但零價鐵表面積增加至臨界值以上時，待去除之物質與零價鐵間可接觸的表面積已達過量情形，因此，零價鐵表面積持續增加時，已經無法提升待去除物質之質傳效果，其反應速率將會受限於零價鐵還原去除之化學反應，亦即反應速率不會隨零價鐵表面積增加而呈線性關係。

3. pH 值

通常，零價鐵與污染物反應過程中亦會與水產生氧化還原作用，此反應過程中會產生 OH^- ，因此反應過程中 pH 值會有上升的趨勢，一般而言，若在不控制反應系統情況下，pH 值會升至 9.0 以上，相關反應方程式如下所示 (Shoke and Moller, 1999; Ponder *et al.*, 2000; Wilkin and McNeil, 2003)。



當水溶液中 pH 值較高時，其可參與零價鐵還原反應之氫離子較少，因而影響反應的進行，且在高 pH 時較容易產生氫氧化物或鹽類等沉澱物，其會覆蓋於零價鐵表面，減少可參與反應之活性位址，進而影響污染物之去除效果。此外在高 pH 環境下，零價鐵反應時產生之二價鐵離子有可能進一步氧化形成三價鐵離子，其會與水溶液中氫氧根離子反應形成氫氧化鐵 (U.S. Air Force, 1997)，也會減少可參與反應之零價鐵表面積，其反應式如下所示：



在 Cheng *et al.* (1997) 之研究中則是指指出，當反應系統 pH 降低時，可以溶解因鐵離子與氫氧根離子所形成之氫氧化鐵，及零價鐵表面之保護膜 (coating)，進而使零價鐵能完全充分地與污染物接觸，促使其反應效率提升，故 pH 值控制

與否為反應速率快慢之重要影響因子。根據林等 (2005) 的研究結果發現，以零價鐵處理含六價鉻之金屬溶液時，其處理效果隨著溶液初始 pH 值的上升其去除率有下降的情形，且反應過程中 pH 值上升的趨勢也有趨緩的情形，其分別比較不同初始 pH 值零價鐵處理六價鉻之成效，當 pH 為 3 時能有效地去除六價鉻，而在 pH 為 4 跟 5 時則無顯著之處理效果，可看出零價鐵在酸性環境下似乎較有利於處理含六價鉻之金屬溶液。Huang *et al.* (1998) 以零價鐵處理硝酸鹽類污染物之研究中也有相類似的情形，其反應過程中零價鐵會與水反應產生 OH^- 離子使溶液 pH 上升，而造成反應速率變慢。其分別針對不同初始 pH 值及有無控制 pH 值之部份進行探討，發現在 pH 值小於 4 時，硝酸鹽的去除效率隨 pH 值的降低而提升；而在控制反應進行 pH 值之研究中則發現，若將 pH 值控制在 4.0 左右時，能延長鐵粉還原硝酸鹽之反應，幾乎可完成地去除水中之硝酸鹽。

4. 攪拌強度

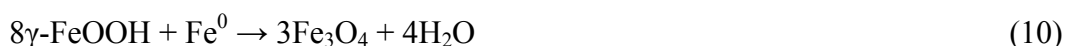
影響零價鐵處理污染物反應速率之因子除了反應物本身特性，還包含有傳輸速率 (Choe *et al.*, 2000)。一般而言，表面反應包含下列五個步驟：

- (1) 污染物從溶液中傳遞到零價鐵之表面
- (2) 污染物吸附於零價鐵之表面
- (3) 污染物和零價鐵產生反應
- (4) 污染物從零價鐵金屬表面脫附
- (5) 反應生成物質傳遞到溶液中

通常，攪拌的強度與反應速率之間有很好的相關性。根據研究結果 (Choe *et al.*, 2000) 顯示，零價鐵之還原反應受限於質傳因素之影響，此限制可藉由提供足夠大的攪拌強度加以克服。當未提供足夠的混合時，反應速率常數會因質傳之限制與攪拌強度成正比，而當攪拌轉速增大至臨界值時，所能增加的質傳效果將相當有限，故反應速率常數增加的情形會有趨緩之現象。

5. 溶氧

零價鐵處理污染物之能力主要是藉由反應過程中所釋放之電子以還原水中的污染物，而當反應系統中存在有其他電子接受者，如溶氧時，則有可能降低零價鐵去除污染物之效果。Huang and Zhang (2005) 之研究結果指出，當反應系統存在有溶氧時，其跟零價鐵反應會產生惰性鐵氧化物進而覆著在零價鐵的表面，其如下所示：



此類鐵氧化物覆著於零價鐵之表面進而降低其表面活性，因此會造成零價鐵處理污染物之效率有所下降。在 Siantar *et al.* (1996) 之研究結果顯示，使用零價鐵去除 1,2-dibromo-3- chloropropane (DBCP) 的反應，隨著水中溶氧之增加，其反應速率常數有線性遞減的情形。而在 Bang *et al.* (2005) 的研究中亦提到當水中無溶氧時，不論初始 pH 為何， As^{3+} 之去除效率皆比 As^{5+} 佳，主要是因無溶氧存在時 As^{3+} 無電子的競爭者，因此能有效的將 As^{3+} 還原成 As^0 ；不過對於 As^{5+} 的去除則在有溶氧時會比較好，主要是溶氧與零價鐵的反應過程中會產生氫氧化鐵的產物，而 As^{5+} 會迅速地吸附到反應過程中產生之氫氧化鐵氧化物上，進而達到去除之效果。由上述的結果看來，水中溶氧對零價鐵去除污染物之影響須視污染物之去除機制而定，所以有值得深入探討之必要性。

6. 其他化合物之存在

除了水中水中溶氧會影響零價鐵處理屋染物的效率外，水中其他化合物也可能對零價鐵處理效率造成影響。Dries *et al.* (2005) 之研究發現，當水中存在有腐植酸時，其會造成零價鐵處理重金屬鋅及鎳的效果降低，主要是因其會與零價鐵反應過程中產生之鐵離子結合，形成 metal-humate 複合物質，進而覆著到零價

鐵的表面，造成零價鐵表面活性位址的減少，因而減低了其對重金屬的去除效果。而在 Ruangchainikom *et al.* (2006) 以零價鐵處理硝酸鹽之研究中也有類似的結果，研究中發現當水中腐植酸濃度增加時，會造成硝酸鹽之去除效果有明顯的下降。而在 Lo *et al.* (2006) 之研究中則是發現，當水溶液中同時存在有鈣離子及碳酸根離子時，其會對零價鐵處理六價鉻之效率造成影響。主要是因零價鐵反應時會造成溶液中 pH 值之上升，而當鈣離子及碳酸根離子存在時，其隨著 pH 值的升高會形成碳酸鈣沉澱物，而覆著在零價鐵表面，其會造成零價鐵表面活性位址的減少，使得六價鉻的處理效果不佳。

第四章 執行方法

4.1 研究方法及執行步驟

相較於含碳、氮及磷物質之環境問題，含硫物質所引起之環境問題則較少引起注意。然而，在大自然之生物性硫循環中，對於環境生物技術之開發，卻蘊藏著之無限生機。在硫之生物循環中，除硫化合物種之型態有所轉變外，通常亦含會牽涉到重金屬、有機物或氮於自然或人為生態系統中之轉變與移動。因此，若能將硫細菌之生理代謝能力善加利用，應用硫生物循環於環境生物技術中，對於生物科技及環境保護將有極大之助益。圖 4.1 為本計畫之研究架構與概念圖。首先以利用硫氧化作用之大型氣提式 (air lift) 式生物溶出反應系統將底泥中重金屬溶出至液相中，經沉澱法之固液分離後，再以生物有效性概念評估生物溶出技術處理受重金屬污染底泥之實際成效。另一方面，則以國內外底泥相關品質標準判斷處理後底泥是否符合規定，若是的話，此處理後底泥即可進行資源化、再利用或最終處置。至於生物溶出程序中所生成之金屬廢液則以零價鐵流體化床進行金屬處理或再生，使其形成高純度之金屬或金屬鹽類並加以回收再利用。因此，有關於以零價鐵處理金屬廢液之技術亦為本計畫的研究重點之一。

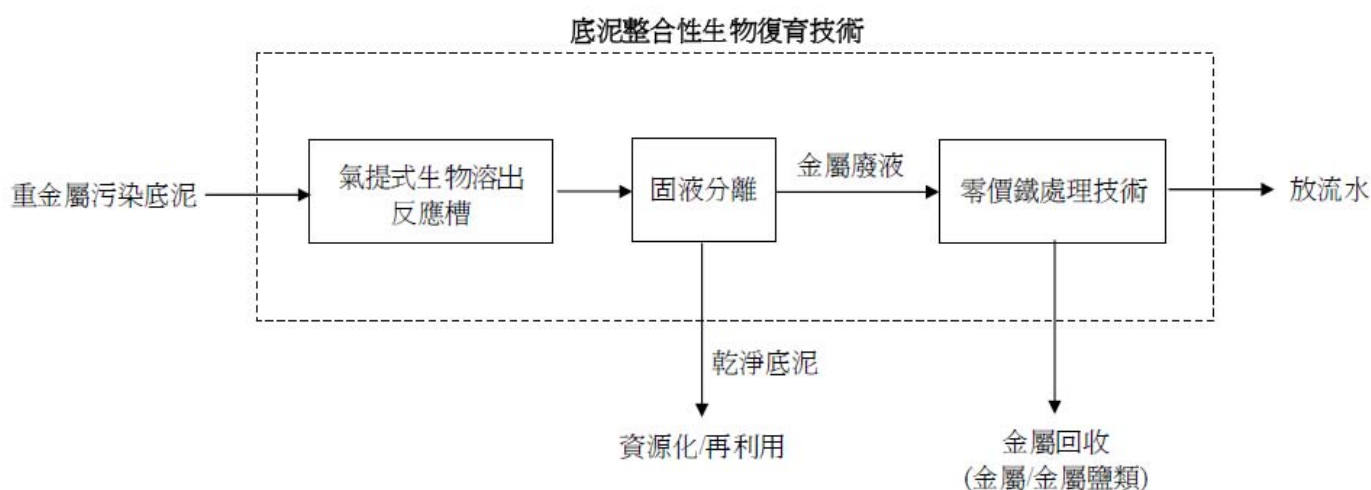


圖 4.1 本計畫之研究架構與概念圖

圖 4.2 為本研究之主要流程圖，主要研究目標著重於改進重金屬生物溶出之反應槽型式，建立氣提式生物溶出技術，增進生物溶出程序於處理重金屬污染底泥之實用性，並探討主要操作參數對於氣提式生物溶出現場處理程序之影響，以決定最佳操作參數，並推算出反應動力式。本研究之流程主要可分為三大重點：(1) 硫氧化菌馴養實驗、(2) 氣提式生物溶出反應系統之設計與操作、(3) 生物溶出技術主要操作參數之探討及生物有效性評估、(4) 零價鐵處理金屬廢液實驗及主要操作參數之探討。主要研究內容分別敘述如下：

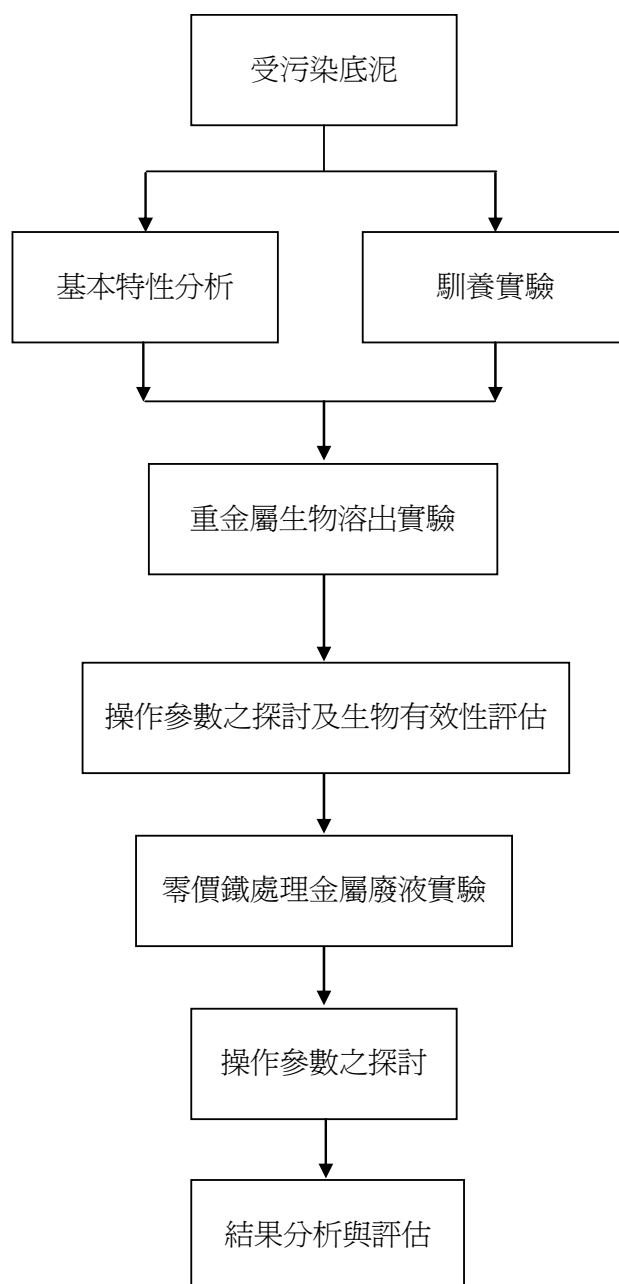


圖 4.2 本研究之主要流程圖

4.2 實驗設備及方法

4.2.1 底泥基本特性分析

本研究中之底泥樣品係取自實際受重金屬污染之河川，如此有其研究之必要性與意義，因此初步決定將以二仁溪底泥為研究對象，其主要採樣地點為二仁溪下游屬嚴重污染之南茆橋河段 (圖 4.3)。底泥樣品在取得之後，先均勻混合之後再自然風乾，經由四分法採集富有代表性之底泥作為基本特性分析後，其餘樣品則為後續計畫實驗之用。底泥之基本分析項目包括：pH 值 (NIEA S410.61C)、含水率 (NIEA S280.61C)、有機質 (NIEA R212.01C)、粒徑分析、及總重金屬量 (NIEA R355.00C)。



圖 4.3 二仁溪南茆橋河段之底泥採樣現場

4.2.2 硫氧化菌馴養實驗

本研究中於重金屬生物溶出反應上菌種之選用，捨棄過去研究常使用之額外純種菌添加法 (如 *At. ferrooxidans*、*At. thiooxidans* 或 *T. thioparus* 等硫氧化菌)，而是以馴養活化底泥中含有之原生菌 (indigenous bacteria) 為植種來源。其優點在於採用經馴養活化之原始菌種，其對底泥之適應性較好，可促進處理效率，同時亦可降低處理成本。在本研究中硫氧化菌馴養實驗主要流程如圖 4.4 所示。首先配製 10 L 總固體物含量為 2.0% (w/v) 之底泥溶液置於馴養槽中，再加入 1 kg 之硫片 (1 cm (直徑) x 0.5 cm(厚))，於 30°C 下，利用攪拌器使底泥均勻混合，並加以曝氣。待 pH 降至 2.0 以下時，再將已酸化之馴養溶液，以 10% (v/v) 之比例加入另一裝有硫片及新鮮底泥溶液之馴養槽中，繼續馴養。在相同之操作條件下，經重複上述步驟數次後，即可得到活性較大之硫氧化菌，以作為重金屬生物溶出實驗之植種。上述實驗中所使用硫片為本實驗室所自製而得，其主要製備流程為：首先將粉末狀之元素硫，置於 125 °C 烘箱中加熱 2 小時，再將熔融狀之元素硫倒入不銹鋼模版，此模板直徑為 1 公分，厚度為 0.5 公分，於室溫下冷卻凝固後即為硫片 (圖 4.5)。

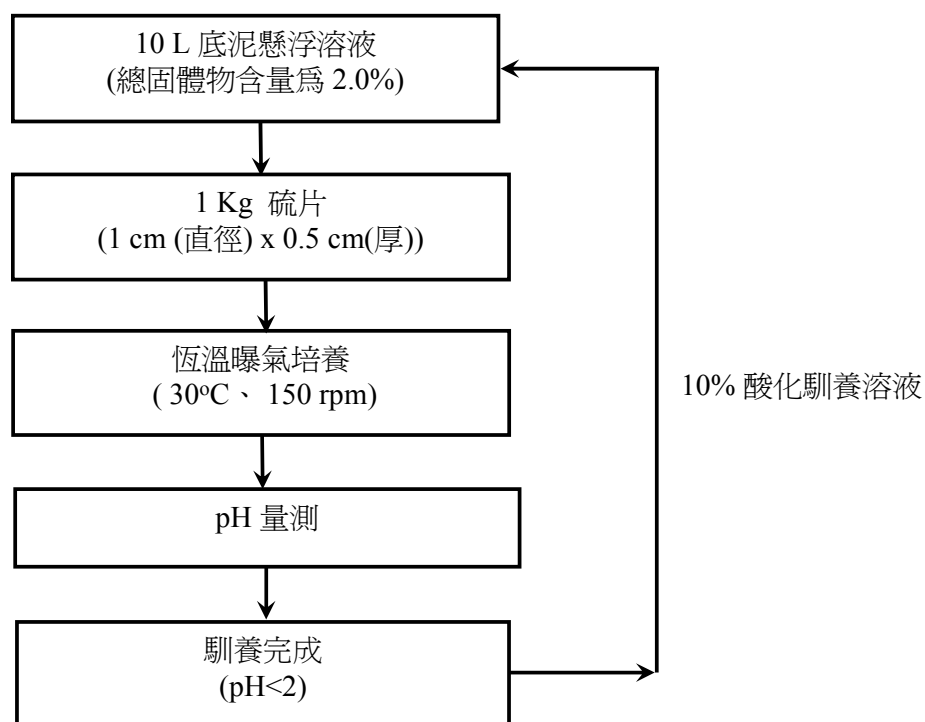


圖 4.4 本研究中硫氧化菌馴養實驗之主要流程



圖 4.5 本研究中所使用之自製硫片

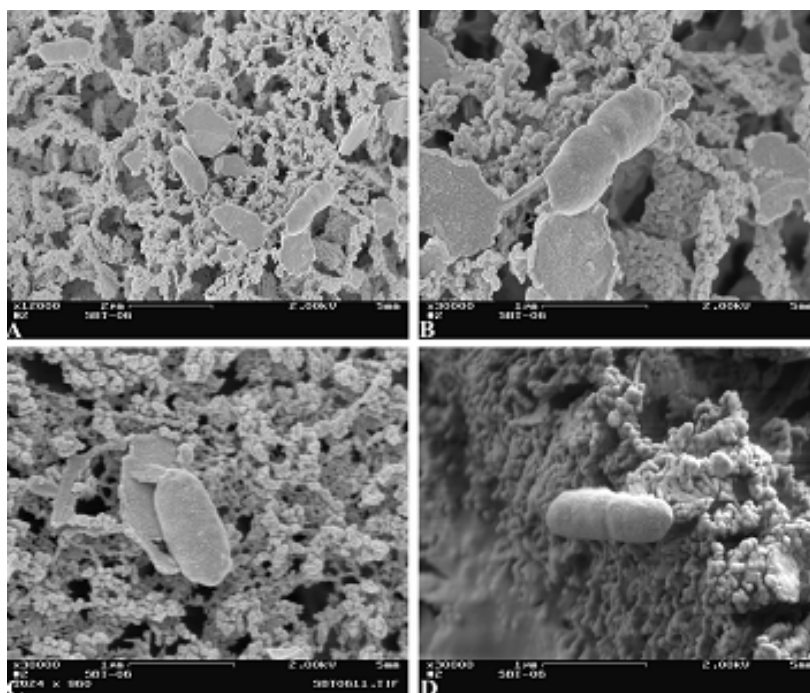


圖 4.6 本研究中所使用硫片之掃描式電子顯微鏡照片

4.2.3 氣提式生物溶出反應系統之設計與操作

首先藉由氣提式 (air-lift) 反應系統之設計 (請參見圖 4.7)，利用曝氣時同時達到攪拌之功效，以減少機械性攪拌設備之使用，降低設備成本。同時，氣提式反應槽之型式亦可減少土地面積之需求。在氣提式生物溶出程序中，首先將重金

屬污染底泥與硫顆粒加入反應槽中，再加入 10% (v/v) 已經馴養後之植種，於曝氣量 6 L/min、溫度 30°C 之操作條件下，利用硫氧化菌之氧化與酸化能力，造成底泥中重金屬溶出，使底泥無害化及資源化之目的。在實驗過程中，將分別檢測反應槽中 pH、ORP 值，以及液相中硫酸鹽與重金屬濃度之變化。藉由上述反應系統之設計與操作以模擬未來應用氣提式生物溶出程序進行污染底泥生物復育之可行性。

