

# 行政院環境保護署

## 102 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

### 重金屬污染底泥整合性生物復育技術之效能提昇及系統改善 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／環境與安全衛生工  
程系

計 畫 主 持 人：陳勝一 教授

計 畫 執 行 期 間：101年12月10日起至

102年12月09日

中 華 民 國 102 年 12 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效能提昇及系統改善

二、英文計畫名稱：Performance enhancement and system improvement of the  
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：101.12.10

六、執行結束時間：102.12.9

七、報告完成日期：102.12.2

八、報告總頁數：本文 120 頁 (內含附件：9 頁)

九、使用語文：中文、英文

十、報告電子檔名稱：102 年土污基金補助技術開發計畫-期末報告(修正稿)

十一、報告電子檔格式：Microsoft Word 2007

十二、中文摘要關鍵詞：底泥、重金屬、生物復育、硫氧化菌、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：

在河川污染整治過程中，除污染源管制及興建下水道系統之外，底泥疏浚通常亦是整治方案之一。底泥因已承受相當程度之污染物，疏浚後之污染底泥需經適當處理及處置，才可達到不造成二次污染之目標。由於目前國內針對受污染底泥處理技術之研究較少，未來極需要此方面之技術，以處理疏浚後之大量底泥。但是，污染底泥量增加、處理費用升高，加上更嚴格之法規管制要求，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。在自然界之硫生物循環中，對於環境生物技術之開發及應用，蘊藏著之無限生機。一般在硫之生物循環中，除硫化化合物之型態有所轉變外，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，發展出一套可應用於處理重金屬污染底泥之整合性環境生物技術，以達污染預防與資源循環再利用之目的。本計畫之主要研究重點首先在於針對前一年度所建立及求得之氣提式生物溶出技術的最佳化操作參數進行連續式重金屬污染底泥生物處理程序之開發；另外，本研究中同時將以零價鐵流體化床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流體化床技術處理金屬廢液之影響，以決定最佳之操作參數，最後希望能生物溶出技術及零價鐵流體化床技術結合發展為一套經濟且實用之整合性生物復育技術用以有效處理重金屬污染底泥，並且以真正達到污染防治之目的。經研究發現，水力停留時間增加時，反應槽中之處理負荷降低，硫氧化菌之活性較佳，使得底泥中有較高之重金屬溶出效率。當水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中銅、鋅及鎳之溶出效率最高可以達到 52% ~ 60%、60% ~ 70% 與 62% ~ 70%，而鉻並無明顯之溶出效率。在連續式生物溶出程序中，增加植種量可能造成反應槽中微生物之活性降低，進而導致底泥中重金屬之溶出效率並無有效提昇之情形。另一方面，本研究之零價鐵處理金屬混合廢液實驗中，零價鐵添加量之最佳操作值應設定為 10 ~ 20 g/L，而重金屬初始濃度分別設定於銅 3 mg/L ~ 10 mg/L；鋅 7 mg/L ~ 20 mg/L；鎳 2 mg/L ~ 4 mg/L 及鉻 0.3 mg/L ~ 1 mg/L 之間時，混合廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 98%、20%、25% 及 90% 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, dredging of contaminated sediments from the rivers or lakes should be one of the important issues. Most of contaminated sediments often contain high content of heavy metals and thus can not be disposed of on the land without proper treatment. However, there are now relative few researches for detoxification and decontamination processes of heavy metals in contaminated sediments in Taiwan. In future, it is very important to develop the techniques for treatment of the large quantity of contaminated 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 remove and concentrate metals from polluted sediments, soils or solid waste. The purpose of this study is to develop a continuous bioleaching process for sediments contaminated by heavy metals based on the research results and findings obtained from the previous year's project. The optimal parameters and performance enhancement of the above bioleaching process were investigated in this study. Meanwhile, the fluidized bed reactor with zero-valent iron (ZVI) was applied for treatment of the metal-containing solution produced from the bioleaching process. The operating factors, including dosage of ZVI and initial concentration of heavy metal, affecting the removal efficiency of heavy metals by ZVI in the metal-containing solution were examined in this project. The results showed that the pH, sulfate concentration and metal solubilization can reach the steady state after 3 hydraulic retention times (HRT) of continuous operation. At the HRT of 10 days, the maximum efficiency of heavy metals solubilized from the sediment was 52%-60%, 60%-70%, and 62%-70% for Cu, Zn and Ni, respectively. Meanwhile the efficiency of Cr solubilization was below 6%. The efficiency of heavy metals leached from sediments in this continuous bioleaching process was not enhanced by increasing the inoculum. On the other hand, the results of response surface methodology indicated that the maximum efficiency of metal removal from the bio-leachate solution was achieved at 10-20 g/l of zero-valent iron (ZVI) dosage with 3-10 mg/l of Cu, 7-20 mg/l of Zn, 2-4 mg/l of Ni and 0.3-1 mg/l of Cr, respectively, where up to 98%, 20%, 25% and 90% of Cu, Zn, Ni and Cr were removed from the bio-leachate 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效能提昇及系統改善

**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：** 101 年 12 月 10 日起 102 年 12 月 9 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. 在反覆進行馴養過程中，研究發現馴養溶液 pH 值下降速率明顯加快，顯示底

泥中原生硫氧化菌之活性相當好且穩定。因此馴養後可以順利得到活性較佳之原生硫氧化菌植種，以供含後續生物溶出程序之用，進行底泥中重金屬之生物溶出反應。

2. 在連續式生物溶出程序之操作過程中，在經過 3 倍水力停留時間之操作 (15 天) 後，反應槽中 pH 值、硫酸鹽濃度及底泥之重金屬溶出效率即可呈現穩定狀態。
3. 水力停留時間增加時，反應槽中之處理負荷降低，硫氧化菌之活性較佳，使得底泥中有較高之重金屬溶出效率。當水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中銅、鋅及鎳之溶出效率最高可以達到 52% ~ 60%、60% ~ 70% 與 62% ~ 70%，而鉻並無明顯之溶出效率。同時，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅 > 鎳 > 銅 > 鉻。
4. 在連續式生物溶出程序中，增加植種量可能造成反應槽中微生物之活性降低，進而導致底泥中重金屬之溶出效率並無有效提昇之情形。
5. 零價鐵能快速地與生物溶出程序之混合廢液中的重金屬進行反應，於短時間內即可達到不錯之去除效果，對於生物溶出程序產生之混合金屬廢液能提供另一個處理技術。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬混合廢液實驗中，零價鐵添加量之最佳操作值應設定為 10 ~ 20 g/L，而重金屬初始濃度分別設定於銅 3 mg/L ~ 10 mg/L；鋅 7 mg/L ~ 20 mg/L；鎳 2 mg/L ~ 4 mg/L 及鉻 0.3 mg/L ~ 1 mg/L 之間時，混合廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 98%、20%、25% 及 90% 以上之去除效率。

## 結論與建議事項

1. 本計畫對於「連續式生物溶出程序反應系統」之系統改善及效能提昇等相關重點工作，經實際執行後，已有可行之研究成果，可供未來相關研究計畫及實際底泥污染工作之參考依據，未來可以藉由模場研究之計畫的推動與進行，以更



完整地瞭解連續式生物溶出之完整處理系統於受重金屬污染底泥整治時實際推廣之可行性與成效。

2. 後續可以持續探討「連續式生物溶出程序其他主要參數之影響」，並且必需對於連續式生物溶出程序效率與反應槽中菌相及菌量關係之進行相互比較分析，進而增進連續氣提式生物溶出處術於受重金屬污染底泥整治時之實際成效。
3. 可針對以零價鐵處理生物溶出程序中所生成之混合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混合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。

# 目錄

第一章 研究緣起.....	1
1.1 研發背景.....	1
1.2 研發動機.....	3
第二章 計畫目的.....	5
第三章 國內外相關之研究概況及評述.....	6
3.1 底泥顆粒中重金屬之含量分佈.....	6
3.2 底泥中重金屬之鍵結型態.....	6
3.3 重金屬生物溶出機制.....	10
3.4 生物溶出技術中微生物之生理特性.....	12
3.5 重金屬生物溶出法之主要影響因數.....	14
3.6 生物溶出技術於重金屬污染整治之應用.....	18
3.7 零價鐵處理水中重金屬之機制.....	20
3.8 零價鐵處理水中重金屬之影響參數.....	21
第四章 執行方法.....	26
4.1 研究方法及執行步驟.....	26
4.2 實驗設備及方法.....	28
4.2.1 底泥基本特性分析.....	28
4.2.2 硫氧化菌馴養實驗.....	29
4.2.3 連續式生物溶出反應系統之設計與操作.....	30
4.2.4 主要操作參數之探討.....	32
4.2.5 重金屬鍵結型態及生物有效性分析.....	32
4.2.6 零價鐵流體化床處理金屬廢液實驗及主要操作參數之影響探討.....	34
第五章 工作內容與執行成果.....	37
5.1 底泥基本特性.....	37
5.2 硫氧化菌之馴養.....	38

5.3 水力停留時間對連續式生物溶出程序之影響.....	39
5.3.1 pH 值之變化 .....	39
5.3.2 硫酸鹽濃度之變化 .....	43
5.3.3 重金屬溶出效率 .....	46
5.4 植種量對連續式生物溶出程序之影響.....	57
5.4.1 pH 值之變化 .....	57
5.4.2 硫酸鹽濃度之變化 .....	58
5.4.3 重金屬溶出效率 .....	59
5.5 零價鐵處理混合金屬廢液最佳化操作參數之探討 .....	63
5.5.1 廢液中重金屬之去除率 .....	63
5.5.2 廢液之 pH 值變化 .....	71
5.5.3 廢液中鐵離子之變化 .....	71
5.5.4 零價鐵處理混合金屬廢液操作參數之最佳化 .....	74
5.7 底泥重金屬生物溶出程序之綜合評析 .....	80
<b>第六章 結論與建議.....</b>	<b>82</b>
6.1 結論.....	82
6.2 建議與後續執行方式.....	83
<b>參考文獻.....</b>	<b>84</b>
<b>附錄一、計畫書審查意見回覆表.....</b>	<b>92</b>
<b>附錄二、期中報告審查意見回覆表.....</b>	<b>95</b>

## 圖目錄

圖 3.1 生物溶出法中重金屬溶出之反應機制 .....	11
圖 4.1 本計畫之研究架構與概念圖 .....	26
圖 4.2 本研究之主要流程圖 .....	27
圖 4.3 二仁溪南茆橋河段之底泥採樣現場 .....	28
圖 4.4 本研究中硫氧化菌馴養實驗之主要流程 .....	29
圖 4.5 本研究中所使用之自製硫片 .....	30
圖 4.6 本研究中所使用硫片之掃描式電子顯微鏡照片 .....	30
圖 4.7 連續式生物溶出反應系統之實驗裝置 .....	31
圖 5.1 馴養實驗中 pH 值之變化情形 .....	38
圖 5.2 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中底泥 pH 值之變化 .....	40
圖 5.3 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中底泥 pH 值之變化 .....	43
圖 5.4 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中底泥 pH 值之變化 .....	42
圖 5.5 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度之變化 .....	43
圖 5.6 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度之變化 .....	45
圖 5.7 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度之變化 .....	45
圖 5.8 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化 .....	47
圖 5.9 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化 .....	48
圖 5.10 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化 .....	48
圖 5.11 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化 .....	49
圖 5.12 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化 .....	51
圖 5.13 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化 .....	51
圖 5.14 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化 .....	52
圖 5.15 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化 .....	52
圖 5.16 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化 .....	54
圖 5.17 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化 .....	55
圖 5.18 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化 .....	55
圖 5.19 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化 .....	56