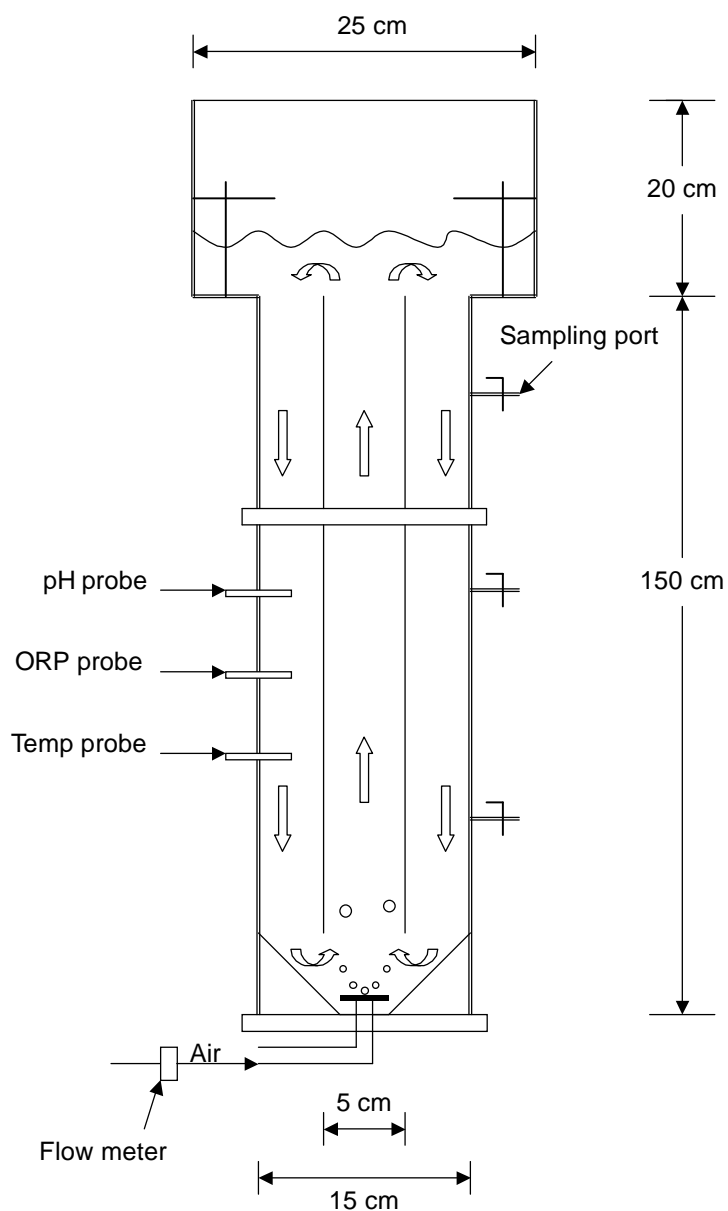


圖 4.7 氣提式生物溶出反應系統之實驗裝置

4.2.4 主要操作參數之探討

1. 底泥固體物含量

藉由底泥固體物含量影響之探討，瞭解氣提式生物溶出程序處理效率與底泥固體物含量之關係，進一步研判所能處理底泥固體物含量之最佳值，因為底泥固體物含量同時可決定未來實際應用時所需反應時間長短及反應槽體積大小。底泥固體物含量之操作範圍為 1%~15% (w/v)。

2. 硫顆粒添加量

由於重金屬生物溶出程序中，一般皆使用粉末狀元素硫作為硫氧化菌生長所需之基質。但是，通常所添加之硫粉皆無法完全為硫氧化菌所利用，因而將殘留於處理後之土壤中，而且其因顆粒太小而無法回收。這些殘留之硫粉易使處理後之土壤於處置或再利用過程中產生再酸化之問題，因此，將未利用之硫再回收是必要的。本研究中將使用可回收硫顆粒於氣提式生物溶出程序之實驗中，以避免未被利用之硫顆粒所造成再酸化問題，同時亦可藉由顆粒硫之回收再利用，降低處理成本。本研究將於合理之硫顆粒添加範圍內在取數個操作值 (0.5~5% (w/v))，藉此以探討硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序之影響。本計畫中有關生物溶出試驗中主要操作參數探討之實驗規劃設計如表 4.1 所示。

表 4.1 生物溶出試驗中主要操作參數探討之實驗規劃設計

影響參數	底泥固體物含量 (%)	硫顆粒添加量 (%)
底泥固體物含量	1	2.75
	8	2.75
	15	2.75
硫顆粒添加量	8	0.5
	8	2.75
	8	5

4.2.5 金屬鍵結型態分析及生物有效性評估

本研究中亦將進行氣提式生物溶出程序處理前及處理後底泥之重金屬鍵結型態分析比較，探討底泥重金屬鍵結型態之變化，以進一步瞭解氣提式生物溶出程序效率與底泥中重金屬鍵結型態之相互關係。而重金屬鍵結型態之分析主要是利用連續萃取方法，運用不同萃取劑之萃取能力，對底泥進行連續萃取，由鍵結較弱之金屬至鍵結較強之金屬，逐一萃取出，如此即可得知其中不同鍵結型態金屬之含量。由於底泥中重金屬之鍵結方式以及鍵結型態複雜，若從底泥中重金屬總量，來判斷底泥中重金屬之危害程度或生物毒性，通常都是無法得到正確的評估，因此底泥中重金屬鍵結型態之分析更顯現出其生態上之重要性與意義。因此，本研究中將進行底泥中重金屬鍵結型態之特性分析，以進一步瞭解底泥中重金屬之生物有效性 (bioavailability)，進而評估氣提式生物溶出技術於受重金屬污染底泥整治時之實際成效。本研究中底泥重金屬鍵結型態之分類主要是參考 Tessier *et al.* (1979) 所提出之重金屬鍵結型態分類方式，將底泥中重金屬鍵結之主要型態可分為五大類：(1) 可交換態、(2) 碳酸鹽結合態、(3) 鐵錳氧化物結合態、(4) 有機物/硫化物結合態及 (5) 殘餘態。而本研究所採用之重金屬鍵結型態分析方法主要是參考 Lin *et al.* (1999) 針對 Tessier *et al.* (1979) 所修正之連續萃取法。針對 Tessier *et al.* (1979) 所修正之連續萃取法。茲將此連續萃取法概述如下：

1. 可交換態

取約 5 克的已風乾底泥放 50 ml 的離心管中，加入 30 ml 的 1M MgCl_2 溶液以 250 rpm 常溫震盪 1 小時後以 2000 rpm 離心 20 分鐘，取出上澄液並分析其重金屬濃度。

2. 碳酸鹽結合態

承步驟一，加入 35 ml 的 1 M CH_3COOH 在 1 M CH_3COONa 之緩衝溶液於離心管中，以 250 rpm 常溫震盪 6 小時後，以 2000 rpm 離心 20 分鐘，取出上

澄液並分析其重金屬濃度。

3. 鐵錳氧化物結合態

承步驟二，加入 35 ml之 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (in 25% HOAc) 並將離心管以 200 rpm、 $96 \pm 3^\circ\text{C}$ 震盪 5 小時後以 2000 rpm 離心 20 分鐘，取出上澄液並分析其重金屬濃度。

4. 有機物/硫化物結合態

承步驟三，加入 10 ml之 0.02 M HNO_3 (pH=2.0) 和 10 ml H_2O_2 (30%) 於離心管中並將離心管以200 rpm、 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 震盪 3 小時。之後，加入10 ml之 H_2O_2 (30%) 於離心管中並將離心管以200 rpm、 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 震盪 2 小時。最後再取出離心管冷卻室溫後加入 10 ml之 3.2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (in 10% HNO_3 ，pH=2.0)，在室溫下以 250 rpm 震盪 30 分鐘後，以 2000 rpm 離心 20 分鐘，取出上澄液並分析其重金屬濃度。

5. 殘餘態

將步驟四所殘留之底泥風乾後，取約 0.5 克之底泥放入消化管中並加入 10 ml 去離子水，依序加入 5 ml HNO_3 、4 ml HF 及 1 ml HCl 進行微波消化後分析其重金屬濃度 (NIEA R355.00C)。

4.2.6 零價鐵處理金屬廢液實驗及主要操作參數之探討

1. 重金屬模擬廢液之配製

本研究中以試藥級之 CuSO_4 、 ZnSO_4 、 NiSO_4 及 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 模擬配製生物溶出程序處理後所產生之金屬廢液，並以 0.01 N 之 H_2SO_4 或 NaOH 調整金屬廢液至

pH 值為 2。而本研究中所使用之零價鐵粉為市售產品，其純度為 99% (平均粒徑 25 nm、比表面積 50 m²/g)。

2. 實驗方法與流程

本實驗中主要是利用改變不同零價鐵添加量及重金屬濃度之條件下，進行零價鐵處理生物溶出程序處理後所產生之金屬廢液的實驗，藉以評估不同影響因子對零價鐵處理金屬廢液中重金屬去除效率與速率之影響，求得最佳之操作條件。本實驗中主要操作參數（零價鐵添加量及重金屬濃度）之設定主要是參考中央合成設計 (Central Composite Design) 之二因子水準實驗設計法，其詳細之實驗設計內容如表 4.2 所示。首先在 PE 塑膠瓶中添加定量之零價鐵粉及 250 mL 之重金屬模擬廢液，並將其蓋緊密封，立即將其置入恆溫水浴振盪器中，於溫度 25°C，轉速 150 rpm 下行反應。實驗過程中固定採集適量水樣，以 0.2 μm 濾紙過濾後，分析水樣之 pH、重金屬濃度、總鐵離子及亞鐵離子濃度 (菲囉琳比色法)。

表 4.2 零價鐵處理金屬廢液實驗中之中央合成設計

Run	Coded value		Natural value	
	X ₁	X ₂	零價鐵添加量 (g/L)	重金屬濃度 (mg/L)
1	-1	-1	1.16	15.5
2	1	-1	4.34	15.5
3	-1	1	1.16	85.5
4	1	1	4.34	85.5
5	-1.414	0	0.5	50.5
6	1.414	0	5	50.5
7	0	-1.414	2.75	1
8	0	1.414	2.75	100
9	0	0	2.75	50.5
10	0	0	2.75	50.5
11	0	0	2.75	50.5

第五章 工作內容與執行成果

5.1 底泥基本特性

本計畫中底泥樣品將取自實際受重金屬污染之河川，如此有其研究之必要性與意義，因此初步決定將以二仁溪底泥為研究對象。底泥樣品在取得之後，經由廢棄物處理標準程序，先均勻混合之後再風乾，經由四分法採富有代表性之底泥作為分析以及後續計畫材料之選用。本計畫中所使用底泥樣品基本特性如表 5.1 所示，底泥 pH 值屬於中性，且含水率為 2%，有機質偏低；在重金屬含量方面，鎘、鉻、銅、鎳及鋅之含量分別為 26 (mg/kg)、231 (mg/kg)、210 (mg/kg)、176 (mg/kg)、及 635 (mg/kg)。而底泥之質地主要為 66% 黏土、30% 砂土及 4% 坩土，主要以細顆粒含量居多。

表 5.1 二仁溪底泥之基本特性

項目	分析值
pH	6.6 ± 0.1
含水率 (%)	1.8 ± 0.1
有機質 (%)	2.9 ± 0.1
黏土 (%)	65.8 ± 1.3
砂土 (%)	30.2 ± 0.1
坩土 (%)	4.1 ± 1.2
鎘 (mg/kg)	26 ± 2
鉻 (mg/kg)	231 ± 4
銅 (mg/kg)	210 ± 8
鎳 (mg/kg)	176 ± 5
鋅 (mg/kg)	635 ± 60

^a 平均值±標準差 (n = 8)

5.2 硫氧化菌之馴養

馴養條件是依循本實驗室先前研究找出最佳之馴養條件，由於硫氧化菌為環境中原就存在之菌種，為化學自營、嗜酸性、好氧性菌種，故若將環境條件調至其菌種之適應狀態，便可由環境中培養出來，而本計畫所使用之混合菌植種，即是由泥土中增殖而得，其所採用之基質以可回收之硫片作為馴養基質。圖 5.1 為硫氧化菌馴養過程中馴養溶液之 pH 下降情形，由圖可發現，在第一次馴養反應中，反應系統之 pH 值隨著反應天數增加而緩慢下降，在反應 7 天後，pH 值才降至 3.6 左右，一直到第 14 天後才降至 2.0 以下，即為馴養完成，表示馴養反應已達到預期效果，故再進行馴養作業。而在第二次馴養時，其馴養條件與前次相同，但須額外添加前次馴養植種 (10%)，由圖 5.1 可得知，在第二次馴養之後，pH 值皆在第 2 天時已下降至 2.0 以下，由此可知，經由硫片馴養之 pH 值酸化情形在第一次馴養完成後，其 pH 值下降速率明顯加快，顯示硫氧化菌之活性相當好且穩定。一般而言，馴養完成次數需要達到 3 次以上，才可作為生物溶出實驗之反應植種，如此反覆進行馴養作業，以便爾後作為固體床式生物溶出程序之使用。

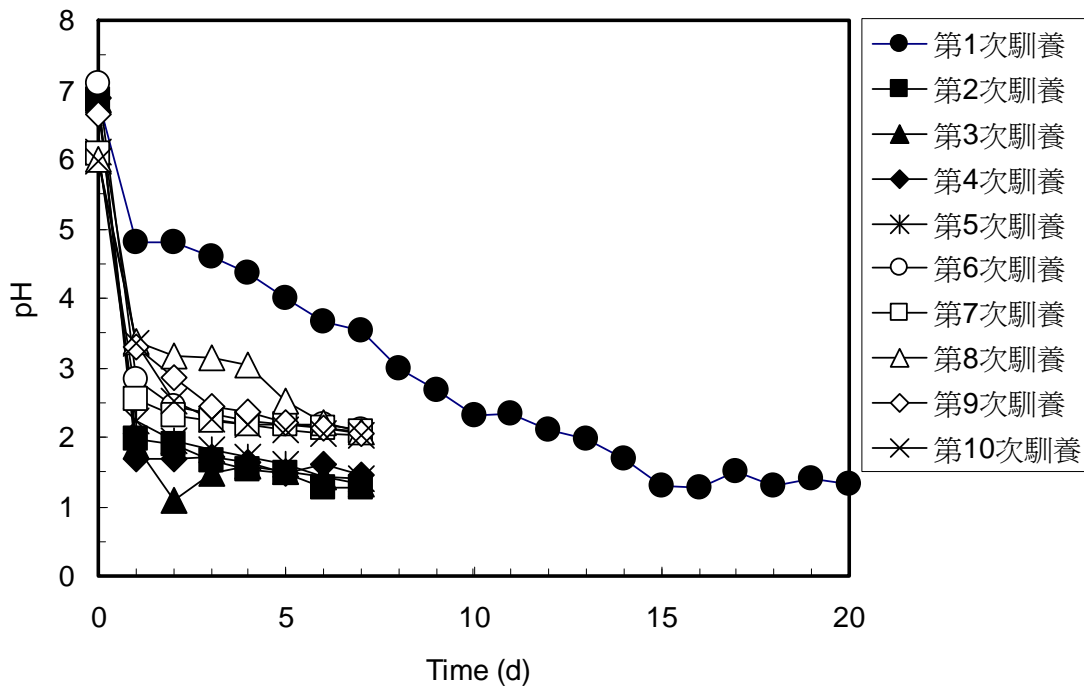


圖 5.1 馴養實驗中 pH 值變化情形

5.3 底泥固體物含量對生物溶出程序之影響

固體物含量在重金屬生物溶出技術中扮演極為重要之角色，因為固體物濃度於生物溶出技術中將是決定處理設備體積與空間之重要因子，本研究之懸浮式反應槽中固體物含量意即反應槽中單位體積之底泥處理量。通常，處理低固體物含量之底泥時需要較大之反應槽與空間，進而增加處理成本。反之若處理高固體物含量之底泥時，雖可減小反應槽與空間，但因固體物含量較高，重金屬溶出效率不佳且反應時間將拉長。

5.3.1 pH 值之變化

在生物溶出程序中底泥 pH 值之下降，主要是因為硫氧化菌代謝金屬硫化物及元素硫，產生硫酸根離子及氫離子而導致溶液中之 pH 值下降。圖 5.2 為氣提式生物溶出程序中，在不同固體物含量之實驗中 pH 值之變化情形（硫顆粒添加量為 2.75%），在固體物含量為 1% 之實驗中，約在第 1 天 pH 值即可降至 2.7，在反應結束之第 16 天時，其 pH 值則可下降至 1.9。當固體物含量為 8% 時，則需在第 8 天後，pH 值才降到 4 以下；而到在第 16 天時，其最終 pH 值則為 2.9。而在固體物濃度 15% 之實驗中，pH 值下降之趨勢最為緩慢，在經 8 天之操作時間後，pH 值可降低至 5.5，反應終止時（第 16 天），其最終 pH 值約為 5.0。因此，由以上結果可以發現，在不同底泥固體物含量之實驗中，由於固體物含量較高之底泥具有較高之緩衝能力（Chen and Lin, 2000a），pH 值下降速率則隨之減緩；反之，在低固體物含量時，緩衝能力較小，pH 值變化之趨勢較為陡峭。

生物溶出程序中操作條件之選擇，不外乎是為了獲取最佳之微生物生長速率，以達到重金屬最佳處理效率。然而在生物溶出程序中主要參與反應之硫氧化菌通常包含微嗜酸菌與嗜酸菌等二大類，因此，反應初始之 pH 值更是直接影響微生物生長條件之一。一般若利用嗜酸菌為生物溶出法中主要作用之微生物，則必須加酸，使其初始 pH 值控制於 4.0 左右；若是利用微嗜酸菌及嗜酸菌混合菌種，

則其反應之初始pH值通常並不需要特別控制 (Chen and Lin, 2000a; Wong *et al.*, 2002)。一般而言，在使用微嗜酸菌及嗜酸菌為混合植種之生物溶出程序中，反應初始 pH 值之差異並不會明顯地影響生物溶出程序中重金屬之溶出效率與硫氧化菌之產酸速率，而其主要是影響微嗜酸菌與嗜酸菌數量優勢之差異，以及酸劑之使用量與處理成本，通常以初始 pH 為中性最具成本效益。在生物溶出法之處理過程中，由於硫氧化菌之氧化作用及酸化作用，致使系統之 pH 下降及 ORP 上升，而重金屬隨之溶出。一般而言，重金屬溶出效率隨 pH 降低、ORP 升高而增加，因此藉由 pH 與 ORP 之量測可迅速地判定操作狀況之好壞與處理效率。當以生物溶出法處理厭氧污泥時，重金屬之溶出率與 pH 及 ORP 成線性關係 (Blais *et al.*, 2004)。另外，若利用生物溶出法去除底泥中之重金屬時，pH 值將是直接影響重金屬溶出效率之因素，且重金屬溶出效率與 pH 值呈現良好之相關性 (Chen and Lin, 2001a)。

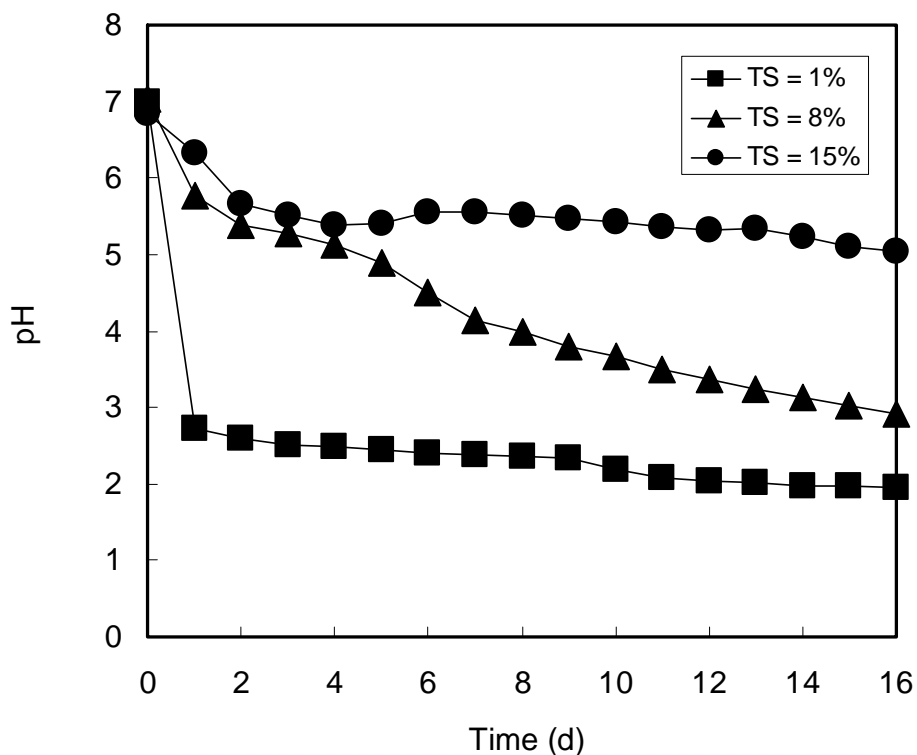


圖 5.2 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中底泥 pH 值變化之影響
(硫顆粒添加量為 2.75%)

5.3.2 硫酸鹽濃度之變化

圖 5.3 為不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中硫酸鹽產生量之變化。由圖中發現，當固體物含量為 1% 時，在前 8 天內，反應槽內之硫酸鹽濃度可由 100 mg/L 增加至 540 mg/L 左右，而實驗結束時，反應槽內之硫酸鹽濃度增加為 1030 mg/L 左右。在固體物含量為 8% 之實驗中，在經 8 天之反應時間後，系統內之硫酸鹽濃度自 250 mg/L 升高至 1520 mg/L 左右。而當底泥固體物含量為 15% 時，在反應 16 天後，溶液中最終之硫酸鹽濃度則為 1950 mg/L，由此可知，若氣提式生物溶出程序中底泥固體物含量愈高量時，硫酸鹽濃度生成速率及濃度隨之增加。

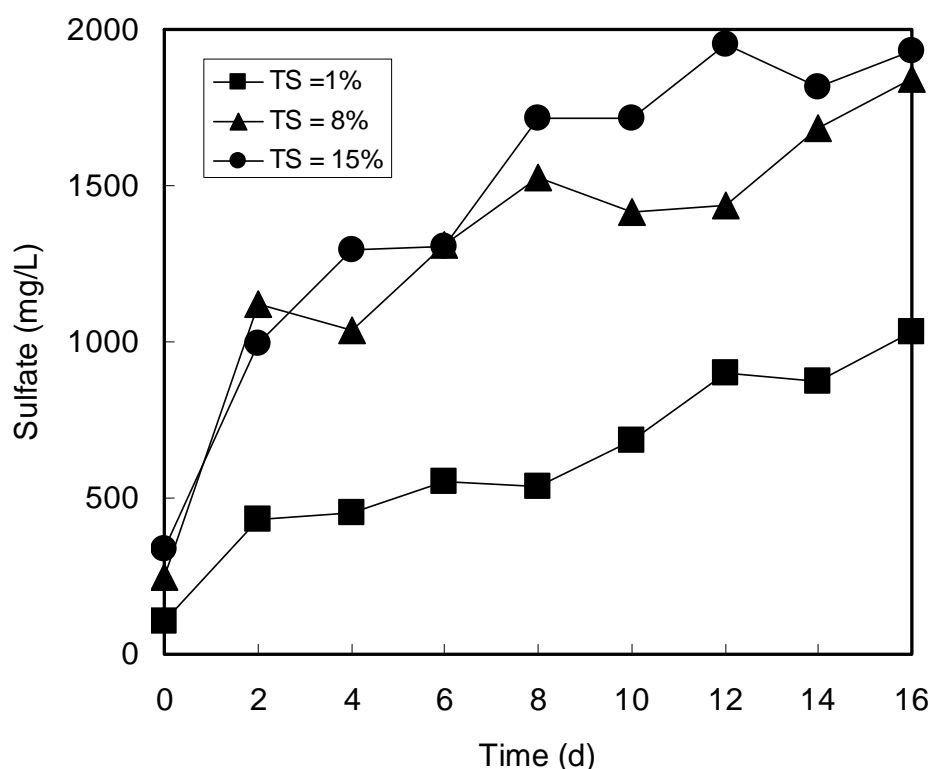


圖 5.3 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中硫酸鹽濃度變化之影響
(硫顆粒添加量為 2.75%)

另外，由圖看出，硫酸鹽濃度與反應時間呈線性關係，如 (5.1) 式所示：

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = k \quad (5.1)$$

其中反應速率常數 (k) 及線性相關係數 (R^2) 如表 5.2 所示，由表中可知其線性相關係數皆很高 (>0.80)，另外在在硫酸鹽生成速率方面，於底泥固體物含量分別為 1%、8% 與 15% 之實驗中，其硫酸鹽產率分別為 50.6 mg/L/d、74.9 mg/L/d 及 88.1 mg/L/d，由產酸速率顯示，當底泥固體物含量越高時，系統中之硫酸鹽生成速率較快。由文獻資料中可以得知，通常在生物溶出實驗結束時，所添加之元素硫並未被完全利用或氧化成硫酸，對硫氧化菌而言，此時生長限制基質並不是元素硫，而可能是其他之微量營養物 (Sreekrishnan *et al.*, 1993; Chen and Lin, 2000a)。因此，當底泥固體物含量較大時，具有較高之微量營養物，所以硫氧化菌會有較高之產酸速率。

表 5.2 底泥固體物含量對生物溶出法中硫酸鹽生成速率常數之影響

底泥固體物含量 (%)	k (mg/L/d)	R^2
1	50.6	0.93
8	74.9	0.80
15	88.1	0.83

5.3.3 重金屬溶出效率

圖 5.4 為不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中銅溶出效率之變化。由圖中可知，在固體物含量 1% 之實驗中，在第 2 天時，底泥中銅即有明顯之溶出情形，此時溶出效率約為 58%；而在反應終止時 (第 16 天)，底泥中銅之溶出效率則可以達到約 74%。在固體物含量為 8% 之實驗中，底泥中銅在溶出之前約 6 天的遲滯期；而在第 10 天時，底泥中銅之溶出效率可以達到 12%；一直到反應終止時，銅之溶出效率約為 60% 左右。而當固體物含量為 15% 時，底泥中銅在溶出前亦有明顯之遲滯期，在 16 天後底泥中銅之溶出效率仍約只有低於 8%。其主要是因為銅與有機物之結合能力較強 (Xiang *et al.*, 2000)，因此當

底泥固體物含量越高時，其有機物含量亦較高，因此銅之出效率會較差。

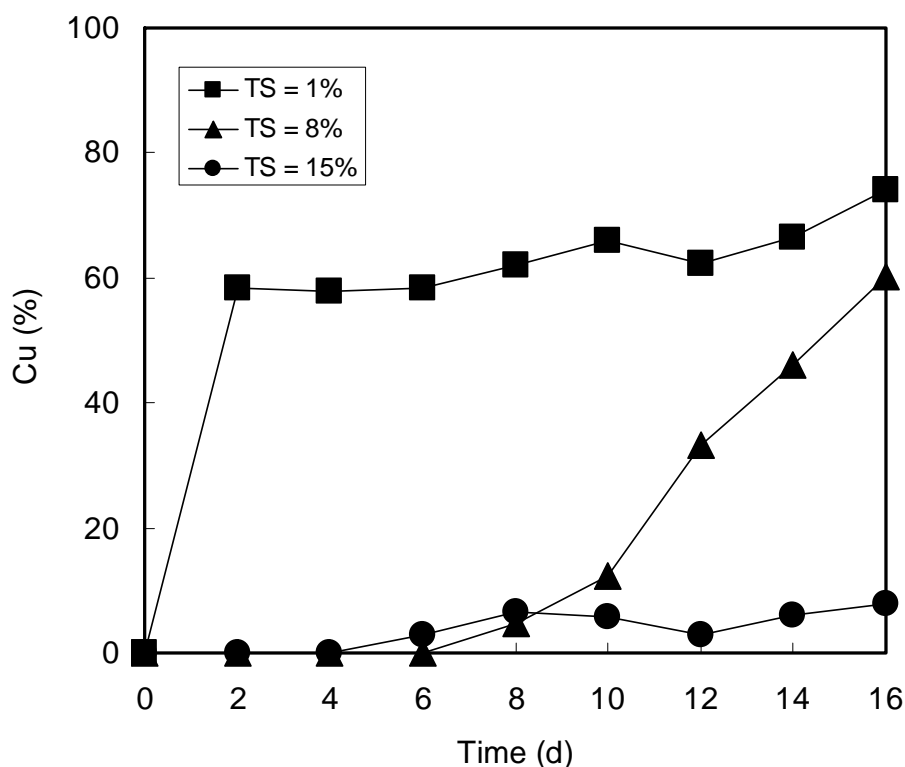


圖 5.4 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中銅溶出效率之影響
(硫顆粒添加量為 2.75%)

圖 5.5 為在不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在氣提式生物溶出程序中，鋅之溶出並沒有明顯之遲滯期。由於鋅為比較容易溶出之重金屬，在微酸的狀況下便可溶出，但因為最終 pH 值會影響到最終溶出效率，故最終 pH 值越低，其最終溶出效率越佳 (Chen and Lin, 2001)。當固體物含量為 1%、8% 與 15% 時，在經 16 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出率分別可達 72%、69% 與 13% 左右。因此可知，氣提式生物溶出程序中鋅之溶出速率將明顯地受到底泥固體物含量高低之影響。

圖 5.6 為不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化。從圖中亦可得知，底泥中鎳溶出效率之變化趨勢與鋅相類似。在固體物含量為 1% 之實驗中，在第 2 天時，鎳之溶出率已達 43%；在經 16 天之操作

時間後，鎳最終之溶出效率則提昇為 78%。而在固體物含量為 8% 之實驗中發現，鎳之溶出並沒有明顯之遲滯期，在經過 8 天後，鎳之溶出效率已有 31%；而反應結束時，鎳之最終溶出效率則明顯增加為 60% 左右。另外，當固體物含量為 15% 時，在經 16 天之操作時間後，約有 21% 之鎳可從底泥中溶出。由以上可知，底泥中鎳之溶出效率受到底泥固體物含量之影響情形亦相同於鋅。

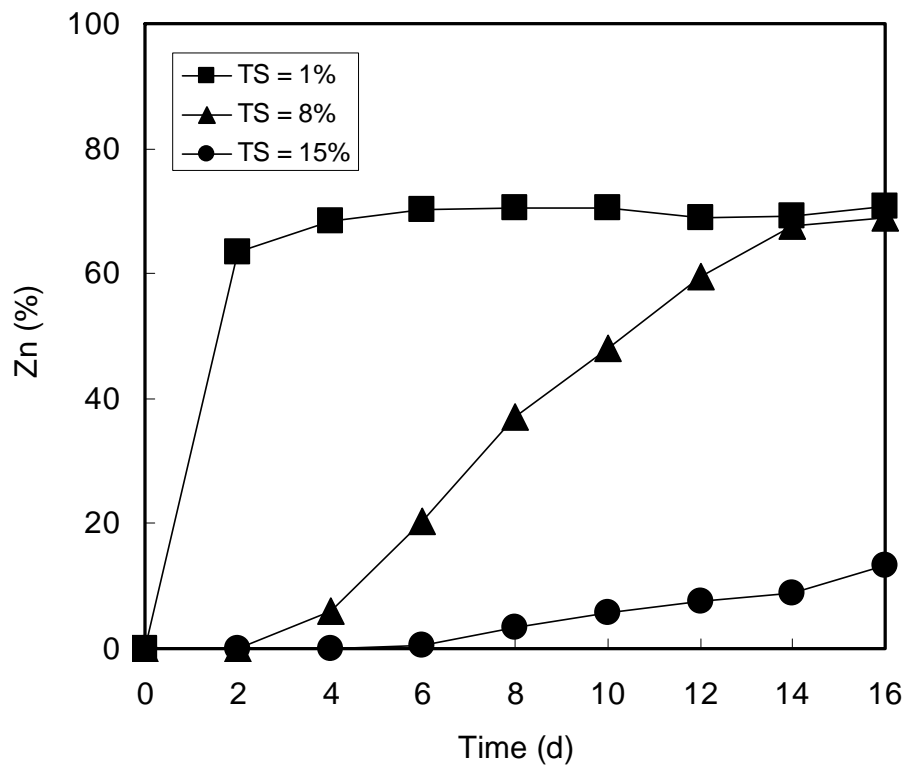


圖 5.5 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之影響
(硫顆粒添加量為 2.75%)

圖 5.7 為不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化。一般而言，由於鉻主要存在於底泥之殘餘態中，大部分是屬於底泥礦物晶格中原有之金屬，因此為較難溶出之部分，需長時間在極酸的條件下才会有溶出之現象，所以底泥中鉻在溶出之過程中需要較長的遲滯期，所以其溶出效率為所有重金屬最低者 (Chen and Lin, 2000a)。由圖中亦可知，當底泥固體物含量為 1%、8% 及 15% 時，在經 16 天之操作時間後，鉻之溶出效率則分別為 29%、17% 及 8%。由以上可知，底泥中鉻之溶出效率亦會受到底泥固體物含量之影響。

整體而言，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅>鎳>銅>鉻。

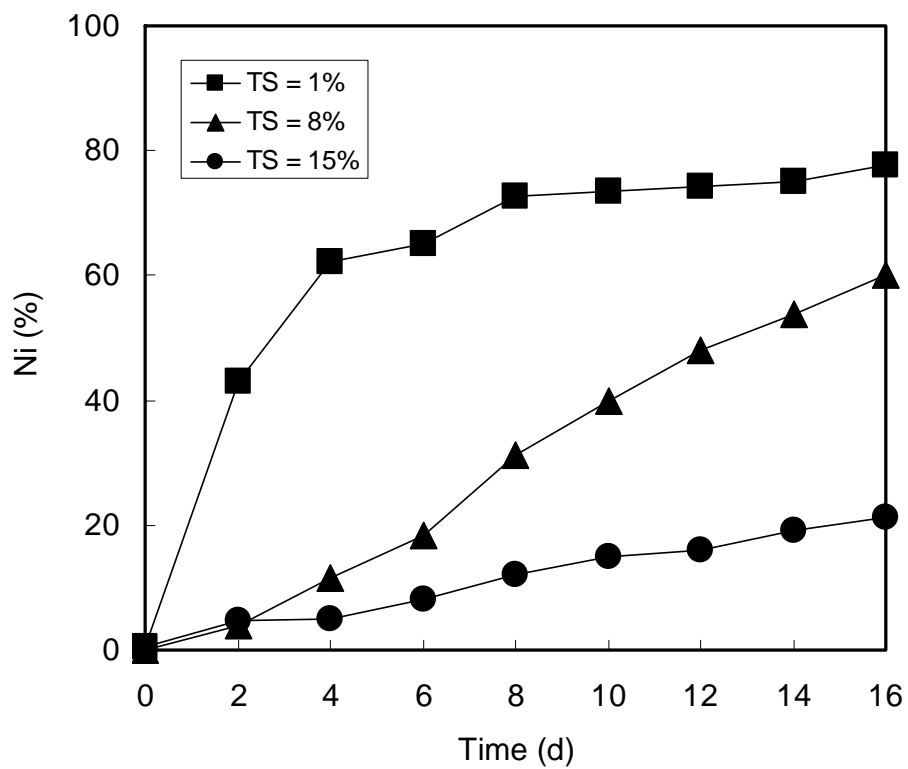


圖 5.6 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之影響
(硫顆粒添加量為 2.75%)

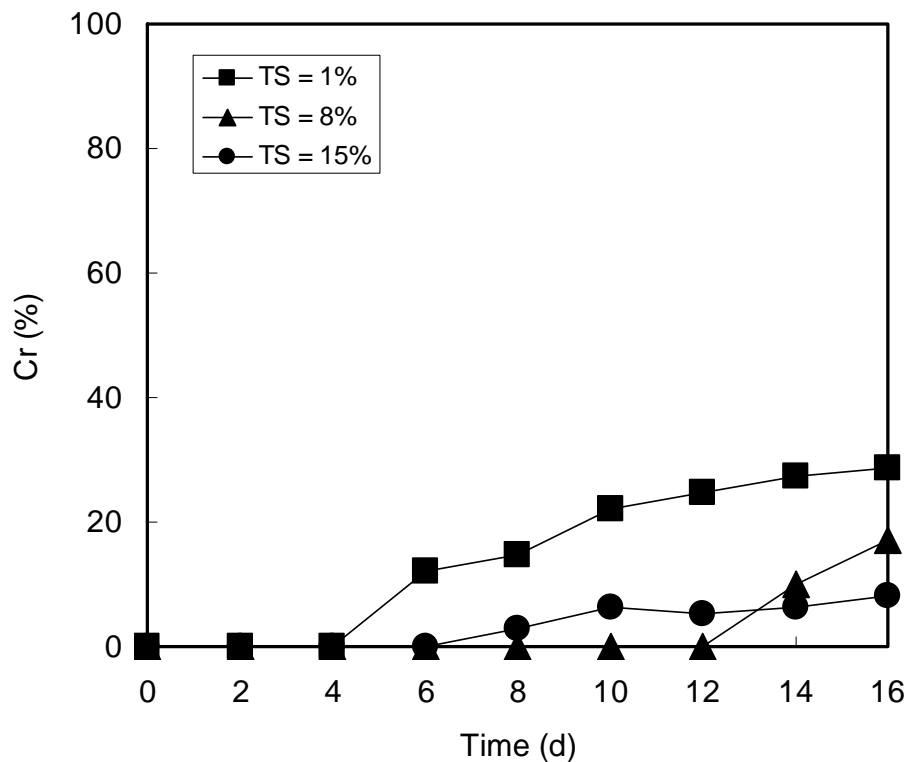


圖 5.7 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之影響
(硫顆粒添加量為 2.75%)

5.4 硫顆粒添加量對生物溶出程序之影響

由於重金屬生物溶出程序中，一般皆使用粉末狀元素硫作為硫氧化菌生長所需之基質。但是，通常所添加之硫粉皆無法完全為硫氧化菌所利用，因而將殘留於處理後之土壤中，而且其因顆粒太小而無法回收。這些殘留之硫粉易使處理後之土壤於處置或再利用過程中產生再酸化之問題，因此，將未利用之硫再回收是必要的。本研究中將使用可回收硫顆粒於氣提式生物溶出程序之實驗中，以避免未被利用之硫顆粒所造成再酸化問題，同時亦可藉由顆粒硫之回收再利用，降低處理成本。

5.4.1 pH 值之變化

在氣提式生物溶出程序中，不同硫添加量對反應系統中 pH 值變化之影響如

圖 5.8 所示。在反應過程中，由於硫氧化菌會利用所添加之硫顆粒進而產生硫酸，致使 pH 值隨著時間而下降。由於硫氧化菌會因凡得瓦引力吸附到硫顆粒上，而進行氧化及代謝作用，故當硫顆粒添加量越多，可利用之硫表面積越多，因此產生之硫酸也會越多，所以當反應系統中之硫顆粒含量越高，會使 pH 值下降越快。由圖中可見，硫顆粒添加量為 0.5% 及 2.75% 時 (底泥固體物含量為 8%)，經過 16 天之反應時間後，其最終之 pH 值分別為 2.8 及 2.9，此二組試驗間之 pH 值差異不大。

當硫顆粒添加量為 5% 時 (底泥固體物含量為 8%)，在反應 4 天後底泥之 pH 值可降至 4.0 以下，而在經過 16 天之反應時間後，其最終 pH 值可以降低至 1.5 左右，為所有實驗組中之最低者。而相較於硫顆粒添加量較低時之 0.5% 及 2.75% 等二組之酸化趨勢而言則有明顯之不同，即呈現有快速酸化之情形。

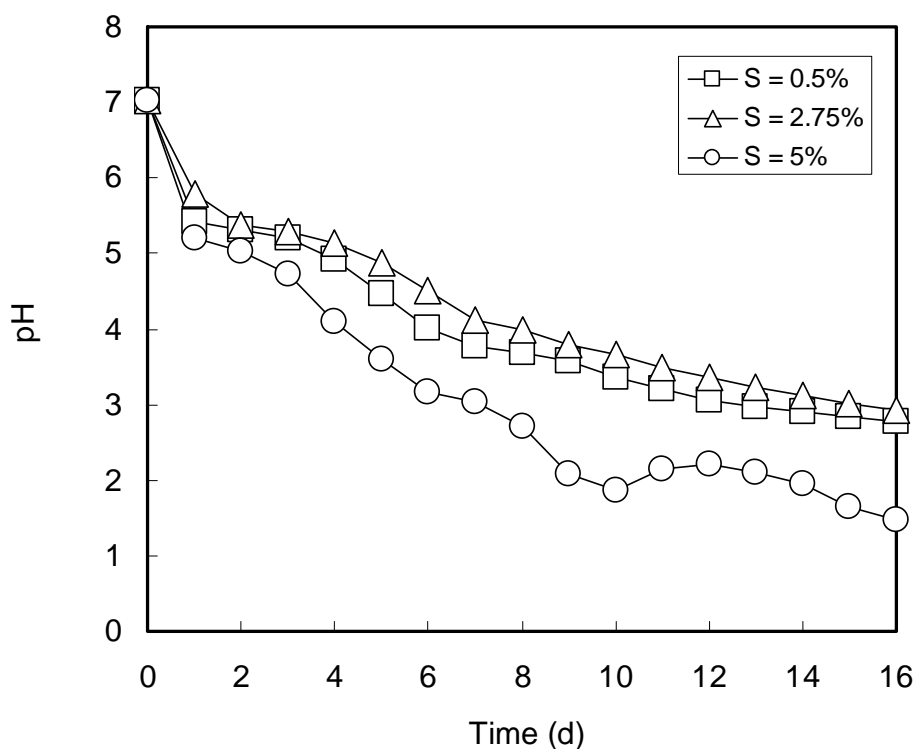


圖 5.8 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中底泥 pH 值變化之影響
(底泥固體物含量為 8%)