圖 5.20 植種量對連續式生物溶出程序中底泥 pH 值變化之影響 .....	58
圖 5.21 植種量對連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度變化之影響 .....	59
圖 5.22 植種量對連續式生物溶出程序中銅溶出效率之影響 .....	61
圖 5.23 植種量對連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之影響 .....	61
圖 5.24 植種量對連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之影響 .....	62
圖 5.25 植種量對連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之影響 .....	62
圖 5.26 零價鐵處理混合金屬廢液中銅之去除率變化 .....	64
圖 5.27 零價鐵處理金屬廢液中鋅之去除率變化 .....	66
圖 5.28 零價鐵處理金屬廢液中鎳之去除率變化 .....	68
圖 5.29 零價鐵處理金屬廢液中鉻之去除率變化 .....	69
圖 5.30 零價鐵處理金屬廢液中 pH 值之變化 .....	72
圖 5.31 零價鐵處理金屬廢液中總鐵濃度之變化 .....	73
圖 5.32 零價鐵處理金屬廢液實驗中銅去除效率之等高線圖 .....	75
圖 5.33 零價鐵處理金屬廢液實驗中鋅去除效率之等高線圖 .....	76
圖 5.34 零價鐵處理金屬廢液實驗中鋅去除效率之等高線圖 .....	76
圖 5.35 零價鐵處理金屬廢液實驗中鉻去除效率之等高線圖 .....	77
圖 5.36 生物溶出程序處理前後底泥中重金屬鍵結型態之變化 .....	79

## 表目錄

表 3.1 底泥中重金屬鍵結型態分類方式 .....	8
表 3.2 生物溶出技術主要菌種之生理特性 .....	13
表 3.3 生物溶出程序於重金屬污染整治之運用 .....	19
表 3.4 零價鐵金屬處理廢水中重金屬之主要機制 .....	20
表 4.1 零價鐵處理金屬廢液實驗中之中央合成設計 .....	36
表 5.1 二仁溪底泥之基本特性 .....	37
表 5.2 零價鐵處理金屬廢液中重金屬之反應速率常數 .....	70
表 5.3 生物溶出技術與化學溶出技術中重金屬溶出效率之比較 .....	80

## 第一章 研究緣起

### 1.1 研發背景

臺灣地區之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。通常，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。然而，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。根據行政院環境保護署歷年之調查顯示，台灣地區廿七條河川超過三分之一底泥已受到重金屬嚴重污染。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。近年來底泥更被視為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。自從土壤及地下水污染整治法修正後，已經將一直未有明確管制法源之底泥納入進行規範管理，並且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、管制及整治等相關問題。

相較於水體污染之流動性，長期累積於底泥之污染物將不易清除，對於河川及湖泊容易造成持久性之傷害，歐美等先進國家目前更將底泥品質標準視為水質品質標準之延伸。由於，底泥污染為水體環境惡化成不可忽視之一環，為避免污染擴散及水體環境之永續利用，因此在進行水體環境管理時必需以整體性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，受污染底泥之疏浚將可能是整治方案之一。屆時必定會產生大量受重金屬污染之底泥，而這些受污染底泥將不能隨意棄置，必需經過適當處理後才能進行最終處置，以避免環境中造成二次污染。同時，目前國內

污水處理廠所產生之污泥大多是採用掩埋法處置，而未來疏浚後之大量底泥若亦以掩埋法處置時，在掩埋場用地極度缺乏之情況下，如此將不是長久之計。因此，勢必朝向底泥資源化之處理目標進行，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。而於底泥再利用時，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

環境中有許多污染現象與議題，例如，酸雨、臭味問題、酸礦排水、硫磺堆附近土壤之酸化、下水道混凝幹管腐蝕等皆是由硫元素之氧化作用所引起的 (Blais *et al.*, 1992)。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，通常亦含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 (Wong *et al.*, 2002; 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; Rangsvæk and Jekel, 2005; Bartzas *et al.*, 2006)。本計畫之主要目標為進行重金屬生物溶出技術之效能提昇及系統改善，開發連續式重金屬污染底泥生物處理程序，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疏浚與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。

本計畫之研究目的首先將根據前一年度所求得之生物溶出技術最佳化操作參數，進行氣提式重金屬生物溶出技術之效能驗證及效能提昇，並改良重金屬生物溶出之反應系統以開發連續式重金屬污染底泥生物處理程序，增進生物溶出程序於受污染底泥整治之實用性，同時探討主要操作參數對於連續式底泥重金屬生物溶出現場處理技術之影響。另外，本研究中將以零價鐵流體化床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流體化床處理金屬廢液之影響，以決定最佳操作參數。本研究主要在不同之操作條件下進行連續式生物溶出實驗，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，以對於連續式生物溶出技術有進一步之瞭解；並結合零價鐵流體化床處理金屬廢液之技術，以達完全污染整治之目標，避免二次污染之產生，進而符合污染預防之理念，因此可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 底泥顆粒中重金屬之含量分佈

河川或湖泊底泥主要藉由沈澱作用 (sedimentation) 形成，因此，底泥顆粒係以粒徑小於 2 mm 為主，由此可知，底泥主要是由砂 (sand)、淤泥 (silt) 與黏土質 (clay) 所構成，其中又以淤泥與黏土質為最主要組成物 (Detzner *et al.*, 1998)。然而底泥顆粒之粒徑大小又與其重金屬含量具有相當之關係，細小之底泥顆粒通常易結合較多之重金屬，而此種顆粒效應 (size effect) 亦會隨重金屬種類而有所差異，所以粒徑大小對於底泥顆粒中重金屬含量分佈將具有不同之影響程度。細顆粒底泥主要是因為粒徑小者具有較大之比表面積、較高之黏土質含量、較高之有機物含量，以及可結合較多鐵錳氧化物，而使得細顆粒底泥含有較多之重金屬，其中，污染物常存在於粒徑在 20  $\mu\text{m}$  以下之底泥顆粒 (Detzner *et al.*, 1998)；而砂中之重金屬含量則較淤泥或黏土質中之重金屬含量為少 (Peters and Shem, 1992)。一般而言，底泥顆粒之粒徑分析以 63  $\mu\text{m}$  為分界，若採取二分法則可將底泥顆粒區分為粗顆粒與細顆粒，選擇 63  $\mu\text{m}$  為顆粒大小分界之原因主要為：(1) 底泥顆粒間重金屬含量之差異，細顆粒易結合較高含量之重金屬；相較細顆粒而言，粗顆粒中之重金屬含量明顯較低；(2) 考量顆粒分析實驗之效率；(3) 小於 63  $\mu\text{m}$  之底泥顆粒，因易受流量或流速影響而產生再懸浮與傳輸現象，進而使其產生橫向移動之機率偏高 (Herbert, 1995)。有研究顯示，不同粒徑底泥顆粒中的重金屬含量呈現 U 字形分佈，粒徑較大與較小底泥顆粒含有較高之重金屬，其主要是受到底泥顆粒中有機物影響；另外，在評估不同粒徑底泥中重金屬對水體環境的危害性，可以發現，除粒徑較小底泥顆粒中重金屬對水體環境具有較高的危害性外，粒徑較大底泥顆粒對水體環境之危害性亦不可忽視 (Lin *et al.*, 2003)。

#### 3.2 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。

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：

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)

## 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，底泥環境因數的輕微改變，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，水中碳酸跟濃度降低，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數為氧化還原電位及 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  $\text{Fe}^{3+}$  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， $\text{Fe}^{3+}$  被還原成  $\text{Fe}^{2+}$ ，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。

## 3.3 重金屬生物溶出機制

通常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 (如圖 3.1 所示)。

### 1. 直接機制

所謂之直接機制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，促使金屬自固相轉移至液相，如圖 3.1 及 (1) 式所示。





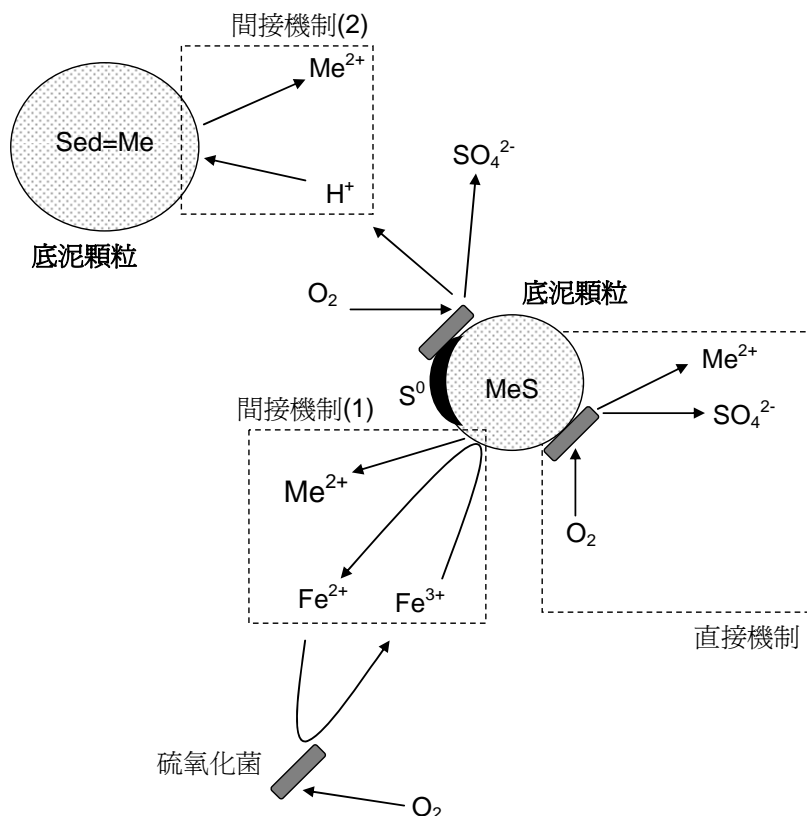
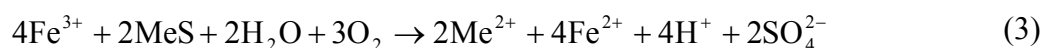
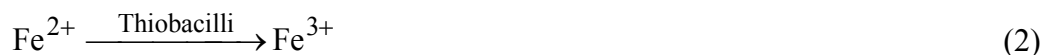


圖 3.1 生物溶出法中重金屬溶出之反應機制

## 2. 間接機制

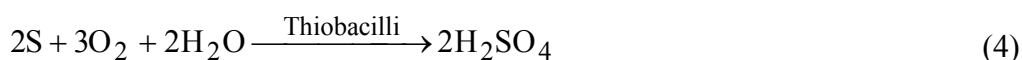
間接機制一般可分為二種型式，第一種為鐵離子所進行之間接機制。首先硫鐵氧化菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) 將二價鐵氧化成三價鐵，三價鐵再將底泥中之金屬硫化物氧化成金屬硫酸鹽，將重金屬溶出，如圖 3.1 之間接機制 (1) 所示，其典型之反應可以下列 (2) 及 (3) 式表示，其中 (3) 式純粹是化學反應。



上述 (2) 及 (3) 式在 *At. ferrooxidans* 存在時，將成為一個循環反應。一般而言，(2) 式之生物氧化反應之速率為非生物氧化反應速率之  $10^5$  至  $10^6$  倍，所以由於可知硫鐵氧化菌所扮演角色之重要性，同時由 (2) 與 (3) 式之循環反應將

可引起更多之金屬溶出。

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 (4) 式所示。在單一以 *At. ferrooxidans* 或是混合 *At. ferrooxidans* 與 *At. thiooxidans* 做為生物溶出法之菌種時，使金屬溶出之反應為 (1) 至 (4) 式；若利用 *At. thiooxidans* 與 *Thiobacillus thioparus* 為單一或混合菌種時，則造成金屬溶出之反應僅為 (1) 及 (4) 式。



### 3.4 生物溶出技術中微生物之生理特性

一般參與生物溶出反應之細菌與其他微生物有許多不同之處，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，而此特殊生理特性則是生物溶出法中微生物所需且最重要之特性。通常，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 *T. thioparus* 適合生長之 pH 範圍為 5.9-9.0，屬於微嗜酸菌 (Valenzuela et al., 2006)。另外，有研究指出，生物溶出菌種除了 pH 適應範圍不同外，對於溶出系統之操作溫度，亦是影響反應菌種特性之因素，一般生物溶出技術種之反應菌種，大致分為中溫菌 (mesophilic bacteria) 及高溫菌 (thermophile bacteria) (Rawlings, 2002)。在相關研究中發現，當其溶出系統之操作溫度在 40°C 以下時，其優勢菌種屬於革蘭氏陰性之菌種，如 *At. ferrooxidans*、*At. thiooxidans*、*Leptospirillum ferrooxidans*、*Leptospirillum ferriphilum* 及 *At. caldus*；而當操作溫度為 50°C 以上，則發現其菌種多屬革蘭氏陽性，如

*Sulfobacillus*、*Acidimicrobium* 以及古細菌中之 *Ferroplasma*。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。