5.4.2 硫酸鹽濃度之變化

圖 5.9 為硫顆粒添加量對生物溶出程序中硫酸鹽產率之影響。在不同硫顆粒添加量之條件下，隨著反應時間增加，其硫酸鹽產生量有上升之趨勢，表示底泥中硫酸鹽濃度之變化與硫顆粒添加量有明顯關係。如圖所示，在硫顆粒添加量為 0.5% 時，其硫酸鹽濃度上升之趨勢較為平緩，在反應 16 天後，其硫酸鹽濃度為 1670 mg/L。而在硫顆粒添加量增加為 2.75% 之條件下，在經過 16 天之反應時間後，其硫酸鹽濃度則約略上升為 1840 mg/L，與硫顆粒添加量為 0.5% 時，反應中硫酸鹽濃度變化之差異不大。而當硫顆粒添加量增加為 5% 時，在經過 16 天之反應時間後，其最後之硫酸鹽濃度則明顯增高為 2650 mg/L。由以上結果可以發現，不同硫顆粒添加量之條件下，對於氣提式生物溶出程序中硫酸鹽之產率，有明顯影響。當硫顆粒添加量增加，對於反應系統中之硫酸鹽產率相對提升；反之，當硫顆粒添加量減少，其硫酸鹽產率則相對減低。

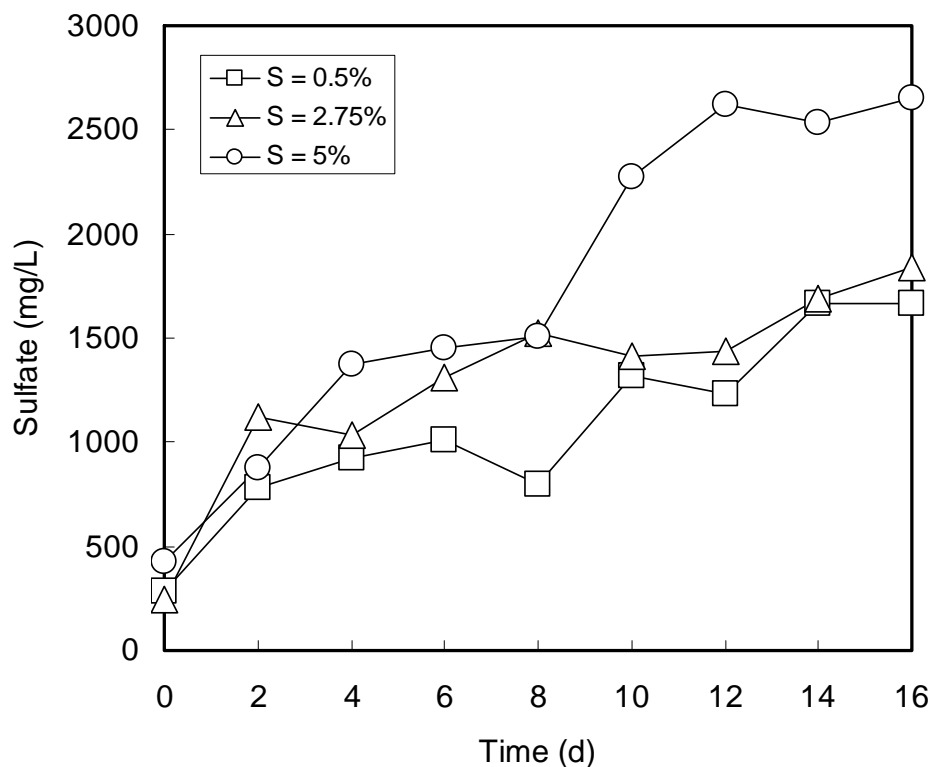


圖 5.9 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中硫酸鹽濃度變化之影響
(底泥固體物含量為 8%)

另外，如經由 (5.1) 式 (硫酸鹽濃度與反應時間呈線性關係) 之迴歸分析後，可以得到硫酸鹽生成反應之速率常數 (k) 與線性相關係數 (R^2)，如表 5.3 所示。由表中可知，其線性迴歸之相關係數皆很高 (>0.80)，另外在在硫酸鹽生成速率方面，當硫顆粒添加量分別為 0.5%、2.75% 與 5% 之實驗中，其硫酸鹽產率分別為 75.7 mg/L/d、74.9 mg/L/d及 143.2 mg/L/d，由產酸速率顯示，當硫顆粒添加量高於時 2.75% 時，氣提式生物溶出程序中之硫酸鹽生成速率才會有增加之趨勢。

表 5.3 硫顆粒添加量對生物溶出法中硫酸鹽生成速率常數之影響

硫顆粒添加量 (%)	k (mg/L/d)	R^2
0.5	75.7	0.86
2.75	74.9	0.80
5	143.2	0.94

5.4.3 重金屬溶出效率

由圖 5.10 可知，在底泥固體物含量固定時 (底泥固體物含量為 8%)，當硫顆粒添加量為 0.5%，在 16 天之反應時間後，底泥中銅之最終溶出效率為 51% 左右。當硫顆粒添加量為 2.75% 時，經 16 天之後，底泥中銅最終之溶出效率些微增加為 54%。而當硫顆粒添加量為 5% 時，經過 16 天之後，底泥中銅之最終溶出效率則明顯升高為 70%。由此可知，在氣提式生物溶出程序中銅之溶出速率及效率則明顯受到硫顆粒添加量之影響。當硫顆粒添加量增加時，底泥中銅之溶出速率及效率皆能有效提昇。

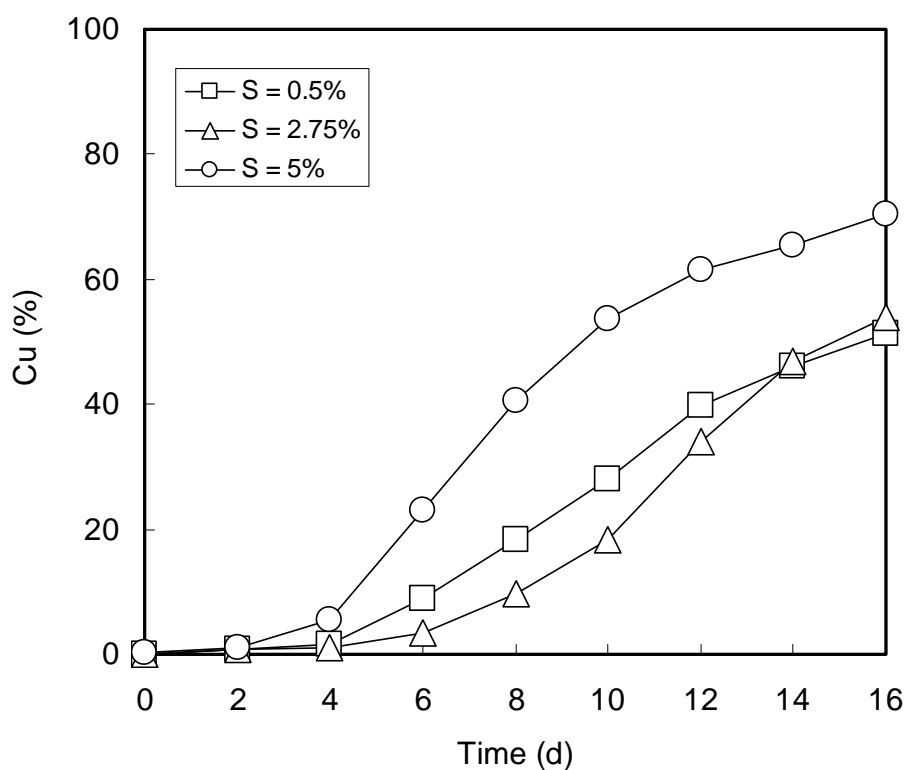


圖 5.10 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中銅溶出效率之影響
(底泥固體物含量為 8%)

圖 5.11 為在不同硫顆粒添加量之條件下，氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化。由圖中可以得知，當硫顆粒添加量分別為 0.5% 與 2.75% 時，在經 16 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出率分別可達 60% 與 61% 左右，二者間相差不大。而當硫顆粒添加量增加為 5% 時，在第 8 天時，底泥中鋅之溶出效率即可高達 80%；在第 16 天時，底泥中鋅之溶出率則增加至 94%。由此可知，氣提式生物溶出程序中鋅之溶出效率則明顯受到硫顆粒添加量之影響。

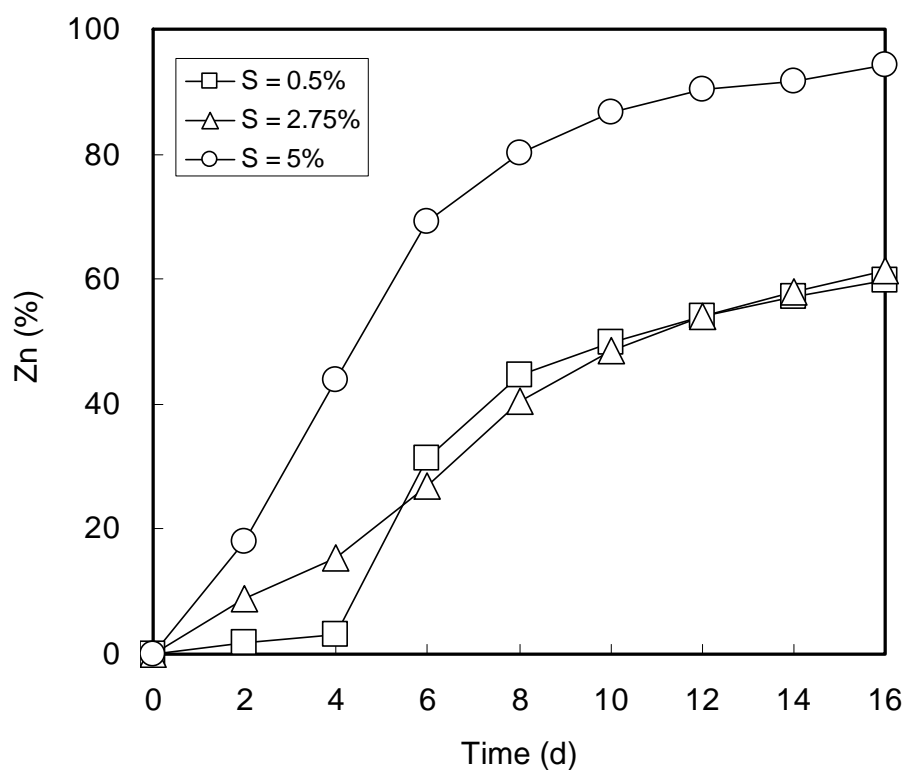


圖 5.11 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之影響
(底泥固體物含量為 8%)

圖 5.12 為不同硫顆粒添加量之條件下，氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化。從圖中可以看出，底泥中鎳溶出效率之變化趨勢亦與鋅相類似。當硫顆粒添加量為 0.5% 時，在第 8 天時，鎳之溶出率已達 38%；在經 16 天之後，底泥中鎳之最終溶出效率則增加為 56%。而當硫顆粒添加量為 2.75% 時，底泥中鎳之溶出效率，在經過 8 天後，已有 38%；在經過 16 天之反應時間後，底泥中鎳之最終溶出效率則明顯增高至 63% 左右。同時，當硫顆粒添加量為 5% 時，在經過 16 天之操作時間後，底泥中鎳溶出效率約有 72% 左右。由此可知，底泥中鎳之溶出效率受到硫顆粒添加量之影響情形亦與鋅之結果相似。

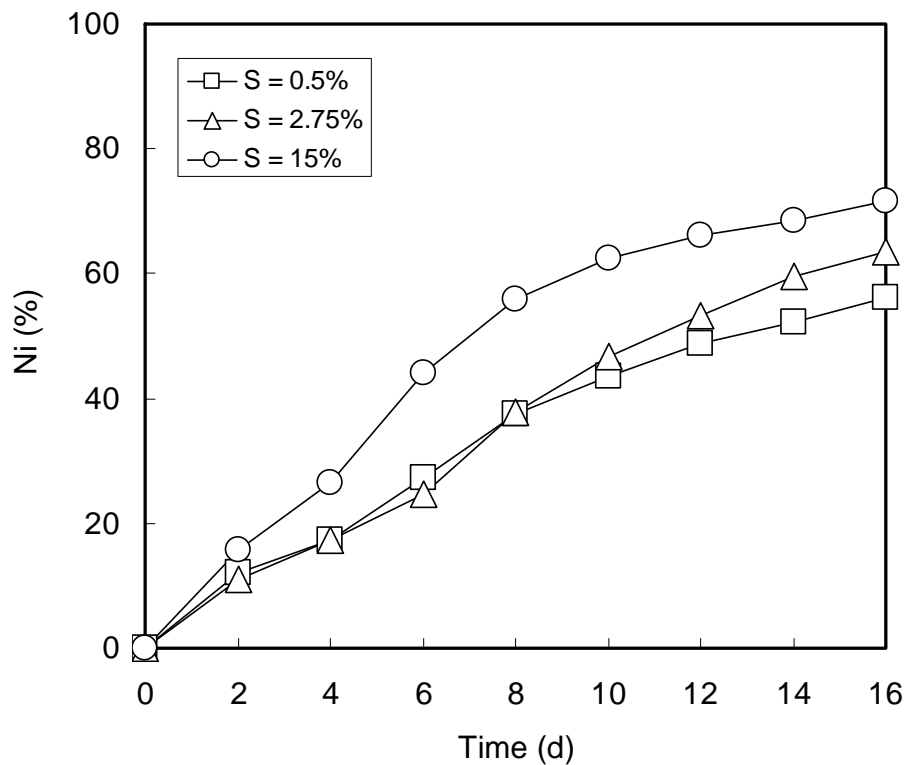


圖 5.12 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之影響
(底泥固體物含量為 8%)

圖 5.13 為硫顆粒添加量之條件下，氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化。由於鉻主要存在於底泥之殘餘態中，大部分是屬於底泥礦物晶格中原有之金屬，因此為較難溶出之部分，所以底泥中鉻在溶出之過程中需要較長的遲滯期，所以其溶出效率為所有重金屬最低者。由圖中可以看出，當硫顆粒添加量為 0.5%、2.75% 及 5% 時，在經 16 天之反應時間後，底泥中鉻之最終溶出效率則分別為 2%、17% 及 25%。由此可知，底泥中鉻之溶出效率亦明顯受到硫顆粒添加量之影響。整體而言，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅>鎳>銅>鉻。

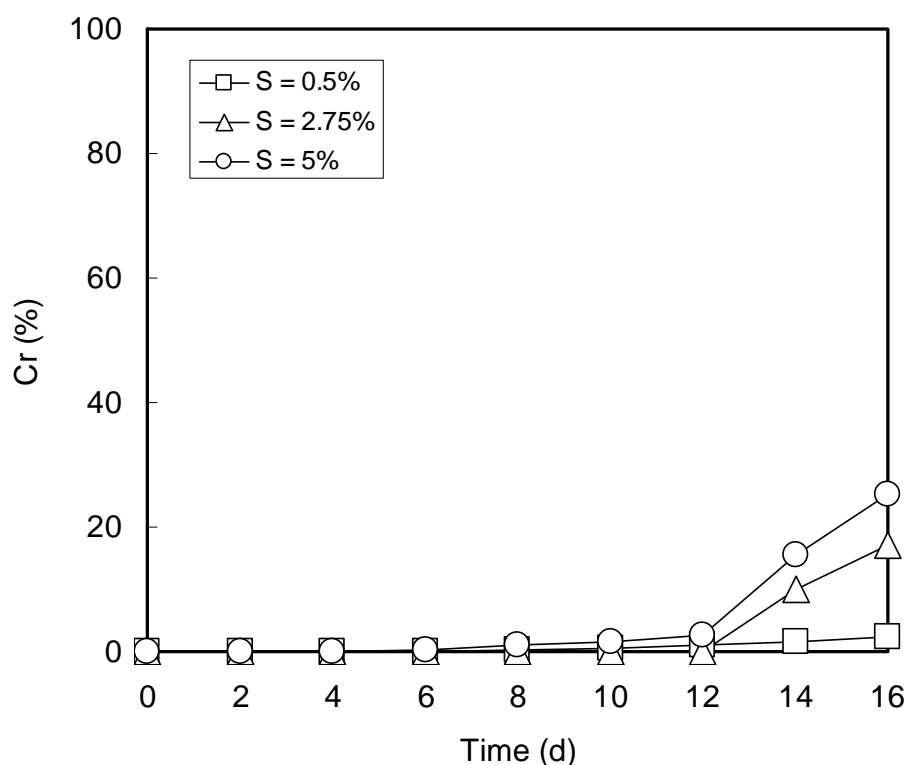


圖 5.13 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之影響
(底泥固體物含量為 8%)

5.5 生物溶出程序前後底泥中重金屬鍵結型態之變化

在本研究中主要可將底泥中重金屬鍵結型態分為可交換態、碳酸鹽結合態、鐵/錳氧化物結合態、有機物/硫化物結合態及殘餘態等五大類。若將底泥中重金屬結合型態予以進一步分析可知，可交換態、碳酸鹽結合態及鐵錳氧化物結合態被認定為化學性之移動相 (mobile phase)，屬於鍵結較弱型態易再脫附至環境中之金屬，而重金屬在有機物/硫化物結合態中，大多與硫化物和有機物形成鍵結力強的金屬硫化物和金屬螯合物；殘存態的金屬其鍵結力為五種重金屬結合型態中之最強者，原為存在於底泥顆粒礦物晶格中之金屬，因此不易去除之。所以有機物/硫化物結合態及殘存態的金屬歸屬為穩定相 (stable phase) (Lu *et al.*, 2003)。圖 5.14 至圖 5.17 為生物溶出程序中底泥重金屬鍵結型態之變化情形。從圖中可知，原始底泥中各重金屬屬於移動相鍵結型態佔總

量之比例皆有 45% 以上，其中以鋅最高 (83%)，鎳 (74%)、鉻 (54%) 次之，銅 (47%) 最低，因此藉由未處理前之底泥中重金屬鍵結型態特性分析即可研判其處理效將不至於太差。然而，在經過 16 天之反應時間後，生物溶出程序中溶出率較高之重金屬，如鋅、鎳與銅，於底泥中除可交換態、碳酸鹽結合態及鐵錳氧化物結合態之含量有大幅減少外，其中以生物溶出程序中底泥固體物含量越低及硫顆粒添加量越高時，此現象更加明顯。

另一方面，從圖 5.14 至圖 5.17 中可以發現，原本屬於穩定相中之有機物/硫化物結合態亦有明顯地減少之趨勢。其乃是因為生物溶出程序中直接機制所造成之結果 (反應式 (1))，而此亦為生物溶出程序之處理效率優於一般化學萃取法的原因之一。若將此全部五種鍵結型態之含量相加，可以得知，其所減少之百分比和與由液相中重金屬濃度所計算之溶出率互相比較，發現相差不大。

同時，由生物溶出程序前原始底泥中鉻之鍵結型態特性分析可以得知，屬於殘存態之鉻約佔總鉻含量之 37%，因此造成鉻於生物溶出程序中之處理效率有普遍偏差之現象。底泥中銅亦有類似之結果。總而言之，此氣提式生物溶出程序可有效地溶出底泥中可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態之重金屬，可進一步降低底泥中重金屬之生態危害性及生物有效性。