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 <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
能源	Fe <sup>2+</sup> /S	S	Fe <sup>2+</sup>	S
電子接受者	Fe <sup>3+</sup> /O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> /O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> /O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> /O <sub>2</sub>

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

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)。由於 *At. ferrooxidans* 能快速將二價鐵氧化成三價鐵，使三價鐵能持續氧化金屬硫化物，而 *At. thiooxidans* 能降低系統中的 pH 值避免三價鐵的沉澱，同時 *At. ferrooxidans* 氧化金屬硫化物時，在代謝過程中會有硫沉澱於顆粒上，*At. thiooxidans* 能溶解這

些因生物作用所產生的硫元素，使得三價鐵能繼續氧化硫化物 (Donati *et al.*, 1996)。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)。

### 3.5 重金屬生物溶出法之主要影響因數

在生物溶出技術中，主要之影響因數有系統之反應菌種特性，固體物濃度、含硫基質添加量，pH 值與氧化還原電位，溶氧濃度以及催化劑種類等。茲就各主要影響因數說明如下：

#### 1. 反應菌種特性

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 (Foucher *et al.*, 2003; Akcil *et al.*, 2007)。

#### 2. 固體物濃度

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數。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。在生物溶出系統中，固體物濃度可視為主要的影響因數之一，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，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)。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數，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，在生物溶出反應系統中當所處理之固體物含量較高時，由於其液相中被溶出重金屬之濃度也會隨著增高，而如此將對於生物溶出系統中之微生物產生較高毒性，使得負責生物溶出之菌種活性受到抑制，造成重金屬溶出效率明顯變差 (Xin *et al.*, 2012)。

### 3. 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。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 5 g/L 以上時，其產酸速率有減緩之趨勢 (Chen and Lin, 2001b)。

#### 4. pH 值與氧化還原電位

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)。

#### 5. 催化劑種類

一般而言，生物溶出技術並未被廣泛應用於商業或實場上之操作，主要是因為微生物之生長速率不如化學反應速率快速，若欲達一定處理效率則需較長之反

應時間。若欲提高重金屬之生物溶出速率，則需改善重金屬溶出時之電化學機制，以加速重金屬之溶出。目前已發現添加陽離子可作為生物溶出反應之催化劑，其能於固體晶格結構間與硫化物之金屬離子進行置換，且能提高氧化還原電位元而加速其間的電流反應，進而促進重金屬之溶出速率。因此，若是在生物溶出技術添加高於 15 mg/L 之銀離子時，底泥酸化速率與重金屬溶出效率皆有明顯之促進效果，然而當添加濃度超過 30 mg/L 則溶出發生抑制現象。同時可以發現，底泥中銅、鋅與鉻皆有極高之溶出效率，其次為鎳與錳，而鉛之效率最差。另外，銀離子對生物溶出程序之影響主要為提高底泥中重金屬溶出反應速率常數，加速重金屬之溶出，具有催化生物溶出反應之成效 (Chen and Lin, 2009)。另外，有研究發現三價鐵離子亦為一有效之催化劑，當添加三價鐵離子於生物溶出程序中，對於底泥 pH 值之下降與硫酸根之生成皆能有促進之效果。底泥中重金屬之溶出速率因為三價鐵離子之添加而皆有明顯之增進情形。在重金屬溶出效率方面，鐵離子對鉻與鉛之溶出效率有顯著之影響，而鋅與銅之溶出效率影響則較不明顯 (Chen *et al.*, 2003b)。

## 6. 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，氧氣的供應量與細菌的生長繁殖息息相關。由研究結果發現，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)。在相關之研究中發現，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 1 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)。

### 3.6 生物溶出技術於重金屬污染整治之應用

生物溶出法過去大都應用於金屬採礦工業與酸礦廢水之處理，由於其效率極佳，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，其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整治應用之特性比較。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，即此等固體物質，如工業廢棄物、煤炭、底泥及污泥，其中含有相當比例之金屬硫化物。由前述生物溶出之原理中可以瞭解，金屬硫化物被硫氧化菌氧化之反應為重金屬溶解機制之一，此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，生物溶出法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，重金屬於生物溶出法中之溶出效率會較以純種菌為植種時高，而選擇純種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。

另外，當生物溶出法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。若生物溶出法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，已逐漸於生物溶出法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整治之運用

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>	純種菌	元素硫	10-100	2.4	鈾 (5-100)、鋅 (95)、鉻 (1-85)
煤炭	<i>At. ferrooxidans</i>	純種菌	亞鐵離子	40	2.0	汞(38-42)
	<i>At. thiooxidans</i>		元素硫		5.0	
廢鋰電池	<i>At. ferrooxidans</i>	純種菌	亞鐵離子	10	2.0	鈷 (30-99)
廢觸媒	<i>At. ferrooxidans</i>	純種菌	亞鐵離子	1.5	1.5	鋁 (56)、鈷 (91)、鉬 (84)、鎳 (90)
	<i>At. thiooxidans</i>		元素硫	20	2.5	鋁 (2)、鈷 (86)、鉬 (93)、鎳 (13)
受污染底泥	<i>At. ferrooxidans</i>	純種菌	亞鐵離子	30	4.0	鋅 (80)、鉛 (47)、銅 (43)
	<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>	純種混合菌	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>	純種混合菌	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>	純種混合菌	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>	純種菌	亞鐵離子	30	4.0	鋅 (90)、銅 (65)、鉛 (47)、鎘 (40)
	<i>At. ferrooxidans</i>	純種菌	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>	純種菌	亞鐵離子	22	3.0	銅 (92)、鋅 (83)、鉻 (55)、鎳 (54)
						鉛 (16)
	<i>At. ferrooxidans</i>	原生菌	亞鐵離子	23	3.0-7.0	銅 (64-74)、鋅 (75-88)、鉻 (50-78)
						鎳 (16-39)
好氧消化污泥	<i>At. ferrooxidans</i>	純種菌	亞鐵離子	18	4.0	鋅 (100)、錳 (91)、銅 (80)
	<i>At. ferrooxidans</i>	純種菌	亞鐵離子	20	4.0	錳 (81-89)、銅 (47-80)、鎳 (42-60)
畜牧污泥	<i>T. thioparus</i>	純種混合菌	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); Gholami *et al.* (2011); Zeng *et al.* (2012)

### 3.7 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數 (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重金屬之主要機制

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	$\text{Zn}^{2+}$ 與零價鐵反應產生之 $\text{OH}^-$ 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)
	$\text{Cr}^{3+}$ 與零價鐵反應產生之 $\text{OH}^-$ 離子結合形成 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ，進而吸附到零價鐵之表面	
	$\text{Cr}^{3+}$ 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	$\text{Ni}^{2+}$ 與零價鐵反應時產生之 $\text{OH}^-$ 離子結合形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱物去除	Bartzas <i>et al.</i> (2006)
	$\text{Pb}^{2+}$ 與 $\text{OH}^-$ 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)

### 3.8 零價鐵處理水中重金屬之影響參數

#### 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) 之研究中也有提到，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數，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

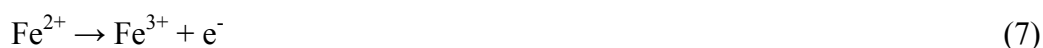
趨勢 (Choe *et al.*, 2000)，此原因主要是由於零價鐵表面積在此臨界值以下時，可提供反應之表面活性位址有限，故增加表面積有利於污染物傳輸至零價鐵表面之質傳作用，但零價鐵表面積增加至臨界值以上時，待去除之物質與零價鐵間可接觸的表面積已達過量情形，因此，零價鐵表面積持續增加時，已經無法提升待去除物質之質傳效果，其反應速率將會受限於零價鐵還原去除之化學反應，亦即反應速率不會隨零價鐵表面積增加而呈線性關係。

### 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  $\text{OH}^-$ ，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數。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<sup>-</sup>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數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， $\text{As}^{3+}$  之去除效率皆比  $\text{As}^{5+}$  佳，主要是因無溶氧存在時  $\text{As}^{3+}$  無電子的競爭者，因此能有效的將  $\text{As}^{3+}$  還原成  $\text{As}^0$ ；不過對於  $\text{As}^{5+}$  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  $\text{As}^{5+}$  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

傳統上碳、氮及磷之循環所衍生之環境問題較為世人所關注，因此利用碳、氮及磷循環之環境工程技術發展較為純熟與完備。實際上，硫於大自然中之循環亦值得大家所重視，雖其可能對環境有負面之影響，但是若能將硫循環應用於環境工程技術之發展，其對環境具有正面之效益亦值得推崇。生物溶出技術主要是利用硫氧化菌之氧化及產酸能力，將重金屬從固體介質中溶出，所以說生物溶出技術是屬於一種微生物催化反應程序，因其操作容易、效率佳與成本低，近年來其已為世人所重視而將其利用於環境工程方面。圖 4.1 為本計畫之研究架構與概念圖。本年度研究計畫與前一年度計畫主要不同之處主要為：參考前一年度計畫所獲得批次式生物溶出技術重要操作參數之探討評估結果，並於本年度計畫中藉由連續式生物溶出反應系統之設計及操作有效地將底泥中重金屬移除至液相中，經固液分離後，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。同時再以國內外底泥相關品質標準判斷處理後底泥是否符合法規規定，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。另外，對於生物溶出程序中所產生之金屬廢液則以零價鐵流體化床進行金屬處理，使其形成高純度之金屬或金屬鹽類並加以回收再利用，而此亦為本年度研究計畫與前一年度計畫主要不同之特色。

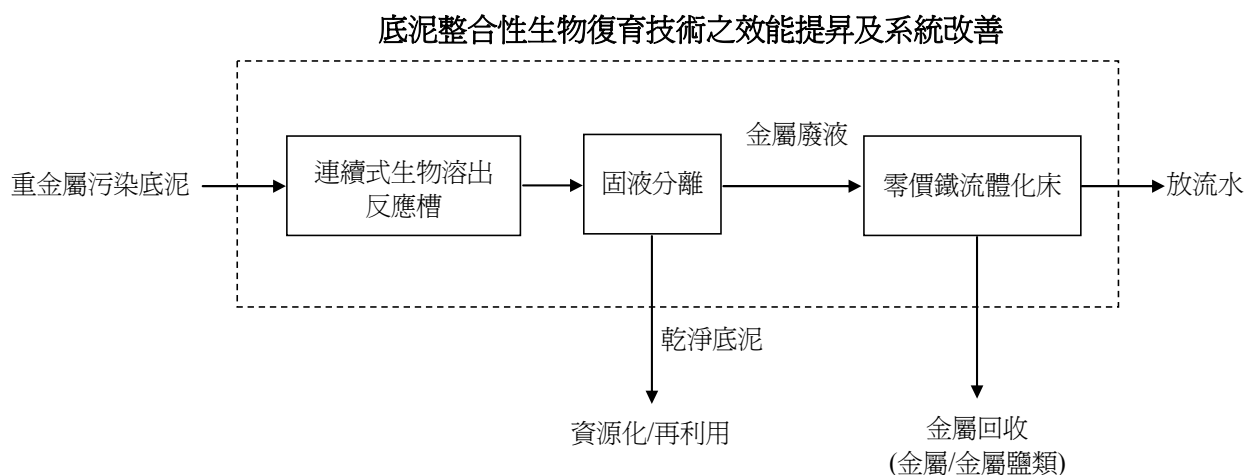


圖 4.1 本計畫之研究架構與概念圖



圖 4.2 為本研究之主要流程圖，本研究之主要研究目標著重於改善重金屬生物溶出之反應系統，建立連續式生物溶出程序，增進生物溶出技術於處理重金屬污染底泥之實用性及處理效率，並評估主要操作參數對於連續式生物溶出反應系統之影響，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) 連續式生物溶出反應系統之設計與操作、(3) 連續式生物溶出程序主要操作參數之影響探討及生物有效性評估、(4) 零價鐵流體化床處理金屬廢液實驗及主要操作參數之影響探討。主要研究內容分別敘述如下：