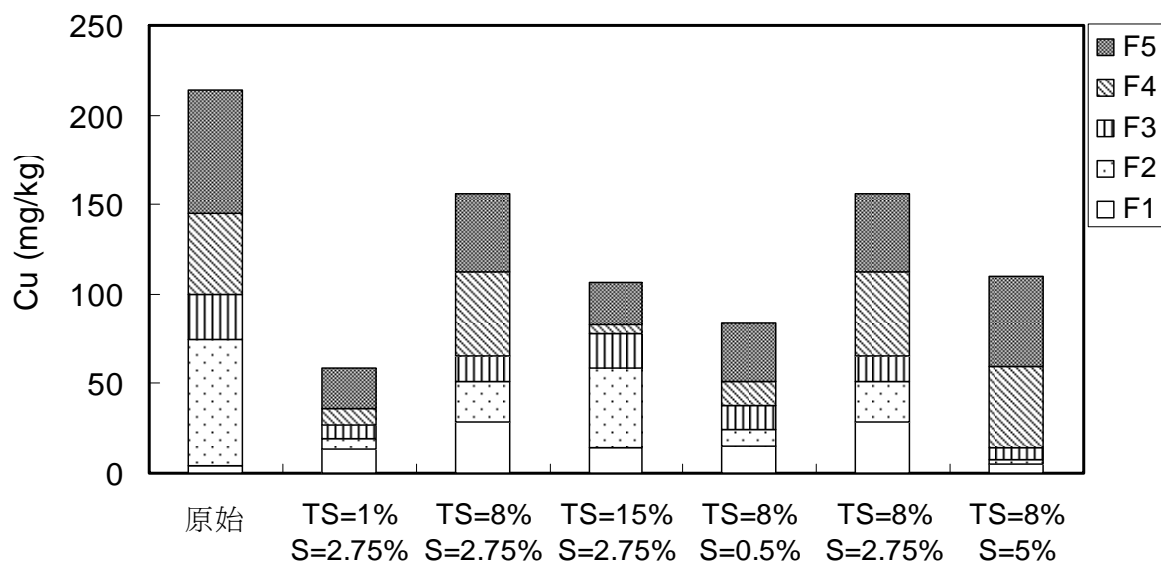


圖 5.14 生物溶出程序處理前後底泥中銅鍵結型態之變化 (F1:可交換態、F2:碳酸鹽結合態、F3:鐵錳氧化結合態、F4:有機物/硫化物結合態、F5:殘存態)

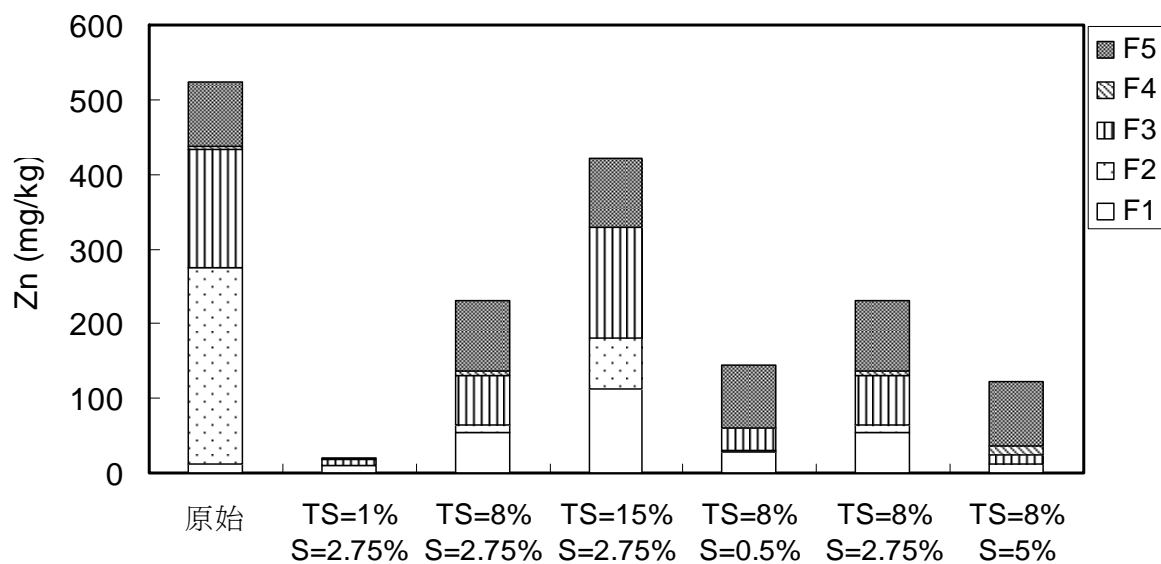


圖 5.15 生物溶出程序處理前後底泥中鋅鍵結型態之變化 (F1:可交換態、F2:碳酸鹽結合態、F3:鐵錳氧化結合態、F4:有機物/硫化物結合態、F5:殘存態)

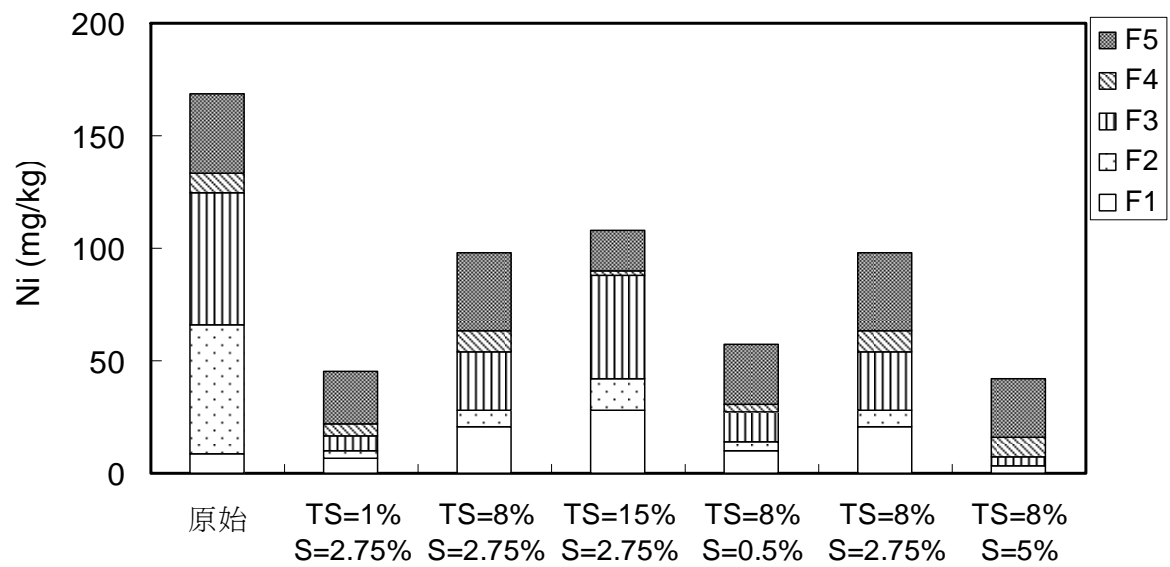


圖 5.16 生物溶出程序處理前後底泥中鎳鍵結型態之變化 (F1:可交換態、F2:碳酸鹽結合態、F3:鐵錳氧化結合態、F4:有機物/硫化物結合態、F5:殘存態)

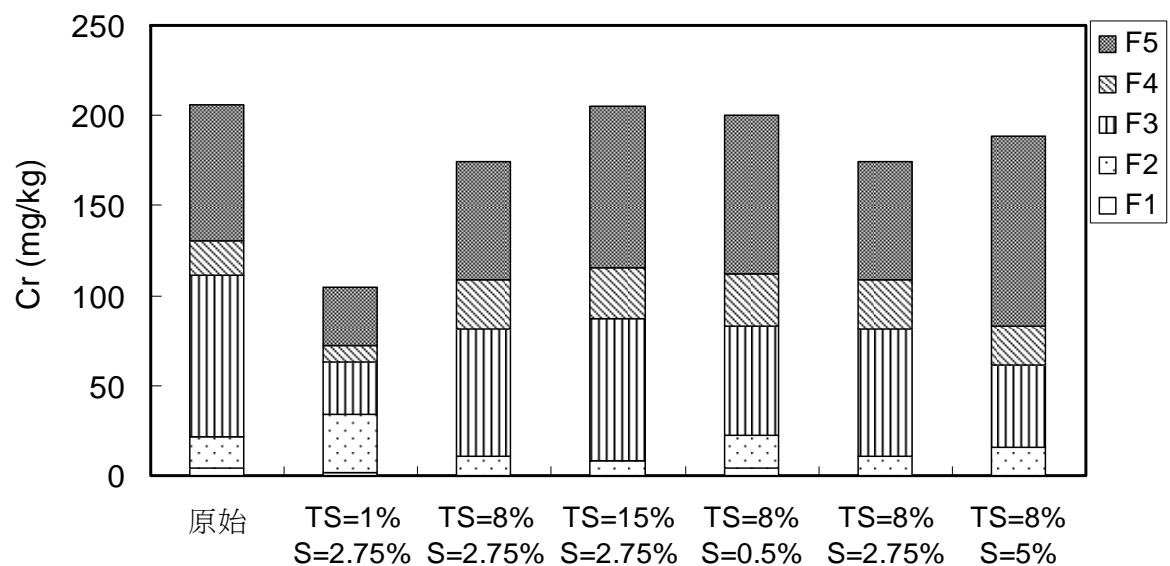


圖 5.17 生物溶出程序處理前後底泥中鉻鍵結型態之變化 (F1:可交換態、F2:碳酸鹽結合態、F3:鐵錳氧化結合態、F4:有機物/硫化物結合態、F5:殘存態)

5.6 零價鐵處理金屬廢液最佳化操作參數之探討

5.6.1 廢液中重金屬之去除率

圖 5.18(a) 為不同零價鐵添加量之條件下，生物溶出程序之模擬金屬廢液中銅殘留率之變化情形。當零價鐵添加量為 0.5 g/L 時，在反應 30 分鐘時，金屬廢液中銅即有 46% 左右之去除效率，隨著反應的進行其最終能達到 64 % 之去除效率；而在鐵粉添加量增加到 2.75 及 5.0 g/L 時，在反應 15 分鐘內就能達到接近 100 % 之去除效率。由於，零價鐵添加量增多時，其可參與反應的活性比面積也跟著增加有關。零價鐵與污染物進行反應時，首先必須吸附在零價鐵表面方能進行反應，因此可以參與反應之零價鐵表面積為重要之影響因子 (Su and Puls, 1999)。而零價鐵添加量的增加會使其活性表面積增加，對污染物之去除效果與去除速率會有較好之情形。

圖 5.18(b) 為不同初始濃度之條件下，生物溶出程序之模擬金屬廢液中銅殘留率之變化情形。由圖可以看出，當初始濃度為 1.0 mg/L 時，在反應時間 5 分鐘時就能有達到 100% 左右之去除效率；而當初始濃度升高到 50.5 mg/L 時，於反應進行 5 分鐘時即能達到 90% 之去除率，隨著反應持續進行最後也能達到 97% 之去除效果；而在初始濃度為 100 mg/L 時，於反應時間 5 分鐘時約達到 72% 之去除效率，而隨著反應的持續進行最終可以得到 97% 之去除效果。由以上實驗結果可以發現銅金屬初始濃度之提升對其去除率並無太大之影響。

另外，由圖 5.18(c) 中之結果可以發現，當零價鐵添加量或初始濃度固定時，亦有與圖 5.18(a) 及圖 5.18(b) 之類似結果，在經過 240 分鐘之操作時間後，銅最終之出效率介於 91% ~ 100%。

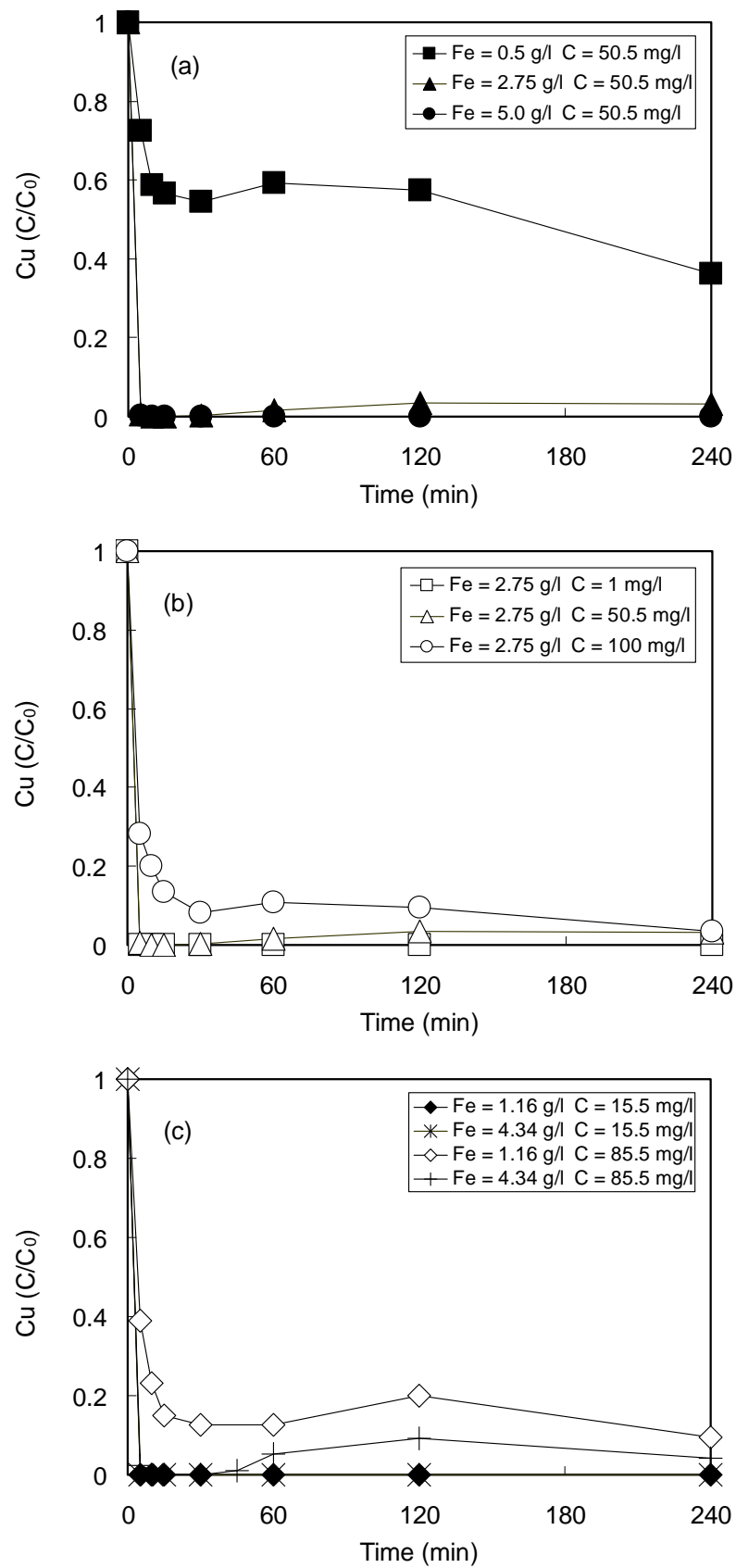


圖 5.18 零價鐵處理金屬廢液中銅之殘留率變化

圖 5.19(a) 為不同零價鐵添加量之條件下，生物溶出程序之模擬金屬廢液中鋅殘留率之變化情形。由圖可以看出，當零價鐵添加量為 0.5 g/L 時其去除效果並不佳，在反應 60 分鐘後，金屬廢液中鋅只有 10 % 左右之去除效率；在經過 240 分鐘後其最終也亦只達約 12 % 左右。而在鐵粉添加量在增加到 2.75 g/L 時，在反應 60 分鐘後金屬廢液中鋅之去除率約 58 %，之後其最終能達到 88% 之去除率果。相同地，而在零價鐵粉添加量達 5.0 g/L 時，在反應時間 60 分鐘內金屬廢液中鋅之去除效率即能達到 79%，反應終了時鋅之去除效率約有 98%。由此可知，金屬廢液中鋅之去除率會隨著零價鐵粉添加量之增加而有明顯增加之趨勢。

圖 5.19(b) 為不同初始濃度之條件下，生物溶出程序之模擬金屬廢液中鋅殘留率之變化情形。由圖中可知，當初始濃度為 1.0 mg/L 時，在反應時間 10 分鐘時就能達到 55 % 左右的去除效率，隨著反應之進行最後能達到 96 % 之去除效率；而當初始濃度為 50.5 mg/L 時，於反應進行 10 分鐘時能達到 40 % 之去除率，隨著反應持續進行最後能達到 82 % 之去除效率；而當初始濃度為 100 mg/L 時，於反應時間 10 分鐘時約達到 13 % 之去除效率，而在 240 分鐘後最終可以得到 34 % 之去除效率。由以上結果可以發現，廢液中鋅之初始濃度的增加時，其去除率有下降之情形。

另一方面，由圖 5.19(c)之結果中可以得知，當零價鐵添加量或初始濃度固定時，廢液中鋅之去除效率受到價鐵添加量及初始濃度影響之現象亦與圖 5.19(a) 及圖 5.19(b) 之結果相似，而在經過 240 分鐘之操作時間後，鋅最終之出效率介於 34% ~ 100%。

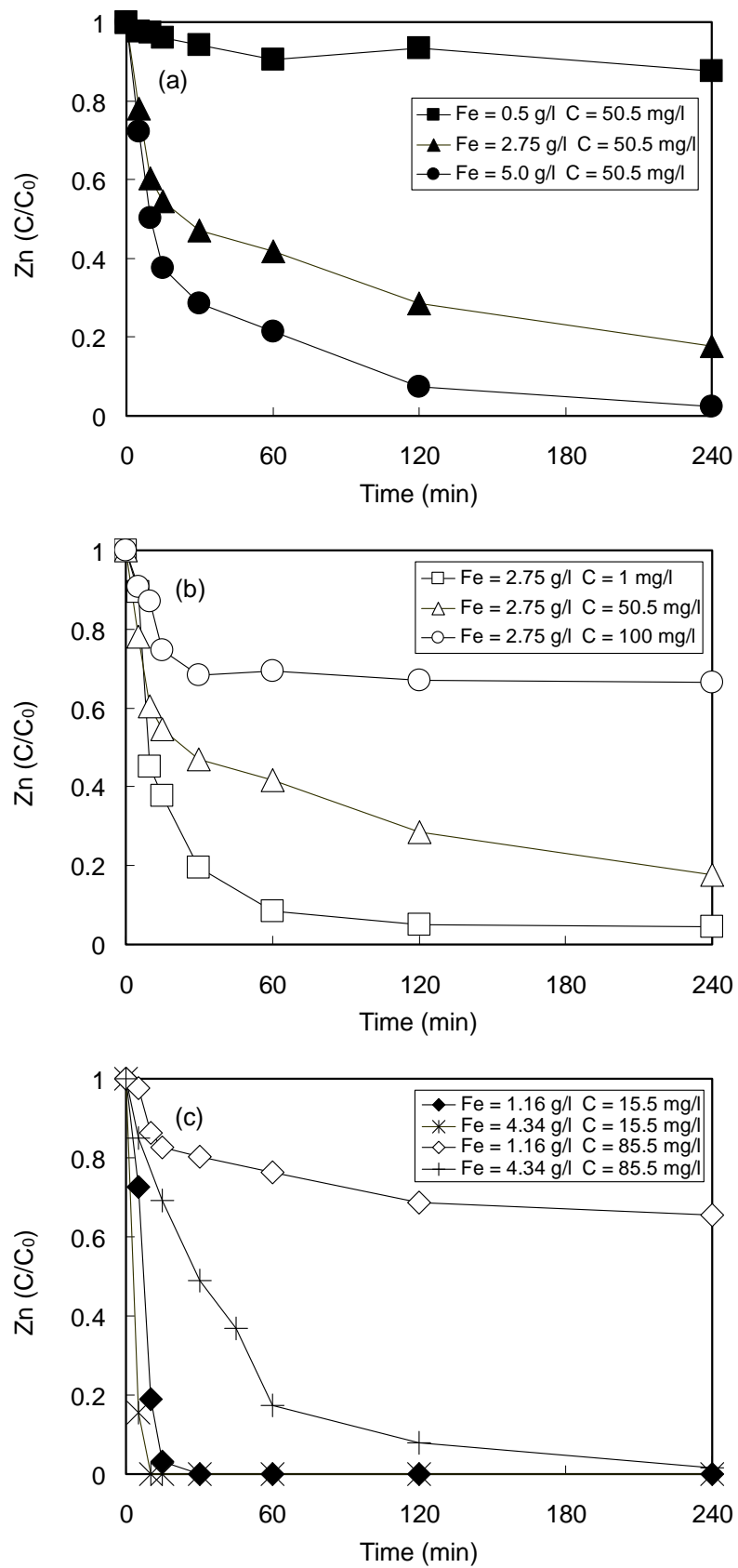


圖 5.19 零價鐵處理金屬廢液中鋅之殘留率變化

圖 5.20 及圖 5.21 為不同零價鐵添加量與不同初始濃度之條件下，生物溶出程序之模擬金屬廢液中鎳及鉻殘留率之變化情形。由圖 5.20(a) 及圖 5.21(a) 可以看出，與上述其他重金屬一樣，在零價鐵添加量為 0.5 g/L 時，由於零價鐵添加量不足使得廢液中鎳及鉻之去除效率不佳，在 240 分鐘之反應時間後，廢液中鎳及鉻之最終去除效率分別為 11% 及 44%。當零價鐵粉添加量增加時，金屬廢液中鎳及鉻之去除率會呈現增加之情形。當鐵粉添加量升高到 2.75 g/L 及 5.0 g/L 時，在反應時間 240 分鐘後，廢液中鎳之最終去除效率則分別為 35%，以及 46%。而鉻之最終去除效率則皆接近為 100%。同時，由圖 5.20(b) 與圖 5.21(b) 中亦可以發現，當廢液中鎳或鉻之初始濃度為 1 mg/L、50.5 mg/L 與 100 mg/L 時，經過 240 分鐘之後，廢液中鎳之去除效率分別為 47%、35% 及 30 %；鉻之去除效率則分別為 100%、100% 及 49 %。而圖 5.20(c) 及圖 5.21(c) 中之結果亦與與其他重金屬之結果相類似。