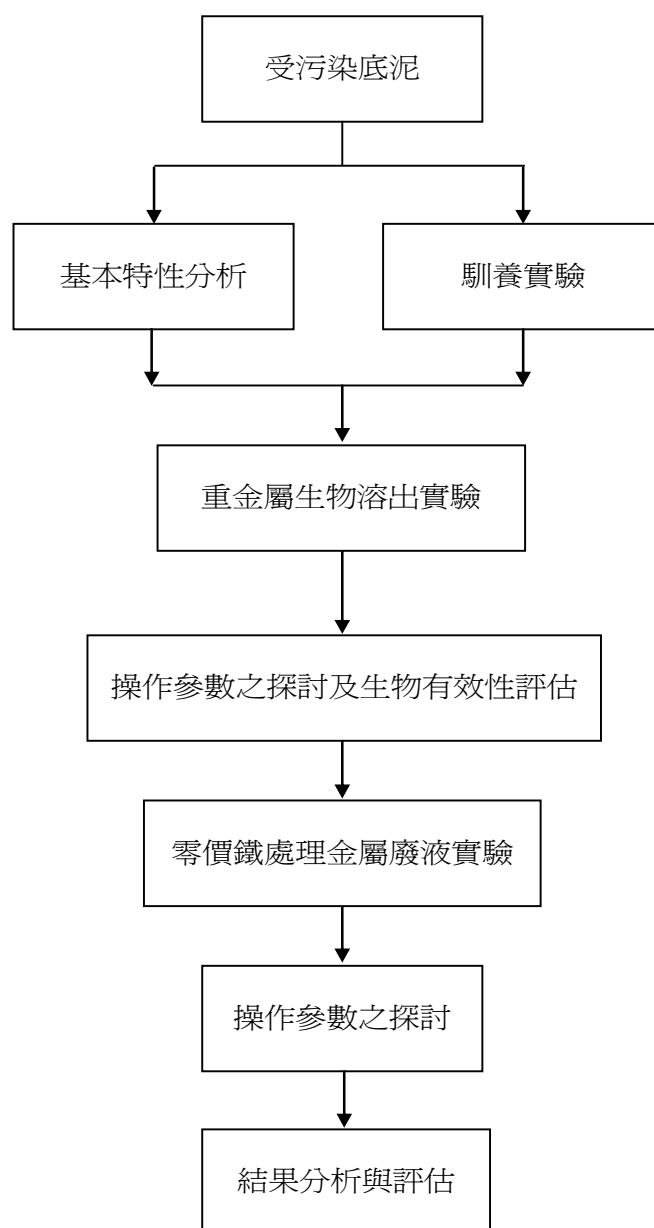


圖 4.2 本研究之主要流程圖

## 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，因此主要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)。

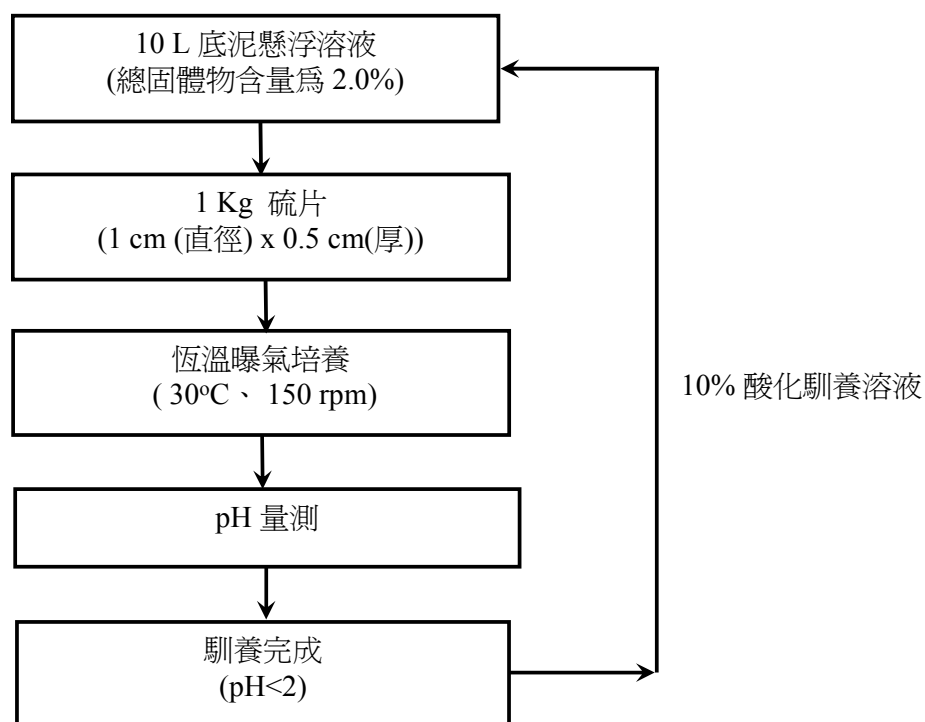


圖 4.4 本研究中硫氧化菌馴養實驗之主要流程



圖 4.5 本研究中所使用之自製硫片

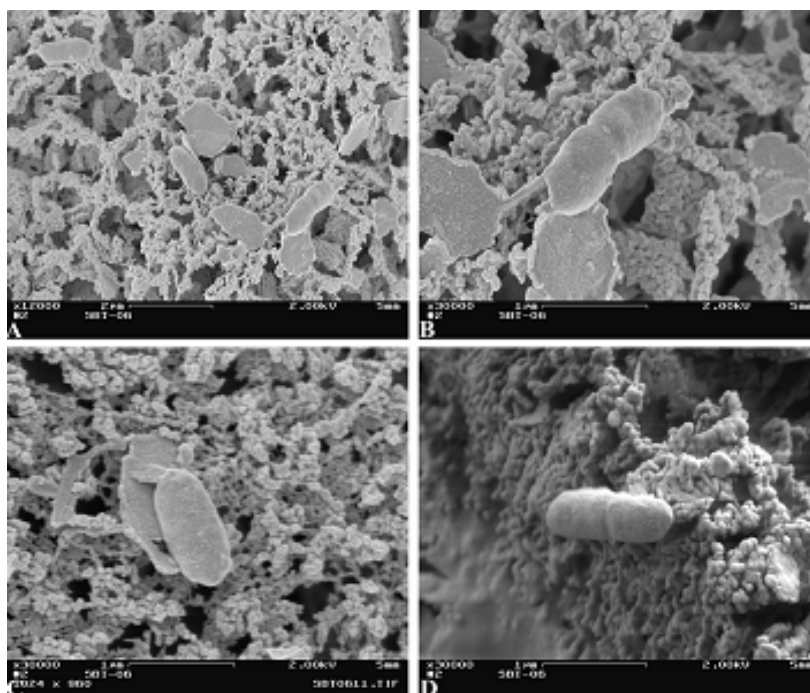


圖 4.6 本研究中所使用硫片之掃描式電子顯微鏡照片

#### 4.2.3 連續式生物溶出反應系統之設計與操作

首先藉由連續式反應系統之設計 (請參見圖 4.7)，此項裝置可分為二部份，一為底泥重金屬生物溶出反應發生部份 (工作體積：20 L；內管直徑：6 公分；外管直徑：15 公分；高度：150 公分)，另一為固液分離部份。底泥重金屬生物溶出

反應發生部份：此反應槽主體係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，前述反應槽之型式亦可減少土地面積之需求。在連續式生物溶出程序中，首先將底泥樣品送入反應槽（無添加任何營養鹽），再加入硫片與已馴化之植種，於溫度  $30^{\circ}\text{C}$  之操作條件下，利用硫氧化菌之氧化與酸化能力，進行底泥重金屬之溶出反應，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連續式生物溶出程序進行污染底泥生物復育之可行性。

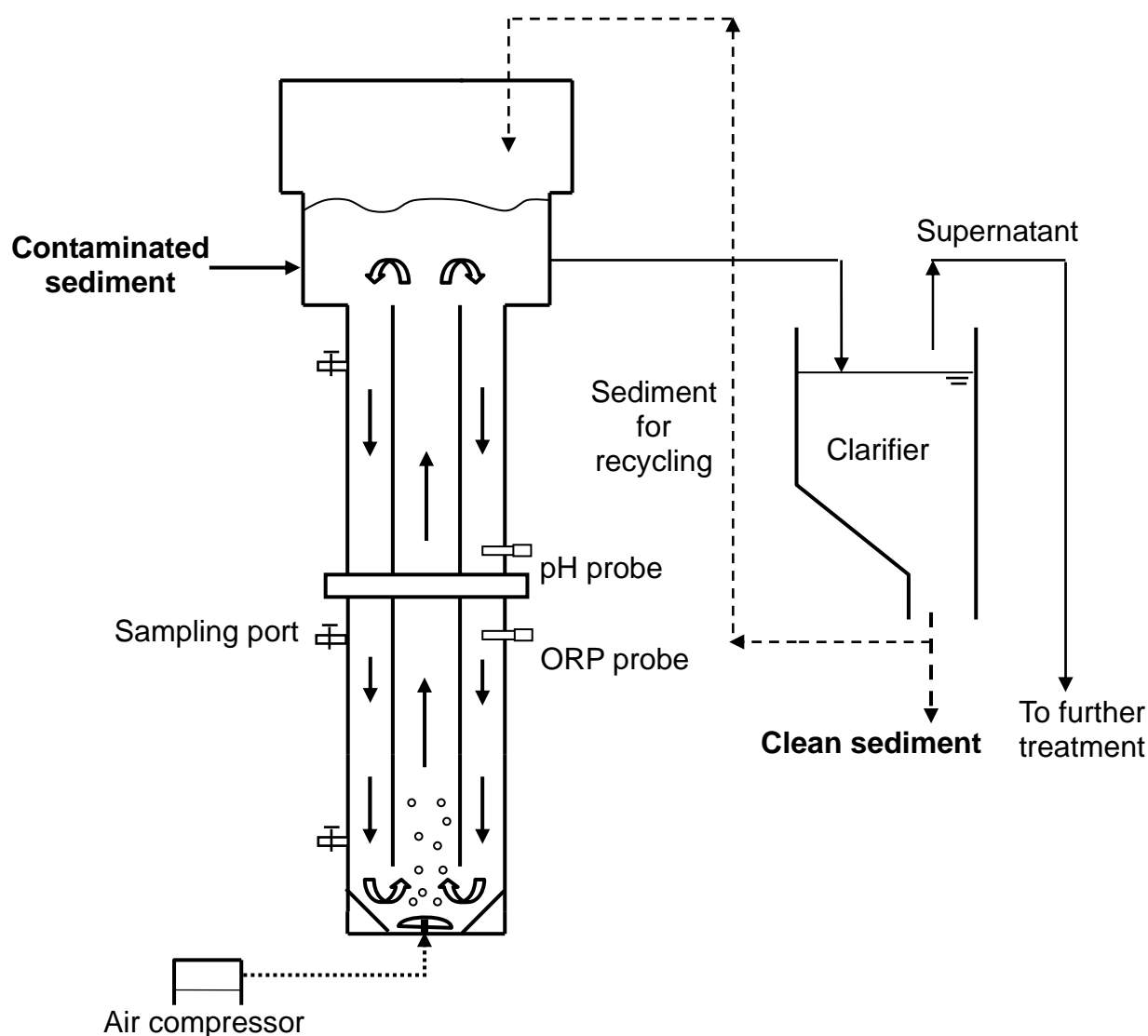


圖 4.7 連續式生物溶出反應系統之實驗裝置

#### 4.2.4 主要操作參數之探討

目前為止，生物溶出程序已被認為比傳統重金屬處理技術較為有效率而且處理費用較低之技術 (Pathak *et al.*, 2009)，尤其在藥劑費用方面，生物溶出程序所需之藥劑費用約為傳統重金屬處理技術藥劑費用之 1/5~1/3 (Drogué *et al.*, 2005; Pathak *et al.*, 2009)。然而因此生物溶出程序所需之處理操作時間較傳統方法來得長，因此在曝氣或攪拌設備所使用之能源費用將明顯高於傳統之處理技術。本計畫即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。本研究中利用前一年度計畫中所決定之最佳化操作參數（底泥固體物含量：5% (w/v) 及硫片添加量：3% (w/v)) 進行主要操作參數之影響探討以有效提昇連續式生物溶出程序之處理效能，其中預計探討之主要影響參數有：水力停留時間 (5-15 天) 及植種量 (5%-20% (v/v)) 等參數。本研究中水力停留時間主要是以底泥懸浮溶液之進流流量 (L/day) 與反應槽體積計算而得，其代表之意義為連續式生物溶出反應系統之底泥處理容(流)量。最後，將同時經由底泥中重金屬溶出效率對時間的變化求得反應系統中重金屬溶出之動力模式。

#### 4.2.5 重金屬鍵結型態及生物有效性分析

本研究中亦將進行連續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，以進一步瞭解連續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，進而評估連續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。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  $\text{MgCl}_2$  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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  在 1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  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%  $\text{HOAc}$ ) 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  $\text{HNO}_3$  (pH=2.0) 和 10 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (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  $\text{H}_2\text{O}_2$  (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%  $\text{HNO}_3$ ，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  $\text{HNO}_3$ 、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 零價鐵流體化床處理金屬廢液實驗及主要操作參數之影響探討

本實驗中將採用之零價鐵為市售微米級零價鐵粉，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，進行零價鐵流體化床處理生物溶出程序處理後所產生之重金屬混合廢液的實驗，藉以評估不同影響因數對零價鐵流體化床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。而圖 4.8 為流體化床處理實驗之裝置圖（工作體積：10 L；管徑：10 公分；高度：120 公分）。在零價鐵流體化床處理實驗中主要先將生物溶出程序所產生之混合金屬廢液的 pH 值調整至 2，然後利用幫浦將進流金屬廢液由下而上之流動方式注入管柱中，於管柱出流處設置一迴流管路，將未處理完成之出流水迴流至進水槽中，設定一定之進流量使零價鐵流體化，管柱兩端並設有微細濾網避免零價鐵之流失。實驗過程中溫度控制 $25^{\circ}\text{C}$  (室溫)，並將固定採集進流水槽中之水樣，以  $0.2\ \mu\text{m}$  濾紙過濾後，分析水樣之 pH、ORP值、重金屬濃度、總鐵離子及亞鐵離子濃度 (Phenanthroline Method)。



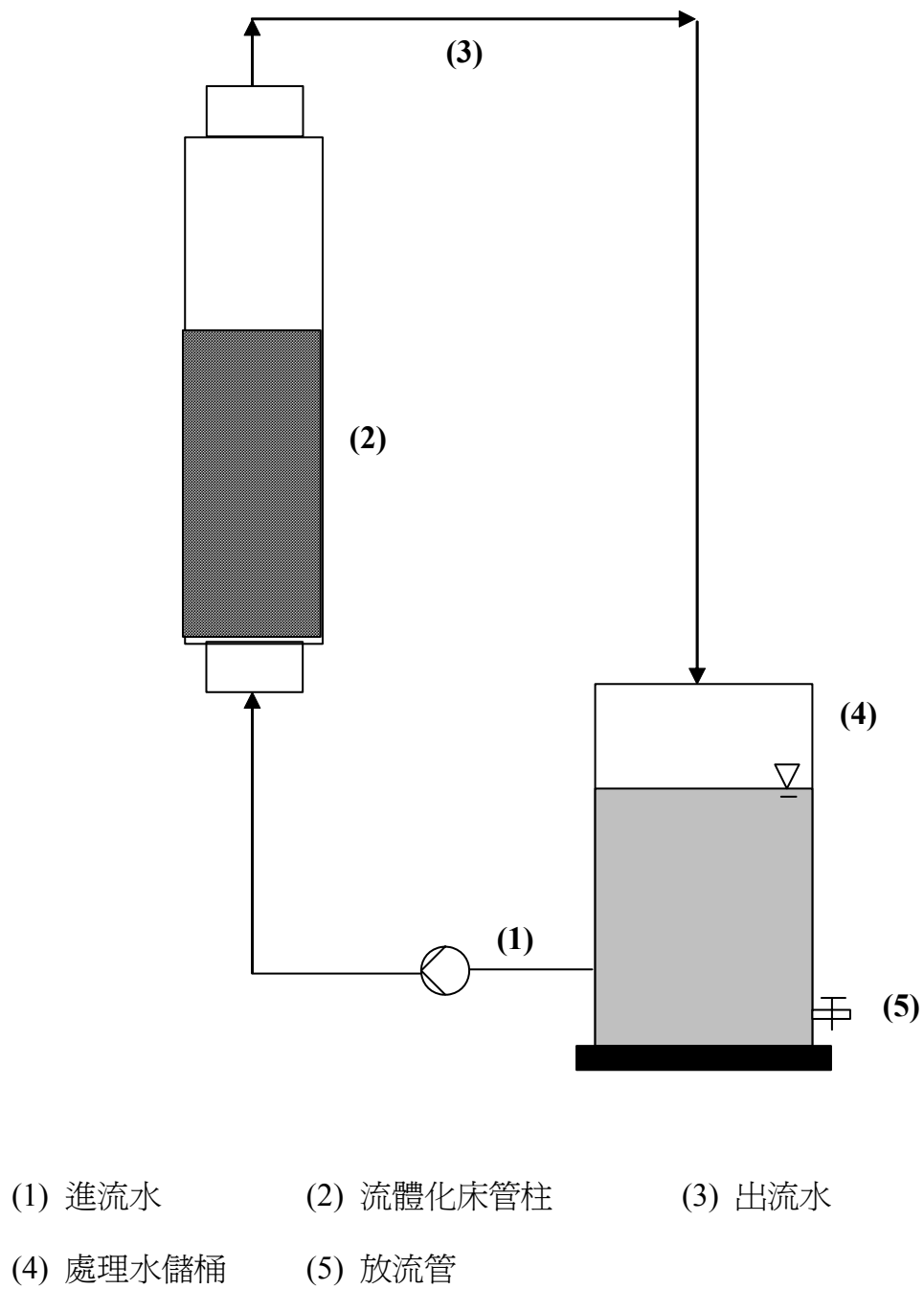


圖 4.8 本計畫中零價鐵流體化床處理金屬廢液之實驗裝置

表 4.1 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 <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	零價鐵添加量 (g/L)	銅 (mg/L)	鋅 (mg/L)	鎳 (mg/L)	鉻 (mg/L)
1	-1	-1	4.64	3.36	10.78	2.85	0.41
2	1	-1	17.36	3.36	10.78	2.85	0.41
3	-1	1	4.64	9.36	30.02	7.95	1.13
4	1	1	17.36	9.36	30.02	7.95	1.13
5	-1.414	0	2	6.36	20.4	5.4	0.77
6	1.414	0	20	6.36	20.4	5.4	0.77
7	0	-1.414	11	2.18	6.8	1.8	0.26
8	0	1.414	11	10.6	34	9	1.28
9	0	0	11	6.36	20.4	5.4	0.77
10	0	0	11	6.36	20.4	5.4	0.77
11	0	0	11	6.36	20.04	5.4	0.77

## 第五章 工作內容與執行成果

### 5.1 底泥基本特性

本計畫中底泥樣品主要取自二仁溪下游南荳橋附近河段，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 27 (mg/kg)、231 (mg/kg)、213 (mg/kg)、173 (mg/kg) 及 610 (mg/kg)。而底泥之質地主要為 66% 黏土、30% 砂土及 4% 粉土，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
粉土 (%)	4.1 ± 1.2
鎘 (mg/kg)	27 ± 3
鉻 (mg/kg)	231 ± 4
銅 (mg/kg)	213 ± 5
鎳 (mg/kg)	173 ± 6
鋅 (mg/kg)	610 ± 50

<sup>a</sup> 平均值±標準差 (n = 10)

## 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，其同時以硫片作為馴養基質。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 2.3 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 7 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，以便爾後作為生物溶出程序之使用。

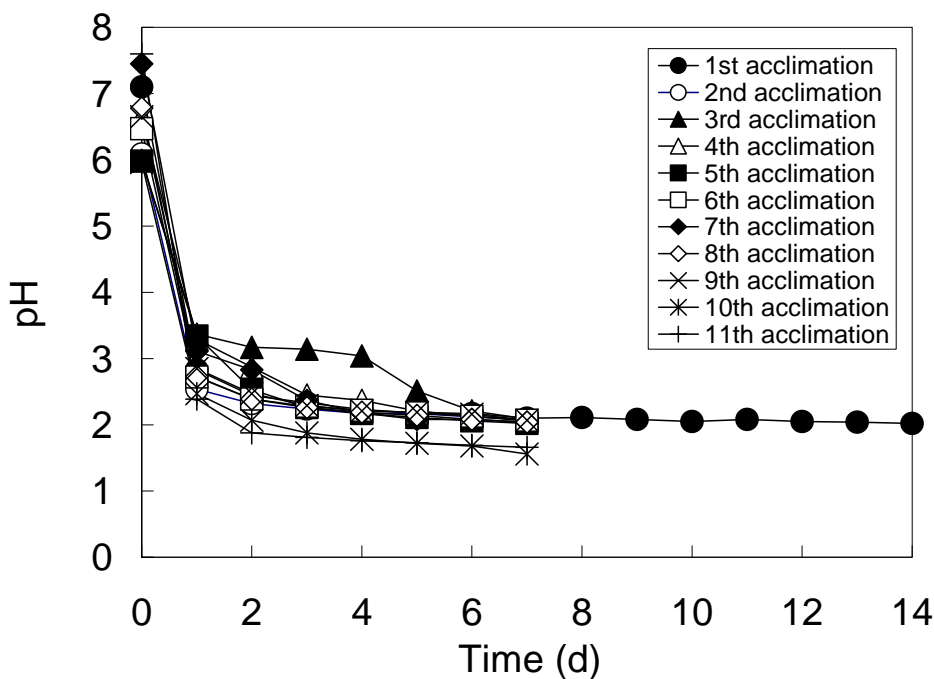


圖 5.1 馴養實驗中 pH 值之變化情形

### 5.3 水力停留時間對連續式生物溶出程序之影響

水力停留時間對連續式生物溶出技術中扮演極為重要之角色，因為水力停留時間於連續式生物溶出技術中將是決定處理容量（流量）與處理設備體積之重要因子，本研究之連續式反應槽中水力停留時間意即表示反應槽中單位時間之底泥處理量。通常，在低水力停留時間之操作時需要較小之反應槽與空間，進而減少處理成本。反之若於高水力停留時間之操作時，因處理容量（流量）較小，而更需要較大之反應槽與空間，反而使得處理成本增加。

#### 5.3.1 pH 值之變化

##### 1. 水力停留時間 5 天

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 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中 pH 值之變化情形。本次實驗中底泥固體物含量設定為 5% (w/v)，而硫片添加量則為 3% (w/v) 及 植種量 10% (v/v)。在連續式生物溶出實驗之前首先以批次式方式操作來進行啟動 (start-up) 階段，待經過 14-16 天之批次實驗後，氣提式生物溶出反應槽中之 pH 下降至 2.0 左右而且保持穩定不變，隨後即開始進料以進行連續氣提式生物溶出實驗之操作。由圖 5.2 中可以發現，在開始連續進料之第 1 天後，pH 值上升至 3.2 左右；在反應第 5 天後 (1 x HRT)，其 pH 值則約上升至 3.9。當連續式生物溶出實驗進行至 6 天後，pH 值則些微下降到 3.8；而一直到在第 10 天時 (2 x HRT)，其最終 pH 值則為 3.7。相同地，在經過 15 天之操作時間後 (3 x HRT)，pH 值在稍微降低至 3.5 左右。因此，由以上結果可以發現，在此次連續式生物溶出實驗中，由於底泥固體物含量較高之底泥具有較高之緩衝能力 (Chen and Lin, 2000a)，因此在水力停留為 5 天之條件下，pH 值下降速率則偏慢，pH 值變化之趨勢較不明顯。整體而言，在經過 3 倍水力停留時間之連續操作 (15 天) 後，pH 值即可呈現穩定狀態。

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。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。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。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)。