表 5.4 為以擬一階反應動力方程式所求出零價鐵處理水中重金屬之反應速率常數。由表中可以看出，隨著鐵粉添加量的增加，廢液中各重金屬與零價鐵粉之反應速率常數亦會隨之增加。鐵添加量從 0.5 g/L 增加到 5.0 g/L 時，銅之反應速率常數從 0.039 min^{-1} 升高至 0.781 min^{-1} ；鋅從 0.002 min^{-1} 增加至 0.041 min^{-1} ；鎳從 0.007 min^{-1} 升高至 0.016 min^{-1} ；及鉻則從 0.011 min^{-1} 增加至 0.190 min^{-1} 。另外，當重金屬初始濃度由 1 mg/L 升高至 100 mg/L 時，銅之反應速率常數自 1.842 min^{-1} 降至 0.128 min^{-1} ；鋅自 0.056 min^{-1} 減少至 0.013 min^{-1} ；鎳自 0.014 min^{-1} 降低至 0.006 min^{-1} ；而鉻則由 0.915 min^{-1} 減至 0.018 min^{-1} 。

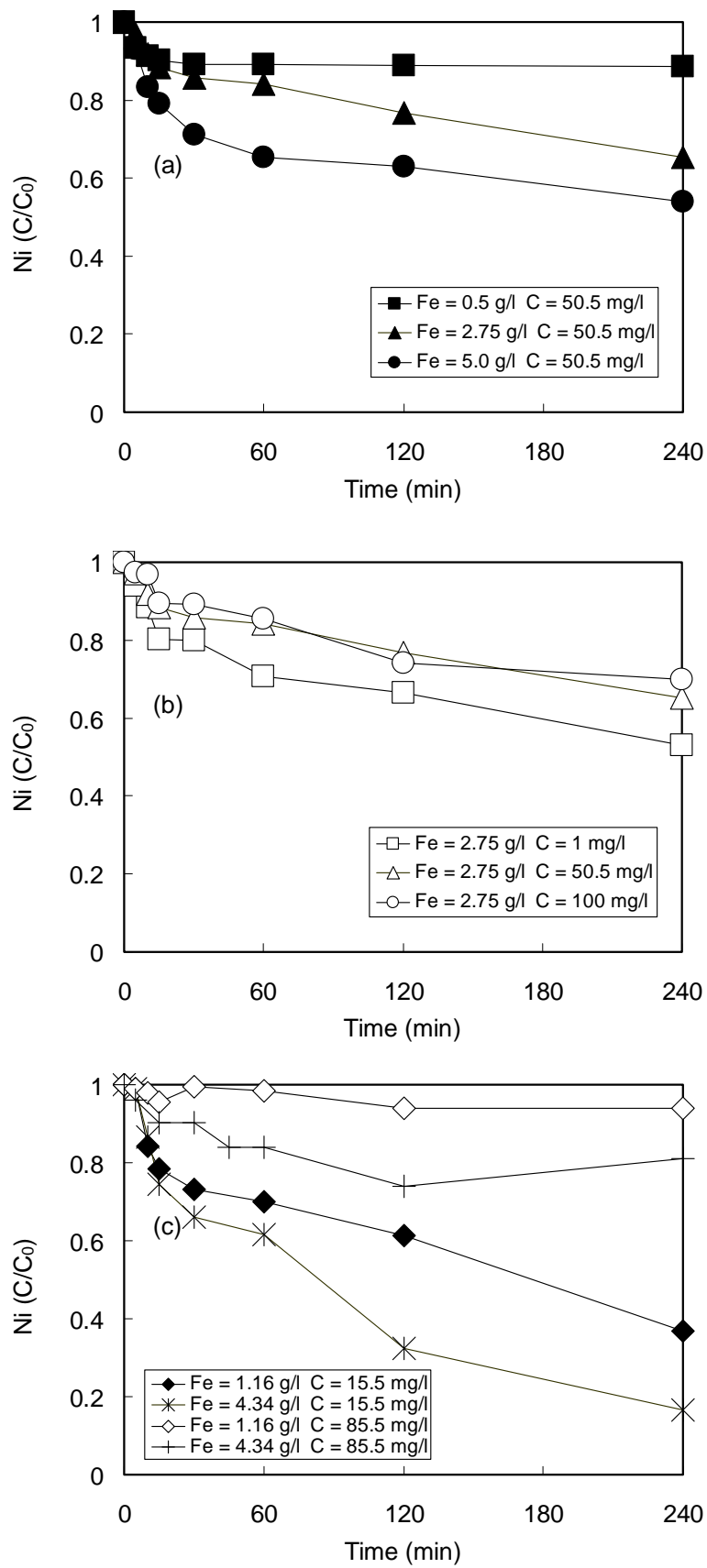


圖 5.20 零價鐵處理金屬廢液中鎳之殘留率變化

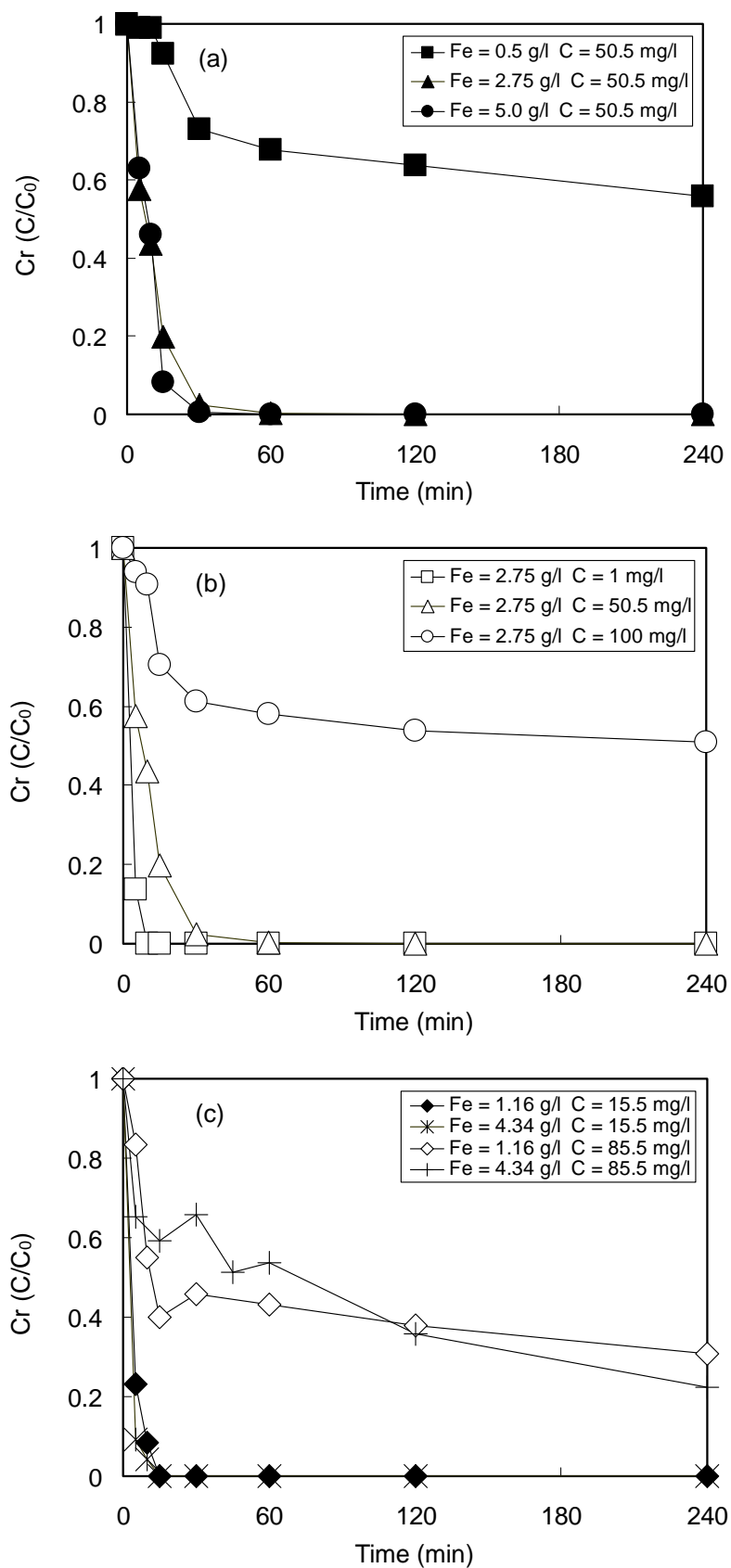


圖 5.21 零價鐵處理金屬廢液中鉻之殘留率變化

表 5.4 零價鐵處理金屬廢液中重金屬之反應速率常數

零價鐵添加量 (g/l)	初始濃度 (mg/l)		k (min ⁻¹)	R ²		k (min ⁻¹)	R ²
0.5	50.5	Cu	0.039	0.90	Zn	0.002	0.92
2.75	50.5		0.697	0.91		0.024	0.84
5	50.5		0.781	0.86		0.041	0.90
2.75	1		1.842	0.99		0.056	0.94
2.75	100		0.128	0.90		0.013	0.93
1.16	15.5		-	-		0.120	0.99
4.34	15.5		-	-		0.372	1.00
1.16	85.5		0.041	0.81		0.004	0.90
4.34	85.5	Ni	0.310	0.89	Cr	0.027	0.97
0.5	50.5		0.007	0.87		0.011	0.90
2.75	50.5		0.009	0.98		0.096	0.97
5	50.5		0.016	0.98		0.190	0.96
2.75	1		0.014	0.99		0.915	0.90
2.75	100		0.004	0.87		0.018	0.91
1.16	15.5		0.004	0.96		0.248	0.99
4.34	15.5		0.008	0.98		0.318	0.92
1.16	85.5		0.002	0.98		0.064	0.98
4.34	85.5		0.002	0.94		0.052	0.88

5.6.2 廢液之 pH 值變化

圖 5.22 為不同零價鐵添加量時金屬廢液之 pH 值變化。由中可看出反應過程中溶液之 pH 值有上升的情形，應與零價鐵粉反應過程中除了跟污染物反應外其也會與水產生反應有關 (Ponder *et al.*, 2000)，其反應式如下所示：



因此，不論在無氧或有氧之環境下，皆可能進行上述之反應，所以可看出零價鐵粉與水反應過程皆會產生 OH^- 及 Fe^{2+} 離子。由此也可看出當零價鐵粉反應良好時其產生之離子應會較多，所以從其離子產生之多寡可以用以判斷零價鐵粉反應之好壞。由圖中可以看出，當鐵粉添加量在 0.5 g/L 時 pH 上升較為緩慢，而隨著零價鐵粉添加量增加時，因零價鐵有較好之反應，所以其 pH 值有較快上升之趨勢。而在經過 240 分鐘之反應時間後，金屬廢液之 pH 值最後則皆升高到 4~5 間。

5.6.3 廢液中鐵離子之變化

鐵離子是零價鐵處理金屬廢液之主要反應產物，因此反應產生之鐵離子多寡可以當作其反應效果好壞之依據。圖 5.23 為不同零價鐵添加量時金屬廢液之總鐵濃度變化。從圖中可以看出其與 pH 值上升之趨勢相類似，在零價鐵粉添加量為 0.5 g/L 時，其上升的趨勢較為緩慢，而當隨著零價鐵粉添加量增加時，廢液中總鐵濃度較快上升之情形。而在經過 240 分鐘後，對於最終可以產生之鐵離子總量則不會有太大影響。另外，由總鐵離子濃度 (圖 5.23) 與亞鐵離子濃度相比較 (圖 5.24)，可以發現反應產生之鐵離子基本上是以亞鐵離子形式存在於溶液中，這是因為本實驗過程中是在無氧環境下進行，因此反應產生之亞鐵離子無法在與氧氣反應氧化成三價鐵離子，故多以亞鐵離子存在於溶液中 (Bang *et al.*, 2005)。