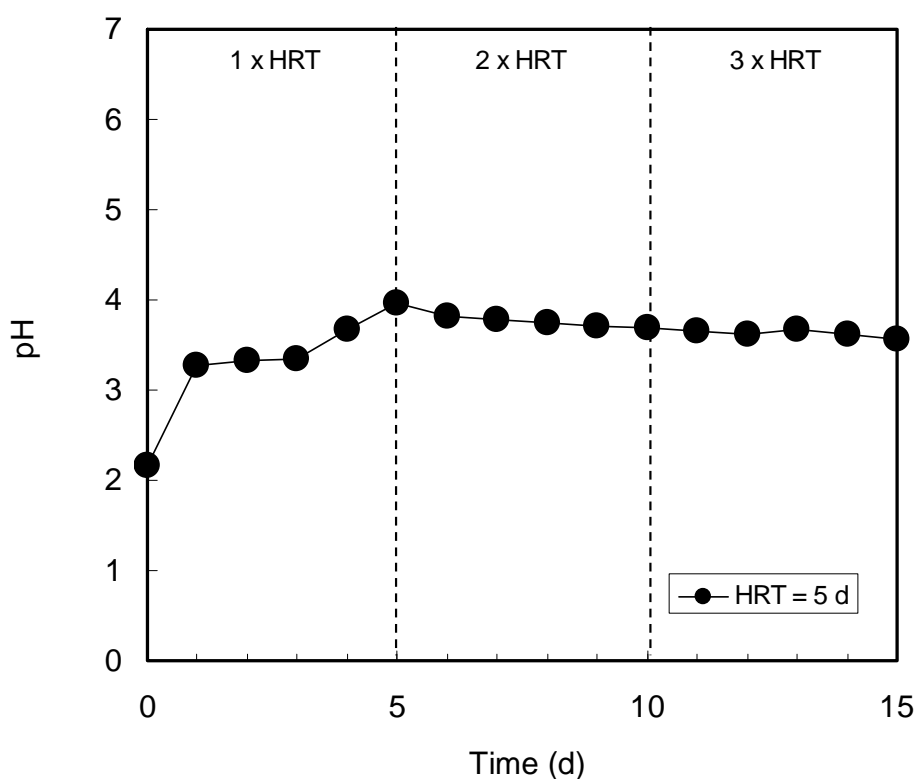


圖 5.2 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中底泥 pH 值之變化

## 2. 水力停留時間 7 天

從圖 5.3 中可以發現，當水力停留時間為 7 天時，在開始進料之前二天內，反應槽中之 pH 值為持不變，約在 1.8 左右；而約在第 3 天後，pH 值略為上升至 2.0 左右；然而在反應第 7 天後 (1 x HRT)，其 pH 值則約增加至 2.3。當生物溶出實驗進行至 8 天後，pH 值則持續呈現些微上升之趨勢，在第 14 天時 (2 x HRT)，其 pH 值則略增為 2.6。相似地，在經過 21 天之操作時間後 (3 x HRT)，pH 值則增加至 2.8 左右。若將圖 5.2 與圖 5.3 比較後可以發現，在本研究之連續式生物溶出實驗中，將水力停留時間由 5 天增加為 7 天時，反應槽中之 pH 值雖有略為上升之情形，但是在經過 3 倍水力停留時間之連續操作 (21 天) 後，其 pH 值仍然維持在 2.8 以下。當水力停留時間越長，底泥進流量越低，即微生物之負荷率越低，所以生物溶出程序中微生物之活性較高，反應槽即可維持在較低之 pH 值。Chen and Lin (2001) 曾指出在 pH 值約分別低於 5.3、9.1、7.0 及 4.7 時，底泥中之銅、鋅、鎳與鉻即開始會有明顯之生物溶出效率。

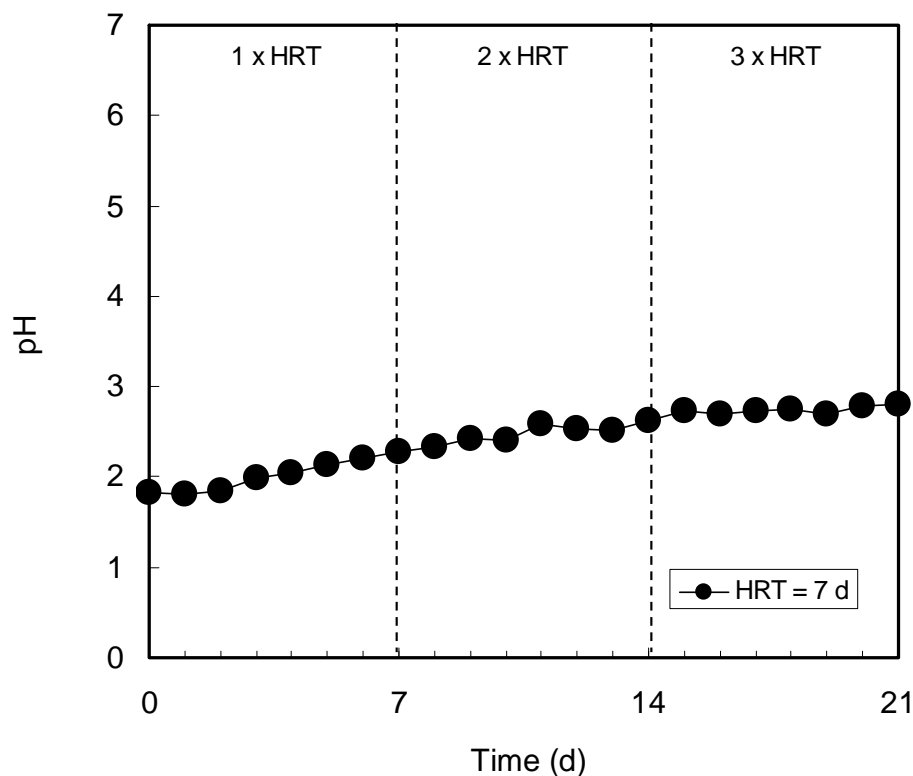


圖 5.3 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中底泥 pH 值之變化

### 3. 水力停留時間 10 天

由圖 5.4 中可以發現，當水力停留時間為 10 天時，在開始進料之前 20 天內 (即前 2 x HRT)，反應槽之 pH 值都維持在 2.0 左右；在反應第 22 天後，其 pH 值則些微上升至 2.2，其可能是因為經過 2 倍水力停留時間之連續操作，進入之底泥顆粒會有些許累積於反應槽底部，造成反應槽中之固定物濃度略高於設定值 (5%)，因此 pH 值有些許上升之現象。在經過 30 天之操作時間後 (3 x HRT)，pH 值仍維持在 2.0 左右。若將圖 5.4 與圖 5.2 及圖 5.3 比較後可以得知，在連續式生物溶出實驗中，將水力停留時間增加為 10 天時，反應槽中之 pH 值在經過 3 倍水力停留時間之連續操作 (21 天) 後，皆可維持在 2.0 左右，此將明顯有益於底泥中重金屬之生物溶出反應。

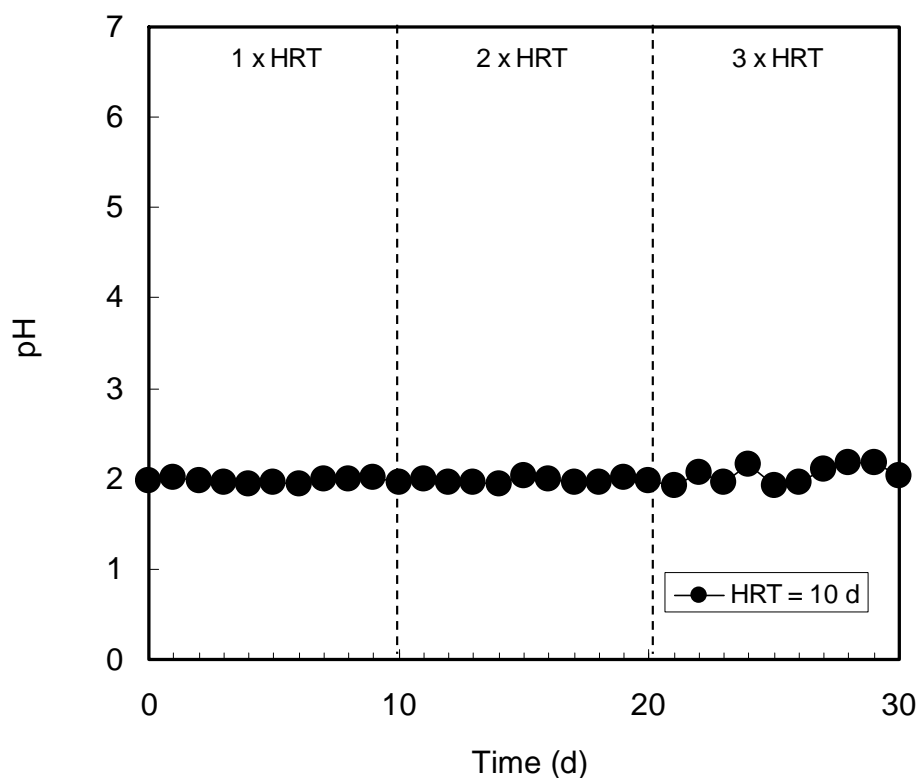


圖 5.4 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中底泥 pH 值之變化



### 5.3.2 硫酸鹽濃度之變化

#### 1. 水力停留時間 5 天

圖 5.5 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中硫酸鹽濃度之變化情形。由圖中發現，在連續式操作之前 5 天 (1 x HRT) 內，反應槽內之硫酸鹽濃度可由 1830 mg/L 降低至 1160 mg/L 左右。而在連續式操作之第 10 天 (2 x HRT) 後，反應槽內之硫酸鹽濃度些微下降至 1070 mg/L 左右。而在反應 15 天 (3 x HRT) 後，溶液中最終之硫酸鹽濃度則維持在 1070 mg/L。由此可知，扣除掉連續進料之稀釋效應，在此連續式生物溶出實驗中，硫氧化菌產生硫酸鹽之量並不明顯，也因此造成 pH 值變化速率呈現較慢之情形。由圖中之結果亦可以得知，在經過 3 倍水力停留時間之連續操作 (15 天) 後，硫酸鹽濃度則達到穩定狀態。

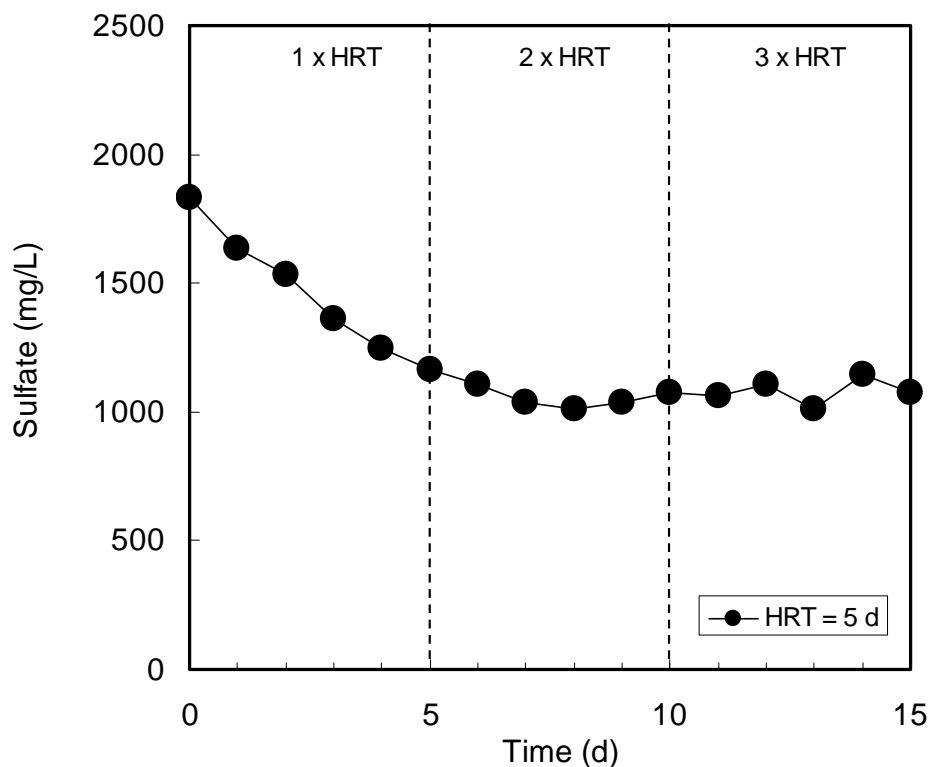


圖 5.5 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度之變化

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 (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。在此連續式生物溶出實驗中，每次進行底泥之進料時，並不會再添加硫片。