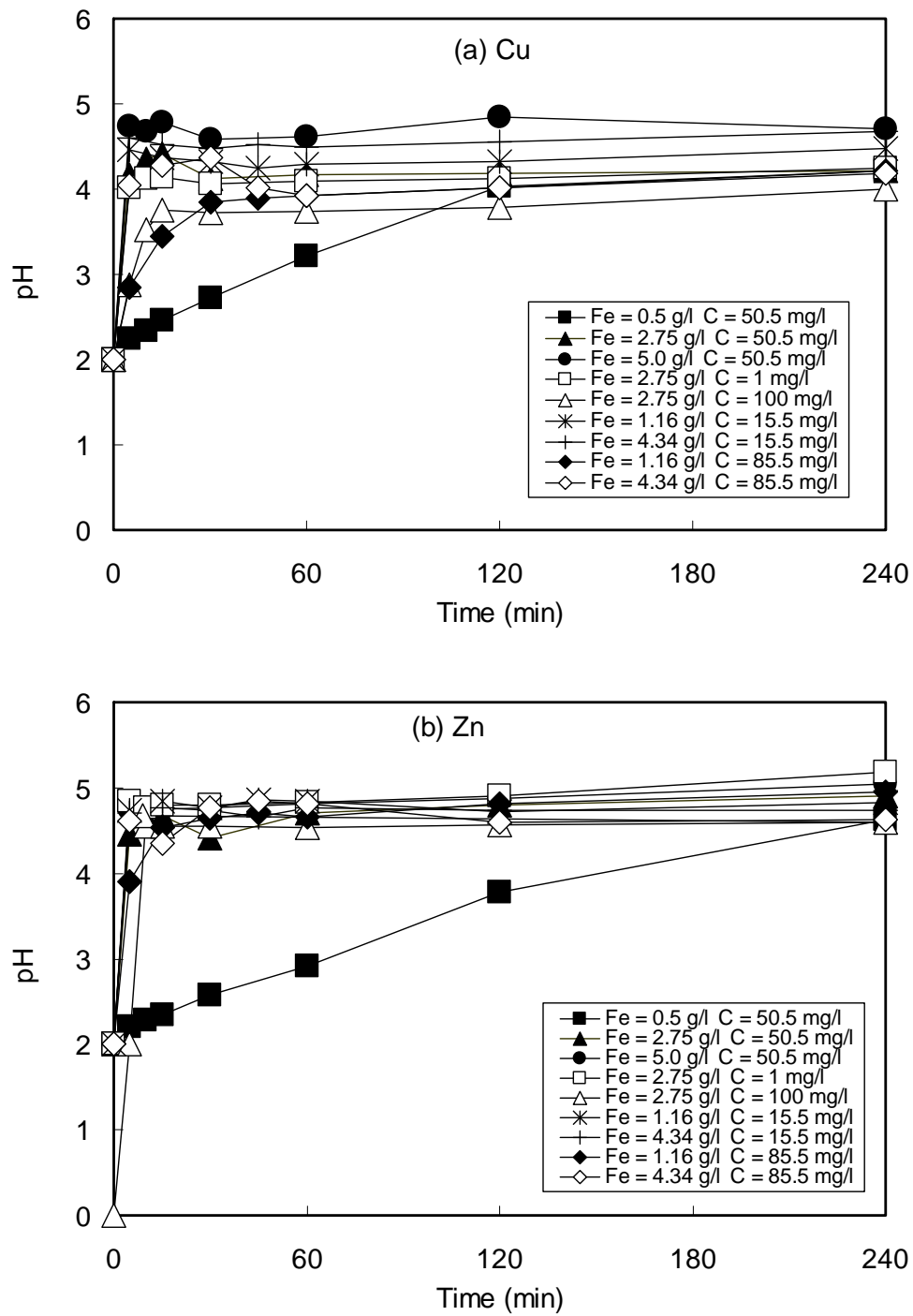


圖 5.22 零價鐵處理金屬廢液中 pH 值之變化 (a) 銅 (b) 鋅

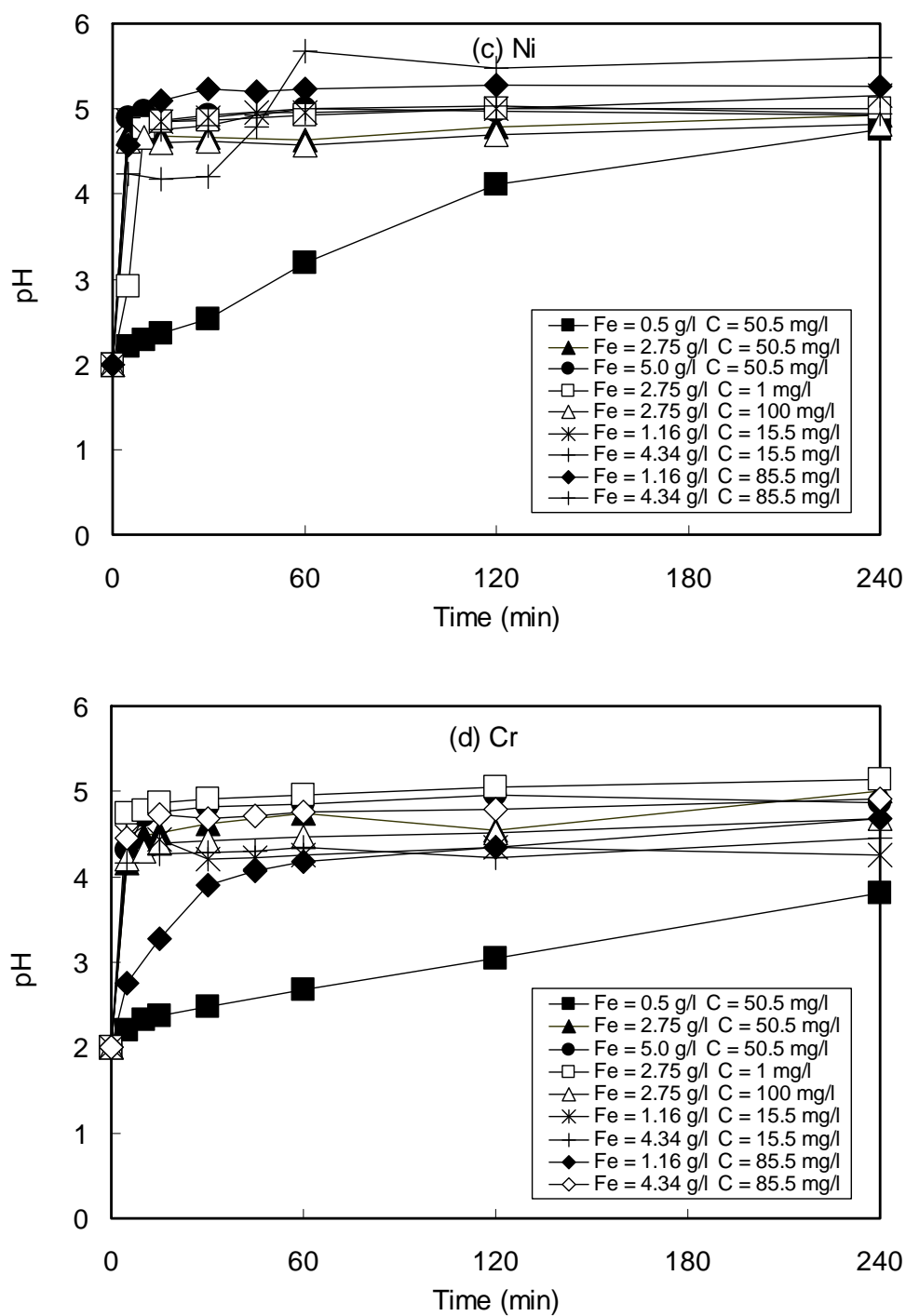


圖 5.22(續) 零價鐵處理金屬廢液中 pH 值之變化 (c) 鎳 (d) 鉻

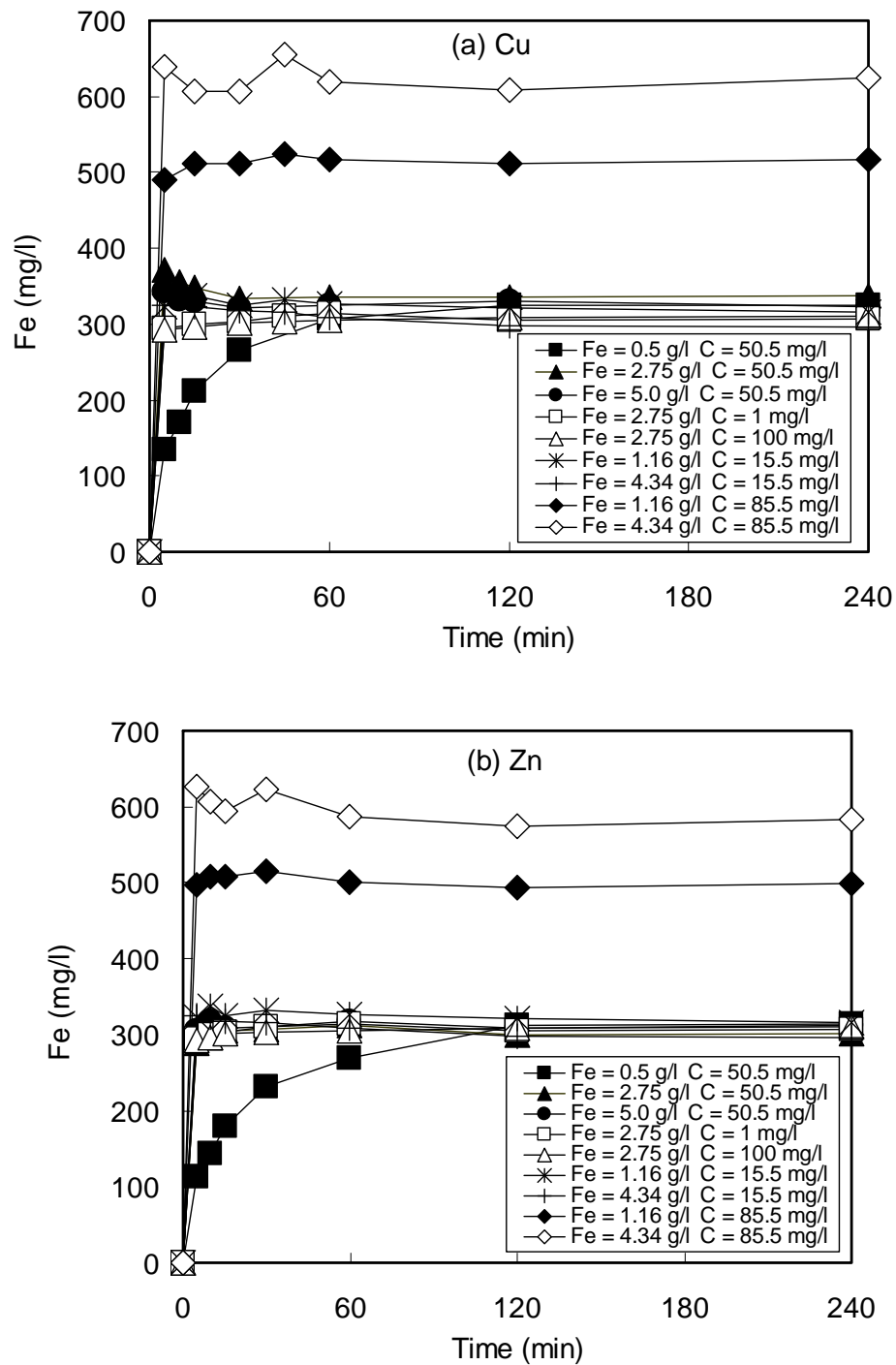


圖 5.23 零價鐵處理金屬廢液中總鐵濃度之變化 (a) 銅 (b) 鋅

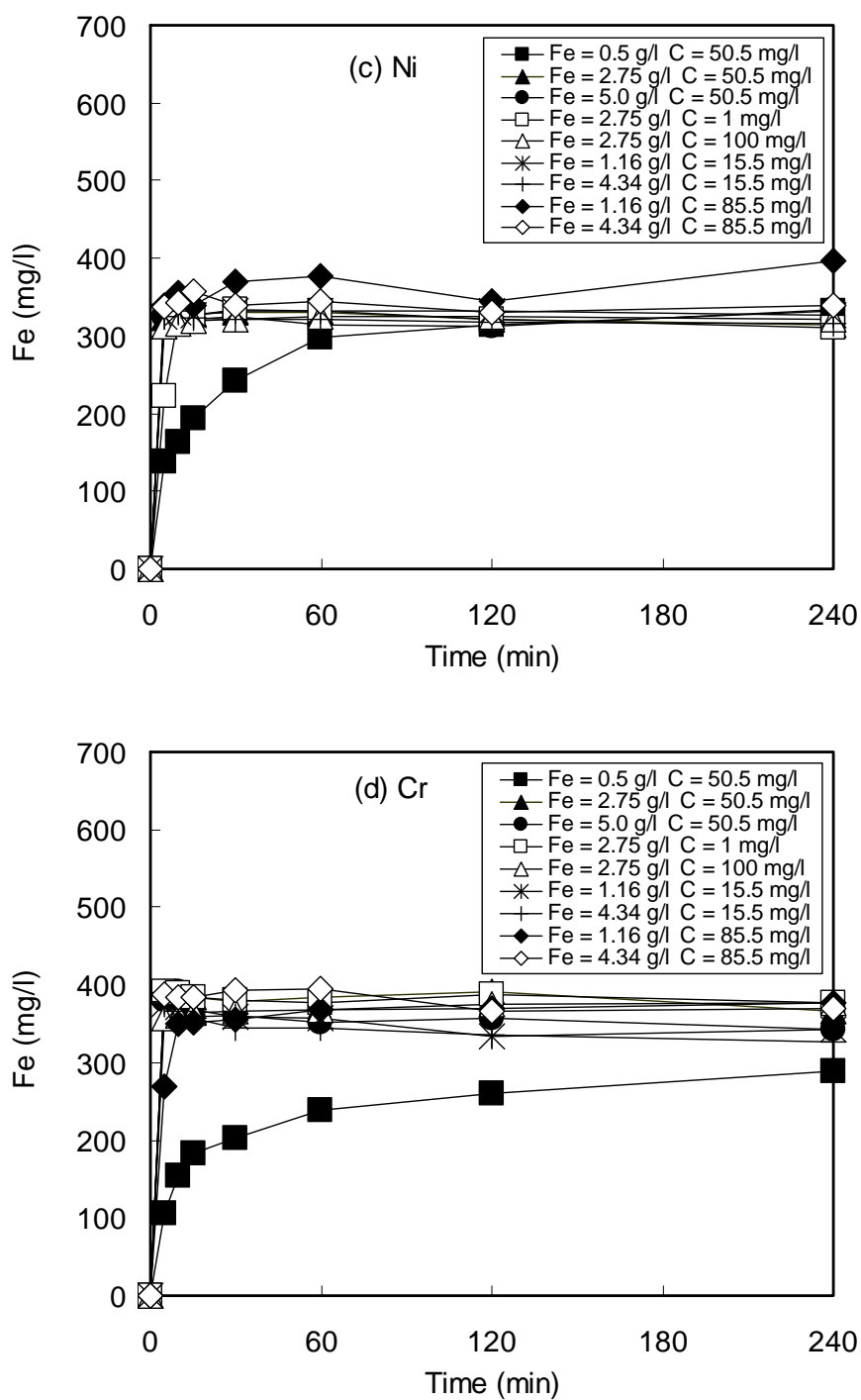


圖 5.23(續) 零價鐵處理金屬廢液中總鐵濃度之變化 (c) 鎳 (d) 鉻

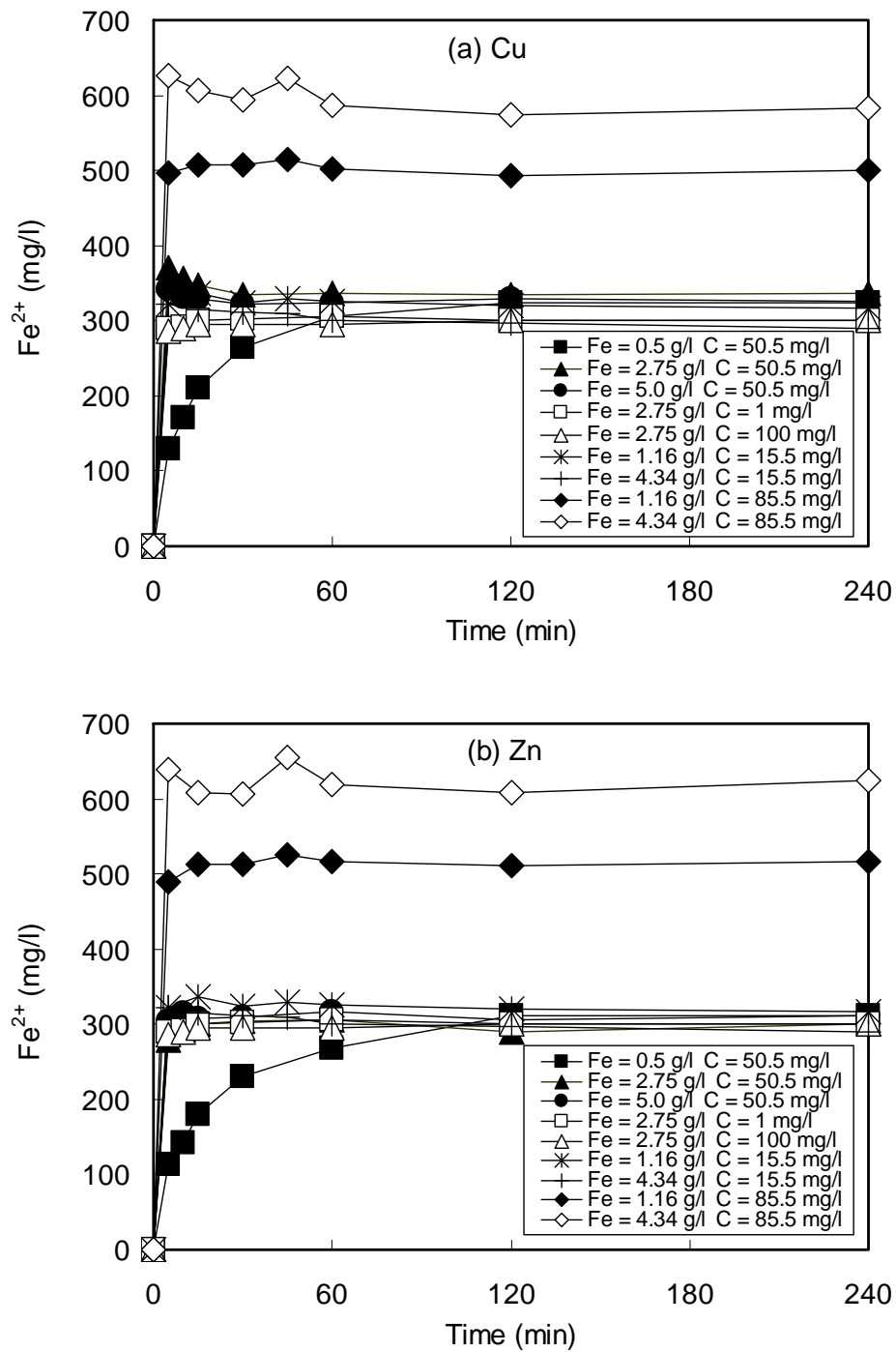


圖 5.24 零價鐵處理金屬廢液中亞鐵濃度之變化 (a) 銅 (b) 鋅

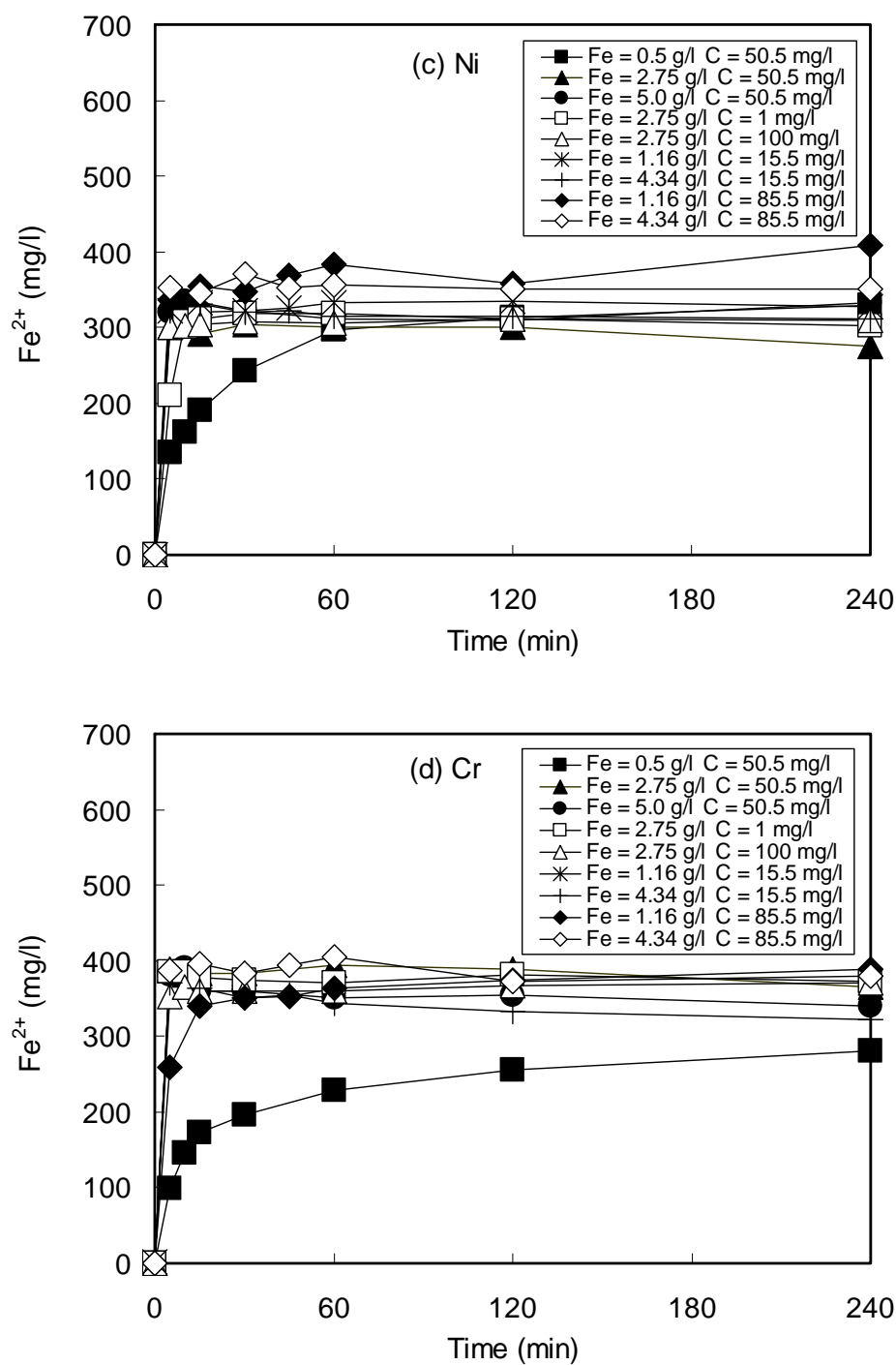


圖 5.24(續) 零價鐵處理金屬廢液中亞鐵濃度之變化 (c) 鎳 (d) 鉻

5.6.4 零價鐵處理金屬廢液操作參數之最佳化

在零價鐵處理金屬廢液之實驗中，主要設定零價鐵添加量與初始濃度為主要之操作參數，並以實驗設計之中央合成設計法 (CCD) 搭配反應曲面法 (RSM)，來評估此二項參數，對零價鐵處理金屬廢液實驗中重金屬去除效率之影響。若將中央合成設計法中各組實驗結果 (圖 5.18 至圖 5.21) 利用統計軟體 MINITAB 分析後，則可以得到各重金屬去除效率之反應曲面或等高線圖。茲將廢液中各重金屬去除效率數據於反應曲面或等高線圖之回歸分析與統計分析結果詳述如下。

圖 5.25 為零價鐵處理金屬廢液實驗中銅去除效率之等高線圖，從圖中可在試驗範圍內推算出任一試驗點中銅之去除效率。而從等高線變化之幅度可歸納出零價鐵添加量對於廢液中銅去除效率之影響程度較初始濃度來得顯著，也就是隨著反應系統中零價鐵添加量之增加，廢液中銅之去除效率會明顯受到影響；初始濃度之改變對銅去除效率之影響程度則較小。由圖中可以發現，由廢液中銅去除效率之最大值範圍，可找出最適之操作範圍，只要將零價鐵添加量控制在 2.5 ~ 4.5 g/L 且初始濃度設定在 20 mg/L ~ 50 mg/L 之間時，銅之去除率即約可達到 100%。

圖 5.26 至圖 5.28 為零價鐵處理金屬廢液實驗中鋅、鎳及鉻去除效率之等高線圖。從等高線變化之幅度亦可看出零價鐵添加量對鉻去除率之影響程度較初始濃度來得明顯 (圖 5.28)，其結果與銅之情形相類似。意即廢液中鉻之去除效率隨著反應系統中零價鐵添加量增加，而呈現大幅度之增加；而當改變初始濃度時對廢液中鉻去除率之影響程度則比較來得小。另一方面，廢液中鋅及鎳去除效率受到零價鐵添加量之影響程度則與初始濃度相同 (圖 5.26 及圖 5.27)。從鋅、鎳及鉻去除效率之等高線圖尋找最適之操作範圍時可發現，將零價鐵添加量同樣控制在 2.5 ~ 4.5 g/L 而且初始濃度設定在 20 mg/L ~ 50 mg/L 之間時，鋅、鎳及鉻之去除效率分別即可達到 80%、40% 及 98% 以上。