## 2. 水力停留時間 7 天

圖 5.6 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 7 天時，反應槽中硫酸鹽濃度之變化情形。由圖中可以得知，在經過第一個 HRT 之操作過程 (即前 7 天)，反應槽中之硫酸鹽濃度從 3150 mg/L 略為下降至 2910 mg/L 左右；而在第二個 HRT 之操作過程 (第 14 天) 後，反應槽中硫酸鹽之濃度則持續下降至 2700 mg/L 左右。當在反應 21 天 (3 x HRT) 後，反應槽中最終之硫酸鹽濃度則變化不大，約為 2640 mg/L 左右。大致上來說，當水力停留時間增加為 7 天時，在連續式生物溶出實驗中，雖然硫酸鹽濃度呈現些微下降之趨勢，若考慮連續進料之稀釋影響，仍然可以瞭解硫氧化菌已有明顯之硫酸鹽產生量；但因為其產酸量略有不足，所以致使 pH 值呈現略為上升之情形。若比較圖 5.5 與圖 5.6 後可以發現，在連續式生物溶出實驗中，將水力停留時間增加時，反應槽中可以產生較高之硫酸鹽濃度。

## 3. 水力停留時間 10 天

從圖 5.7 中可以得知，當水力停留時間增加為 10 天時，在經過前 10 天之操作後 (1 x HRT)，反應槽中硫酸鹽濃度由 2860 mg/L 上升至 2980 mg/L；而在第 30 天後 (3 x HRT)，反應槽中硫酸鹽之濃度則持續增加為 3460 mg/L 左右。由圖 5.6 與圖 5.7 中之結果可以發現，在連續式生物溶出實驗中，若再將水力停留時間增加為 10 天時，在經過 3 倍水力停留時間之連續操作後，硫氧化菌因具有較高之活性，造成反應槽中硫酸鹽之濃度具有明顯增加之趨勢。

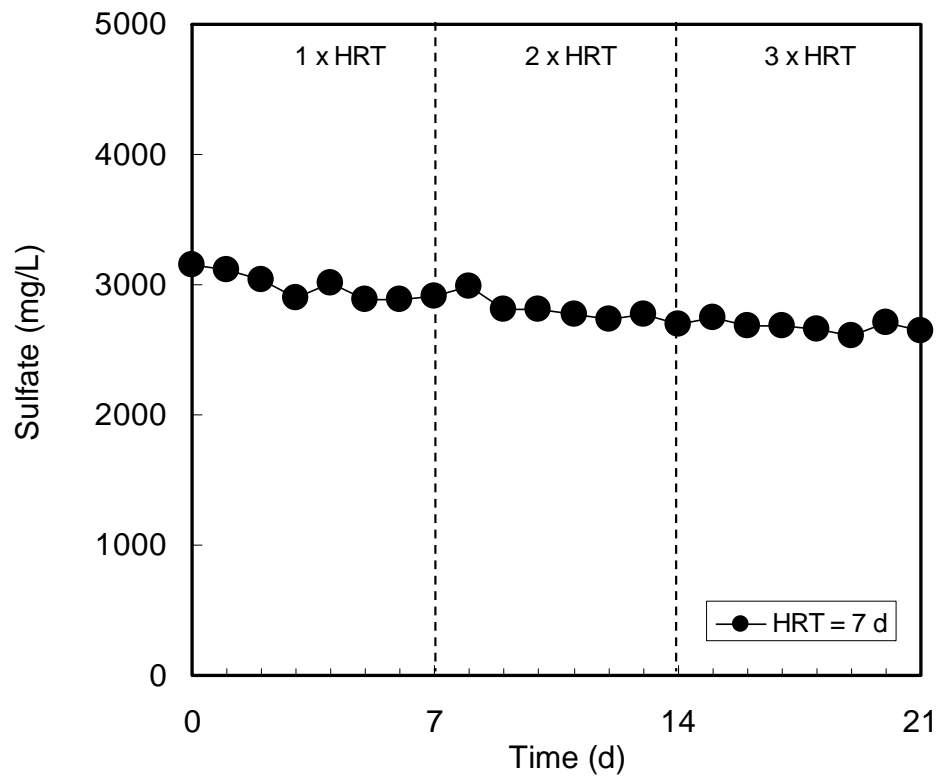


圖 5.6 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度之變化

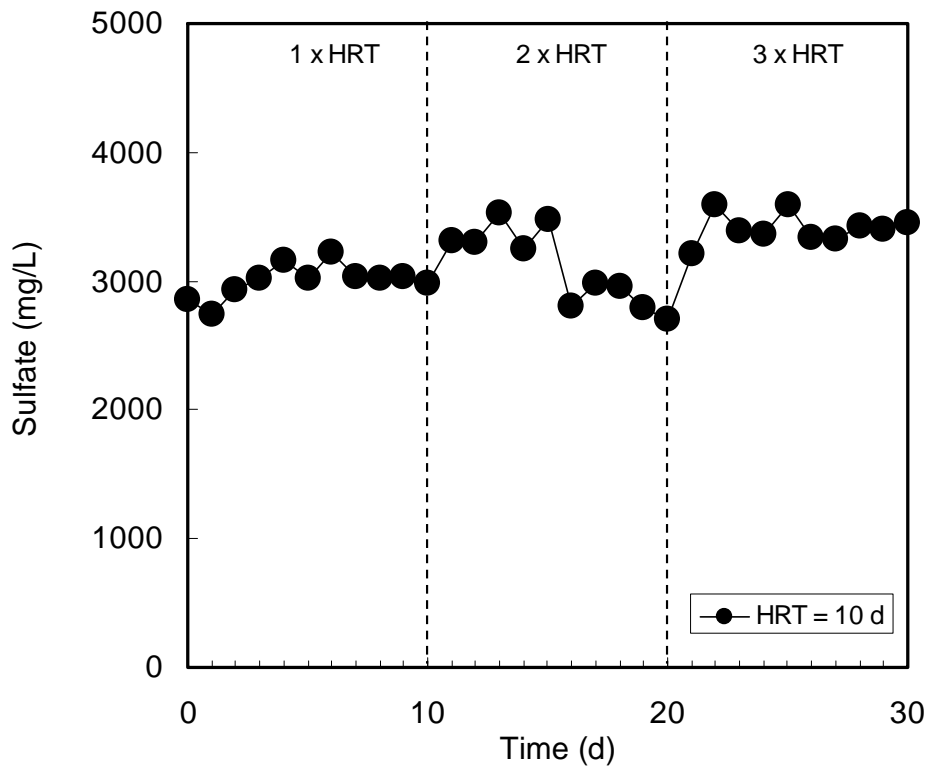


圖 5.7 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度之變化

### 5.3.3 重金屬溶出效率

#### 1. 水力停留時間 5 天

圖 5.8 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中銅溶出效率之變化。由圖中可知，在生物溶出實驗中，在連續式操作之第 1 天時，底泥中銅即有明顯之溶出情形，此時溶出效率約為 18%；而在第 5 天 (1 x HRT) 後，底泥中銅之溶出效率則下降至 8%。在連續式操作之 10 天 (2 x HRT) 後，底泥中銅之溶出效率則維持在 8% 左右；一直到反應終止時 (3 x HRT)，底泥中銅之溶出效率亦維持不變。由此可知，在水力停留時間為 5 天之連續式生物溶出程序中，銅溶出效率偏低，其原因主要為反應系統中之 pH 值並沒有降低至所需高溶出效率之相對 pH 值 (Chen and Lin, 2001a)，以及銅離子會強力吸附於黏土顆粒中 (Seidel *et al.*, 1998)，因此導致銅之溶出效率不佳。另外，由圖中亦發現，在經過 15 天之連續操作後 (3 x HRT)，底泥中銅之溶出效率可以呈現穩定狀態。

圖 5.9 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在連續式生物溶出程序中，在第 1 天時，鋅之溶出效率可以達到 23%，而在 5 天之連續操作 (1 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出效率則下降至 15%。而在經 10 天之反應時間 (2 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率則為 14% 左右；同時在 15 天之連續操作 (3 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率亦保持在 15% 左右。相同地，在經過 3 倍水力停留時間 (15 天) 之連續操作後，底泥中鋅之溶出效率亦達到穩定狀態。

圖 5.10 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗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銅、鋅相類似。在經 5 天之操作時間 (1 x HRT) 後，底泥鎳之溶出效率為 12%。而在經過 10 天 (2 x HRT) 後，鎳之溶出效率保持在 12%；而反應結束時 (3 x HRT)，底泥中鎳之溶出效率則固定在 12%。由以上可知，在經過 15 天之連續操作 (3 x HRT) 後，底泥中鎳之溶出效率則也可以達到穩定狀態。

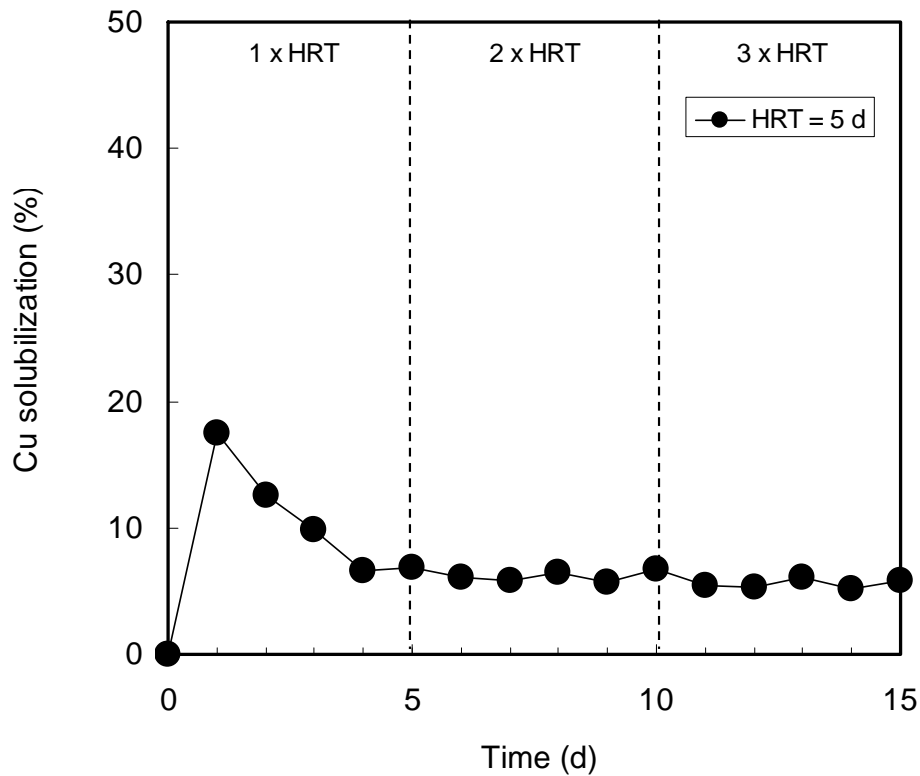


圖 5.8 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化

圖 5.11 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中鉻溶出效率之變化。一般而言，在生物溶出程序中重金屬去除效率之高低主要是受到原始底泥中重金屬之含量高寡與其鍵結特性所影響。底泥中以可交換態、碳酸鹽結合態及鐵錳氧化物結合態之重金屬屬於鍵結較弱型態且易再脫附至環境中之重金屬，因此可輕易為生物溶出技術所移除；而以有機物/硫化物結合態之重金屬，雖其與硫化物和有機物形成鍵結力強的金屬硫化物及金屬螯合物，但其仍可被生物溶出技術所去除；惟殘存態之重金屬因其鍵結力為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。本研究中由於鉻主要存在於底泥之殘存態中，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會有溶出之現象，所以其溶出效率為所有重金屬最低者 (Chen and Lin, 2000a)。