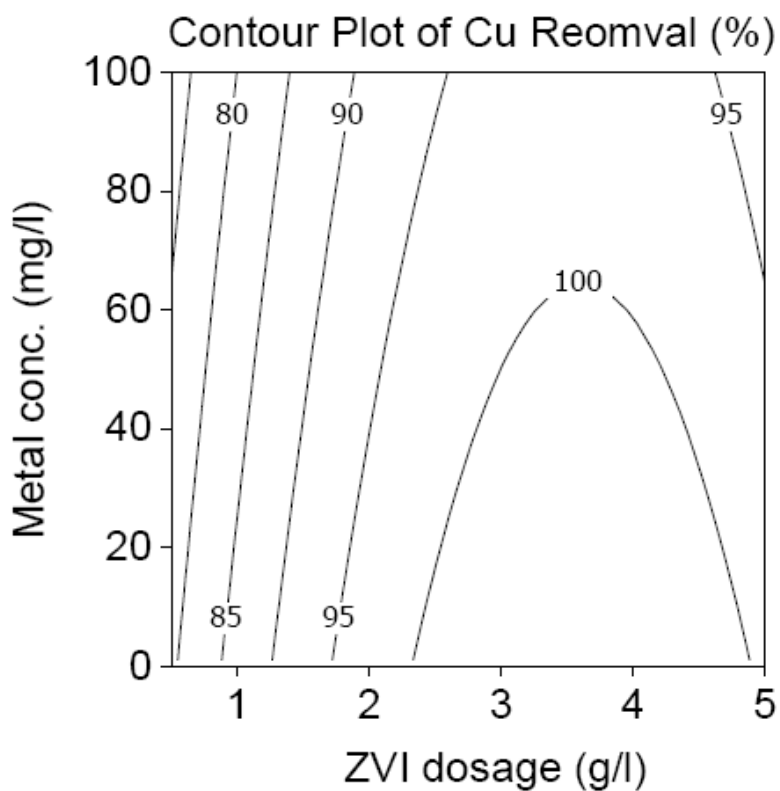


圖 5.25 零價鐵處理金屬廢液實驗中銅去除效率之等高線圖

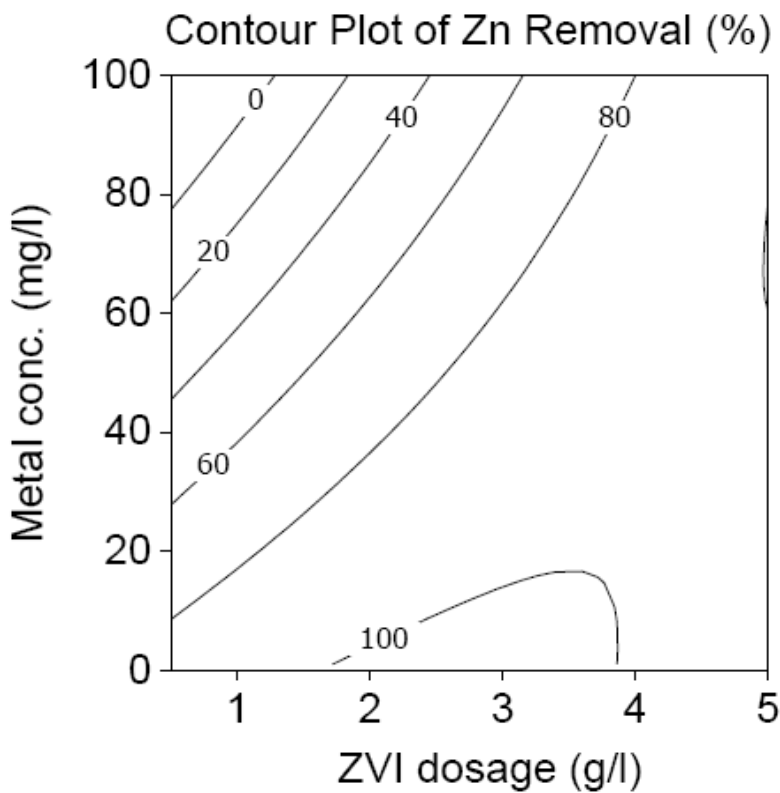


圖 5.26 零價鐵處理金屬廢液實驗中鋅去除效率之等高線圖

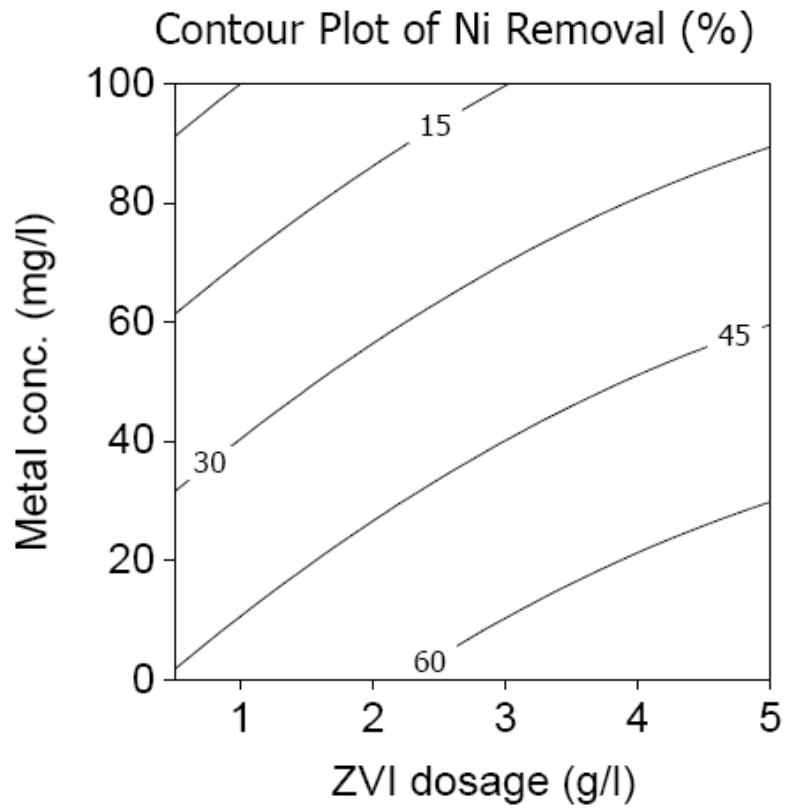


圖 5.27 零價鐵處理金屬廢液實驗中鎳去除效率之等高線圖

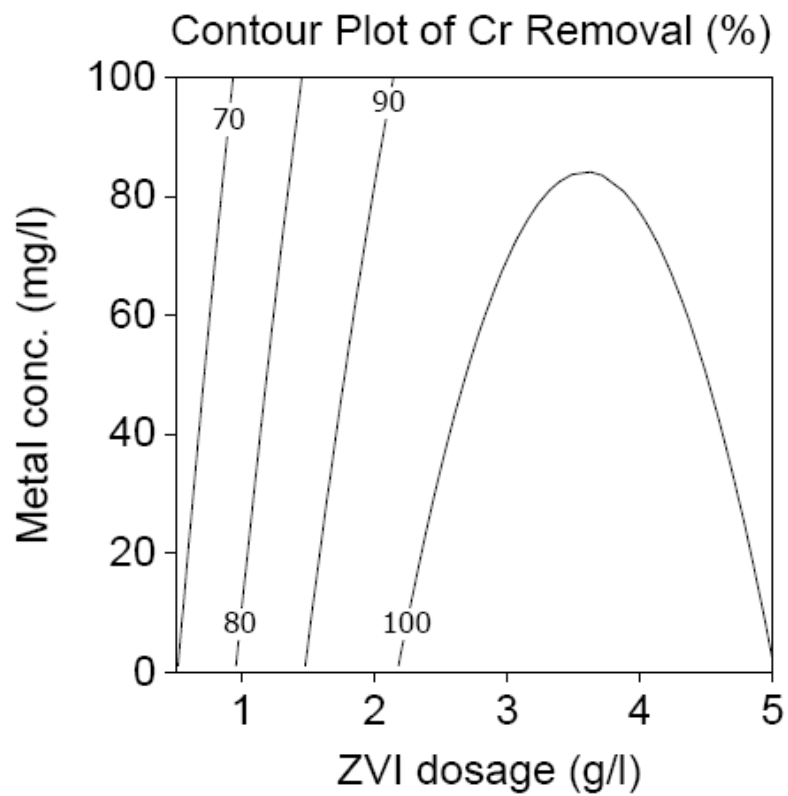


圖 5.28 零價鐵處理金屬廢液實驗中鉻去除效率之等高線圖

第六章 結論與建議

6.1 結論

1. 在藉由反覆進行馴養作業中，馴養溶液 pH 值下降速率明顯加快，顯示硫氧化菌之活性相當好且穩定。馴養後可以順利得到活性較佳之硫氧化菌植種，以供含固體床式生物溶出程序之用，進行底泥中重金屬之溶出反應。
2. 在氣提式生物溶出程序之操作過程中，由於固體物含量較高之底泥具有較高之緩衝能力，pH 值下降速率隨之減緩；而在低固體物含量時，因緩衝能力較小，pH 值變化之趨勢較為快速。而當硫顆粒添加量越多時，可硫氧化菌利用之硫表面積越多，因此產生之硫酸也會越多，以致於造成 pH 值下降較快。
3. 氣提式生物溶出程序中，在底泥固體物含量越高時，底泥中重金屬之溶出效率會隨之降低；而當硫顆粒添加量增加時，底泥中重金屬之溶出效率則呈現增高之趨勢。在底泥固體物含量為不高於 8% 時，在經 16 天之操作時間後，銅、鋅及鎳之最終溶出效率分別可達 50%、60% 與 50% 以上，鉻之溶出效率則低於 30%。整體而言，底泥中重金屬之最終溶出效率中以鋅及鎳較高，其次為銅，鉻之溶出效率則為最低。
4. 氣提式生物溶出程序可將底泥中可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態之重金屬有效地溶出，進而降低底泥中重金屬之生態危害性。
5. 零價鐵在酸性環境下能快速地與重金屬進行反應，於短時間內就能達到很高之去除效果，對於物溶出程序之金屬廢液之處理能提供另一個選擇技術。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬廢液實驗中，零價鐵添加量及初始濃度設定之最佳操作值分別為 2.5 ~ 4.5 g/L 及 20 ~ 50 mg/L 間，金屬廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 100%、80%、40% 及 98% 以上之去除效率。

6.2 建議

1. 本計畫對於「氣提式生物溶出程序反應系統」之設計與操作等相關重點工作，經實際執行後，已有初步可行之成果，可供未來相關研究計畫及實際底泥污染工作之參考依據，同時可進一步將此反應系統提昇為連續式之操作程序，以及藉由模場研究之計畫的推動與進行，以更完整地瞭解氣提式生物溶出程序於受重金屬污染底泥整治時實際推廣之可行性與成效。
2. 未來可以針對不同氣提式生物溶出程序反應系統之操作模式與操作條件之影響進行相關研究工作及探討，同時亦可以聚焦於如何有效地促進或提昇生物溶出程序之反應速率及處理效率，進而增進生物溶出程序應於重金屬污染底泥整治之實用性。
3. 可針對以零價鐵處理生物溶出程序中所生成之金屬廢液之技術進行更深入之探討，以獲得零價鐵處理生物溶出技術中金屬廢液之最佳化操作模式及操作參數，進而達到完全污染整治及污染預防之目標。

參考文獻

- Ahonen, L. and Tuovinen, O. H. (1995) Bacteria leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors. *Hydrometallurgy* **37**, 1-21.
- Akcil, A. Ciftci, H. and Deveci, H. (2007) Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate. *Miner. Eng.* **20**, 310-318.
- Akinci, G. and Guven, D. E. (2011) Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. *Desalination* **268**, 221-226.
- Bang, S., Korfiatis, G. P. and Meng, X. (2005) Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mat.* **121**, 61-67.
- Bartzas, C., Komnitsas, K. and Paspaliaris, I. (2006) Laboratory evaluation of Fe0 barriers to treat acidic leachates. *Miner. Eng.* **19**, 505-514.
- Beck, A. J. and Sanudo-Wilhelmy, S. A. (2007) Impact of water temperature and dissolved oxygen on copper cycling in an urban estuary. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 6103-6108.
- Blais, J. F., Auclair, J. C. and Tyagi, R. D. (1992) Cooperation between two *Thiobacillus* strains for heavy metal removal from municipal sludge. *Can. J. Microbiol.* **38**, 181-187.
- Blais, J. F., Meunier, N., Mercier, G., Drogui, P., Tyagi, R. D. (2004) Pilot plant study of simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching. *J. Environ. Eng.* **130**, 516-525.
- Bosecker, K. (1986) Bacterial metal recovery and detoxification of industrial waste. *Biotechnol. Bioeng. Sym.* **16**, 105-120.
- Calmano, W., Hung, J. and Förstner, U. (1993) Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Tech.* **28**, 223-235.
- Chen, S. Y. and Lin, J. G. (2000a) Influence of solid content on bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by *Thiobacillus* spp. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **75**, 649-656.

- Chen, S. Y. and Lin, J. G. (2000b) Factors affecting bioleaching of metal contaminated sediment with sulfur-oxidizing bacteria. *Wat. Sci. Technol.* **41**(12), 263-270.
- Chen, S. Y. and Lin, J. G. (2004a) Bioleaching of heavy metals from contaminated sediment by indigenous sulfur-oxidizing bacteria in an airlift bioreactor: effects of sulfur concentration *Wat. Res.* **38**, 3205-3214.
- Chen, S. Y. and Lin, J. G. (2004b) Bioleaching of heavy metals from livestock sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of sludge solids concentration. *Chemosphere* **54**, 283-289.
- Chen, S. Y. and Lin, J. G. (2009) Enhancement of metal bioleaching from contaminated sediment using silver ion. *J. Hazard. Mater.* **161**, 893-899.
- Chen, S. Y. and Lin, P. L. (2010) Optimization of operating parameters for the metal bioleaching process of contaminated soil. *Sep. Purif. Technol.* **71**, 178-185.
- Chen, S. Y. and Pan, S. H. (2010) Simultaneous metal leaching and sludge digestion by thermophilic microorganisms: effect of solids content. *J. Hazard. Mater.* **179**, 340-347.
- Chen, S. Y., Chiu, Y. C., Chang, P. L. and Lin, J. G. (2003a) Assessment of recoverable forms of sulfur particles used in bioleaching of contaminated sediments. *Wat. Res.* **37**, 450-458.
- Chen, S. Y., Lin, J. G. and Lee, C. Y. (2003b) Effects of ferric ion on bioleaching of heavy metals from contaminated sediment. *Wat. Sci. Technol.* **48**(8), 151-158.
- Chen, S.Y. and Lin, J. G. (2001a) Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH. *Chemosphere* **44**, 1093-1102.
- Chen, S.Y. and Lin, J. G. (2001b) Effect of substrate concentration on bioleaching of metal-contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* **82**, 77-89.
- Chen, Y. M., Li, C. W. and Chen, S. S. (2005) Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere* **59**, 753-759.
- Cheng, I. F., Muftikian, R. and Korte, N. (1997) Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere* **35**, 2689-2695.
- Choe, S., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y. and Khim, J. (2000) Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* **41**, 1307-1311.
- Dries, J., Bastiaens, L., Springael, D., Kuypers, S., Agathos, S. N. and Diels, L. (2005)

- Effect of humic acids on heavy metal removal by zero-valent iron in batch and continuous flow column systems. *Water Res.* **39**, 3531-3540.
- Dronen, L. C., Moore, A. E., Kozliak, E. I. and Seames, W. S. (2004) Assessment of acid wash and bioleaching pretreating options to remove mercury from coal. *Fuel* **83**, 191-186.
- Filali-Meknassi, Y. Tyagi, R. D. and Narasiah, K. S. (2000) Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration. *Proc. Biochem.* **36**, 263-273.
- Foucher, S. Brunet, F. B. Hugues, P. Clarens, M. Godon, J. J. and Morin, D. (2003) Evolution of the bacterial population during the batch bioleaching of a cobaltiferous pyrite in a suspended-solids bubble column and comparison with a mechanically agitated reactor. *Hydrometallurgy* **71**, 5-12.
- Gemma, R. (1997) Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* **46**, 449-455.
- Guha, S. and Bhargava, P. (2005) Removal of chromium from synthetic plating waste by zero-valent iron and sulfate-reducing bacteria. *Water Environ. Res.* **77**, 411-416.
- Huang, C. P., Wang, H. W. and Chiu, P. C. (1998) Nitrate Reduction by Metallic Iron. *Water Res.* **32**, 2257-2264.
- Huang, H. M. and Hoffmann, M. R., (1998) Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of CCl₄ by elemental iron in the presence of ultrasound. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3011-3016.
- Huang, H. M. and Zhang, T. C. (2005) Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺. *Water Res.* **39**, 1751-1760.
- Kabata-Pendias, A. (1993) Behavioral properties of trace metals in soils. *Appl. Geochem.* **2**, 3-9.
- Keller, C., and Vedy, J. C. (1994) Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.*, **23**, 987-999.
- Kim, I. S., Lee, J. U. and Jang, A. (2005) Bioleaching of heavy metals from dewatered sludge by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80** 1339-1348.

- Lin, J. G., Chen, C. Y. and Chen, S. Y. (1999) Effects of pH on metals specification in a contaminated sediment. *J. Chinese Inst. Environ. Eng.* **9**, 49-56.
- Liu, G. Yin, J. and Cong, W. (2007) Effect of fluid shear and particles collision on the oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Miner. Eng.* **20**, 1227-1231.
- Liu, Y. G., Zhou, M., Zeng, G. M., Wang, X., Li, X., Fan, T. and Xu, W. H. (2008) Bioleaching of heavy metals from mine tailings by indigenous sulfur-oxidizing bacteria: Effects of substrate concentration. *Bioresour. Technol.* **99**, 4124-4129.
- Lizama, H. M. (2001) Copper bioleaching behaviour in an aerated heap. *J. Miner. Proc.* **62**, 257-269.
- Lo, I. M. C., Lam, C. S. C. and Lai, K. C. K. (2006) Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr (VI) removal. *Water Res.* **40**, 595-605.
- Löser, C., Zehnsdorf, A., Hoffmann, P. and Seidel, H. (2006) Bioleaching of heavy metals polluted sediment: influence of sediment properties (part 2). *Eng. Life Sci.* **6**, 364-371.
- Lu, Y., Gong, Z., Zhang, G. and Burghardt, W. (2003) Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in nanjing. *China Geoderma* **115**, 101-111.
- Maiz, I., Esnaola, M. V. and Millán, E. (1997) Evaluation of heavy metals availability in the contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* **206**, 107-115.
- Masataka, H. (1992) Heavy metals complexed with humic substances in fresh water. *Anal. Sci.* **8**, 453-459
- Mcbride, M. B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford Univ. Press, New York, NY, pp. 406.
- Mercier, G., Chartier, M. and Couillard, D. (1996) Strategies to maximize the microbial leaching lead from metal-contaminated aquatic sediments. *Wat. Res.* **30**, 2452-2464.
- Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, J. F. and Tyagi, R. D. (2003) Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresour. Technol.* **90**, 255-263.
- Morillo, J., Usero, J. and Gracia, I. (2004) Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. *Chemosphere* **55**, 431-442.

- Nemati, M. and Harrison, S. (2000) Effect of solid loading on thermophilic bioleaching of sulfide minerals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **75**, 526-532.
- Nikolaidis, N. P., Dobbs, G. M. and Lackovic, J. A. (2003) Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies. *Water Res.* **37**, 1417-1425.
- Ortega, L. M., Lebrun, R., Blais, J. F. and Hausler, R. (2007) Treatment of an acidic leachate containing metal ions by nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* **54**, 306-314.
- Ortega, L. M., Lebrun, R., Blais, J. F., Hausler, R. and Drogui, P. (2008) Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil. *Water Res.* **42**, 1943-1952.
- Owens, P. N., Batalla, R. J., Collins, A. J., Gomez, B., Hicks, D. M., Horowitz, A. J., Kondolf, G. M., Marden, M., Page, M. J., Peacock, D. H., Petticrew, E. L., Salomons, W. and Trustrum, N. A. (2005) Fine-grained sediment in river systems: Environmental significance and management issues. *River Res. Appl.* **21**, 693-717.
- Park, H. S. Lee, J. U. and Ahn, J. W. (2007) The effects of Acidithiobacillus ferrooxidans on the leaching of cobalt and strontium adsorbed onto soil particles. *Environ. Geochem. Health* **29**, 303-312.
- Patel, A., Zhu, J. and Nakhla, G. (2006) Simultaneous carbon, nitrogen and phosphorous removal from municipal wastewater in circulating fluidized bed bioreactor. *Chemosphere* **65**, 1103-1112.
- Ponder, S. M., Darab, J. G. and Mallouk, T. E. (2000) Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2564-2569.
- Rangsviek, R. and Jekel, M. R., (2005) Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment. *Water Res.* **39**, 4153-4163.
- Rawlings. D. E. (2002) Heavy metal mining using microbes. *Annual Review of Microbiology*, **56**, 5-91.
- Ruangchainikom, C., Liao, C. H., Anotai, J. and Lee, M. T. (2006) Effects of water

- characteristics on nitrate reduction by the Fe⁰/CO₂ process. *Chemosphere* **63**, 335-343.
- Seidel, H., Görscha K. and Schümichen A. (2006) Effect of oxygen limitation on solid-bed bioleaching of heavy metals from contaminated sediments. *Chemosphere* **65**, 102-109.
- Shen, S. B., Tyagi, R. D., Blais, J. F., Surampalli, R. Y. (2003) Bacterial leaching of metals from tannery sludge by indigenous sulphur-oxidizing bacteria-Effect of sludge solids concentration. *J. Environ. Eng.* **129**, 513-519.
- Shokes, T. and Moller, G. (1999) Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 282-287.
- Shuman, L. M. (1991) Chemical forms of micronutrients in soils. In: J. J. Mortevedt, .L. M.Cox and R. M. Welch (eds), *Micronutrients in Agriculture*, SSA Books Series, 2nd edn, Madison, WI, pp. 113-144.
- Siantar, D. P., Schreier, C. G., Chou, C. and Reinhard, M. (1996) Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysts. *Water Res.* **30**, 2315-2322.
- Su, C. and Puls, R. W., (1999) Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 163-168.
- Tessier, A., Campbell, P. C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 544-851.
- Tipre, D. R. and Dave, S. R. (2004) Bioleaching process for Cu–Pb–Zn bulk concentrate at high pulp density. *Hydrometallurgy* **75**, 37-43.
- Tyagi, R. D., Sreekrishnan, T. R., Blais, J. F. and Campbell, P. G. C. (1998) Effect of dissolved oxygen on sludge acidification during the SSDML process. *Water Air Soil Pollut.* **102**, 139-155.
- U.S. Air Force (1997) Design guidance for application of permeable barriers to remediate dissolved chlorinated solvents. US Army Corps of Engineers, DG 1110-345-117.
- Uryga, A. Sadowski, Z. and Grotoeski, A. (2004) Bioleaching of cobalt from mineral product. *Physicochem. Probl. Miner. Proc.* **38**, 291-299.
- Valenzuela, L. Chi, A. Beard, S. Orell, A. Guiliani, N. Shabanowitz, J. Hunt, D. F. and

- Jerez, C. A., (2006) Genomics, metagenomics and proteomics in biomineralizing microorganisms. *Biotechnol. Adv.* **66**, 197-211
- Weber, E. J. (1996). Iron-mediated reductive transformations: investigation of reaction mechanism. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 716-719.
- Wilkin, R. T. and McNeil, M. S. (2003) Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage. *Chemosphere* **53**, 715-725.
- Wong, J. W. C., Xiang, L. and Chan, L. C. (2002) pH requirement for the bioleaching of heavy metals from anaerobically digested wastewater sludge. *Wat. Air Soil Poll.* **138**, 25-35.
- Xiang, L., Chan, L. C. and Wong, J. W. C. (2000) Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere* **41**, 283-287.
- Zhao, L., Zhu, N. W. and Wang, X. H. (2008) Comparison of bio-dissolution of spent Ni-Cd batteries by sewage sludge using ferrous ions and elemental sulfur as substrate. *Chemosphere* **70**, 974-981.
- 林健榮、黃學藝、顏豪成、林呈彥 (2005)，元素鐵還原水中六價鉻離子之研究，中華民國環境工學會第三十屆廢水處理技術研討會論文集光碟。