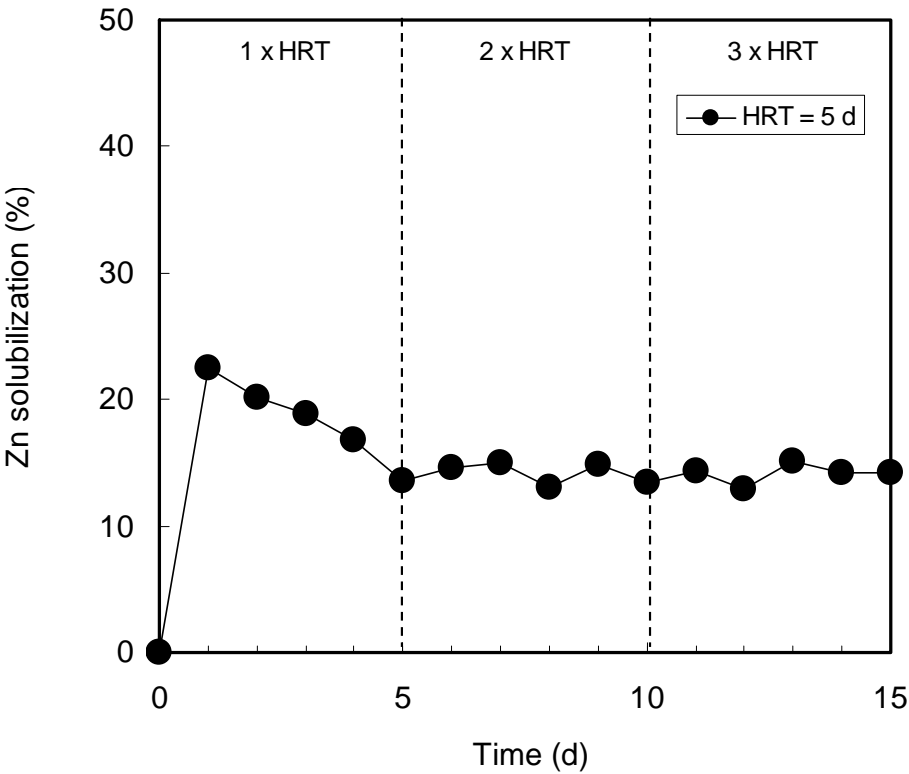


圖 5.9 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化

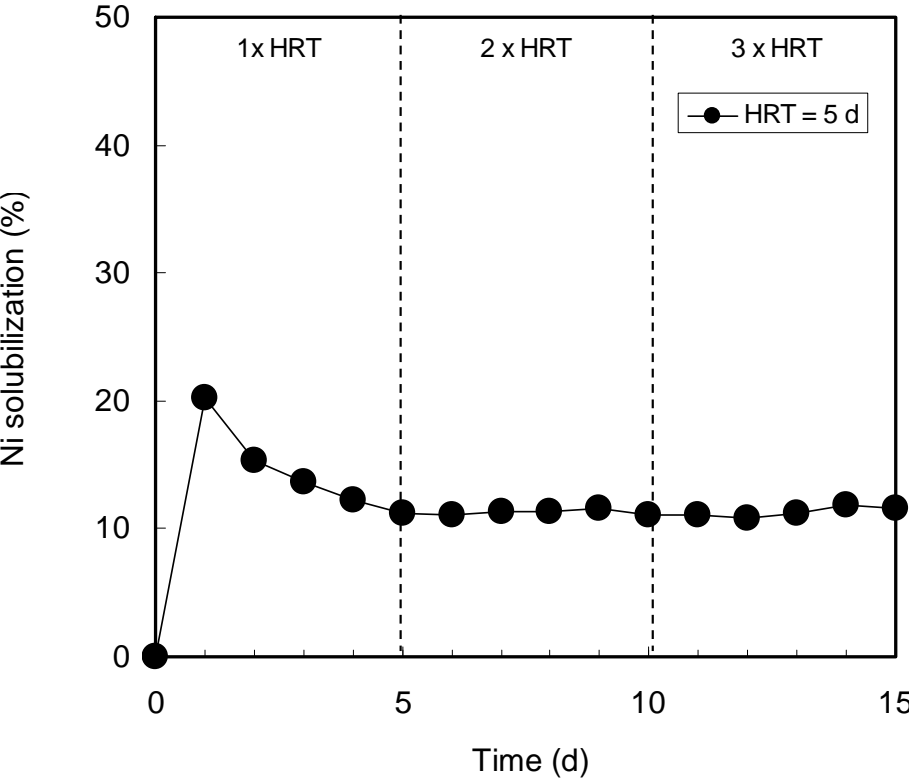


圖 5.10 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化

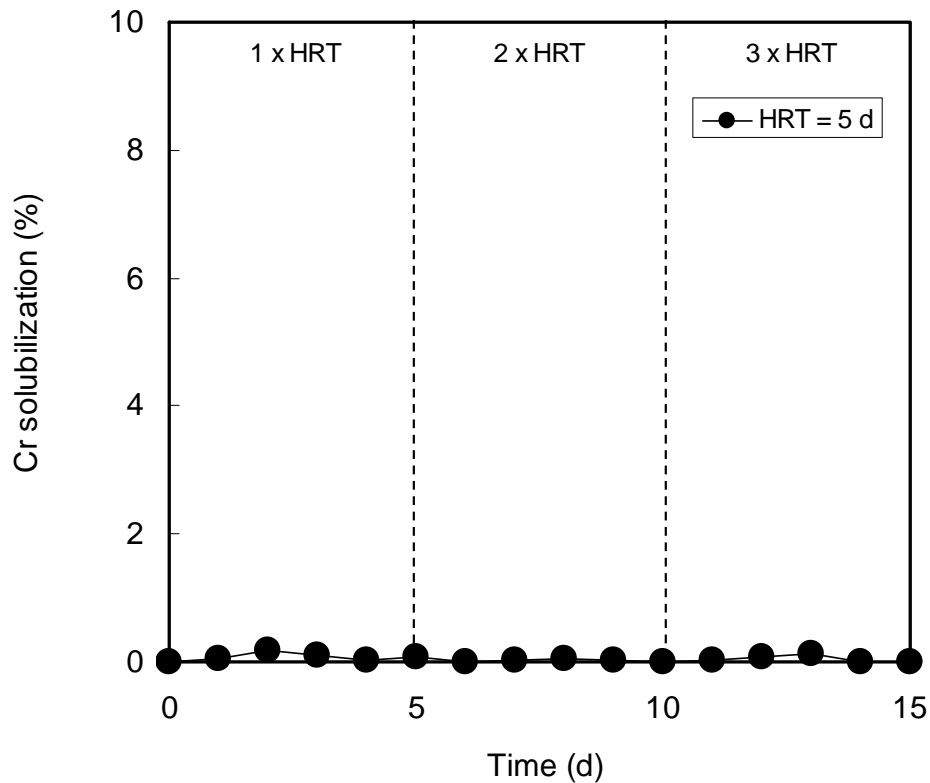


圖 5.11 水力停留時間 5 天時連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化

由圖中亦可知，由於本次連續式生物溶出實驗中，pH 皆微持在 3.6 ~ 3.9 之間，因此在經 15 天之連續操作 (3 x HRT) 後，底泥中鉻並無溶出效率。綜合以上結果可知，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅 > 鎳 > 銅 > 鉻。另外，由於在水力停留時間設定為 5 天時，對此連續式生物溶出程序而言可能太低，無法足夠讓反應槽中硫氧菌具有較大之活性，並且造成洗出 (wash-out) 現象，而導致反應槽微生物濃度下降，因此使得底泥中重金屬之溶出效率偏低。

## 2. 水力停留時間 7 天

圖 5.12 為水力停留時間 7 天，在連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化情形。由圖中可以發現，經過第 1 天之操作後，底泥中銅之溶出效率即可以達到 48%；然而在第 7 天 (1 x HRT) 後，底泥中銅之溶出效率則下降至 33%。隨後在經過 14 天 (2 x HRT) 之操作後，底泥中銅之溶出效率略增加為 42%；最後在經過 3 倍水力停留時間 (21 天) 之後，銅之溶出效率降低為 30%。大致而言，在

經過 3 個水力停留時間之連續操作後，底泥中銅之溶出效率呈現略為下降之趨勢。若將圖 5.8 與圖 5.12 比較後可以發現，將在水力停留時間增為 7 天時，在連續式生物溶出程序中，銅之溶出效率可以明顯地提昇。由於當水力停留時間增加時，反應槽中之處理負荷降低，硫氧化菌之活性較佳，因此可以進行較佳之氧化及酸化反應，進而使得底泥中有較高之重金屬溶出效率。

圖 5.13 為在水力停留時間設定為 7 天時，在連續式生物溶出程序中，鋅溶出效率之變化情形。由圖中可知，在連續式生物溶出程序中，在 7 天之連續操作 (1 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出效率可以達到 24%。而經 14 天之反應時間 (2 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率則略增加為 32%；最後在 21 天之操作時間 (3 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率則維持約在 25% 左右。相同地可以發現，在增加連續式生物溶出程序中之水力停留時間時，底泥中鋅之溶出效率可以顯著地增加 (圖 5.9 及圖 5.13)。

圖 5.14 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 7 天之實驗中鎳溶出效率之變化。由圖中可以看出，底泥中鎳溶出效率之變化與銅、鋅具有類似之趨勢。在經過一個水力停留時間之操作 (7 天) 後，底泥中鎳之溶出效率為 28%；而在經過經過二個水力停留時間之反應 (14 天) 後，鎳之溶出效率略增加為 32%；最後當反應結束時 (3 x HRT)，底泥中鎳之溶出效率則維持在約 27%。從以上可以得知，在經過三個水力停留時間之連續操作 (21 天) 後，底泥中鎳之溶出效率呈現穩定之狀態。

圖 5.15 為在水力停留時間設定為 7 天時，在連續式生物溶出程序中，鉻溶出效率之變化情形。從圖中可知，在經 21 天之連續操作 (3 x HRT) 後，底泥中鉻之溶出效率約維在 5% 左右，處理效果並不明顯。由於鉻屬於底泥中較難溶出之重金屬，雖然水力停留時間增為 7 天後可有效提升反應槽中硫氧化菌之生物活性，具有較高之產酸量及低 pH 值之條件，其溶出效率雖有些許增加之情形，但仍然無法有效提昇底泥中鉻之生物溶出效率。整體而言，在水力停留時間增加為 7 天時，在連續式生物溶出程序中重金屬溶出效率高低次序為鋅 > 鎳 > 銅 > 鉻。



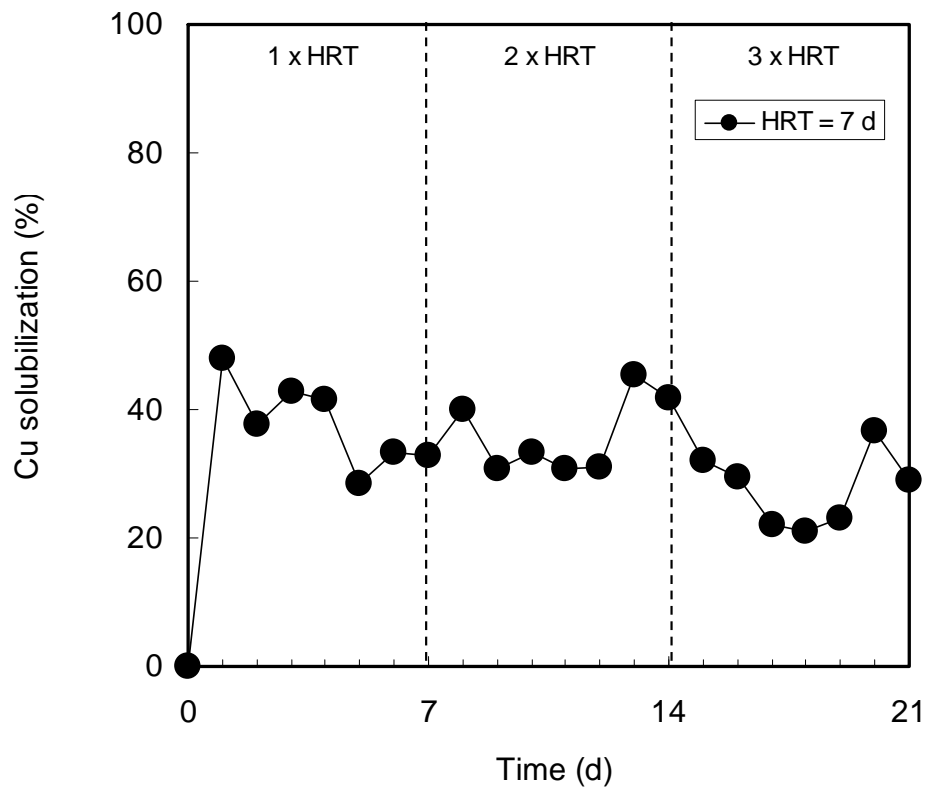


圖 5.12 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化

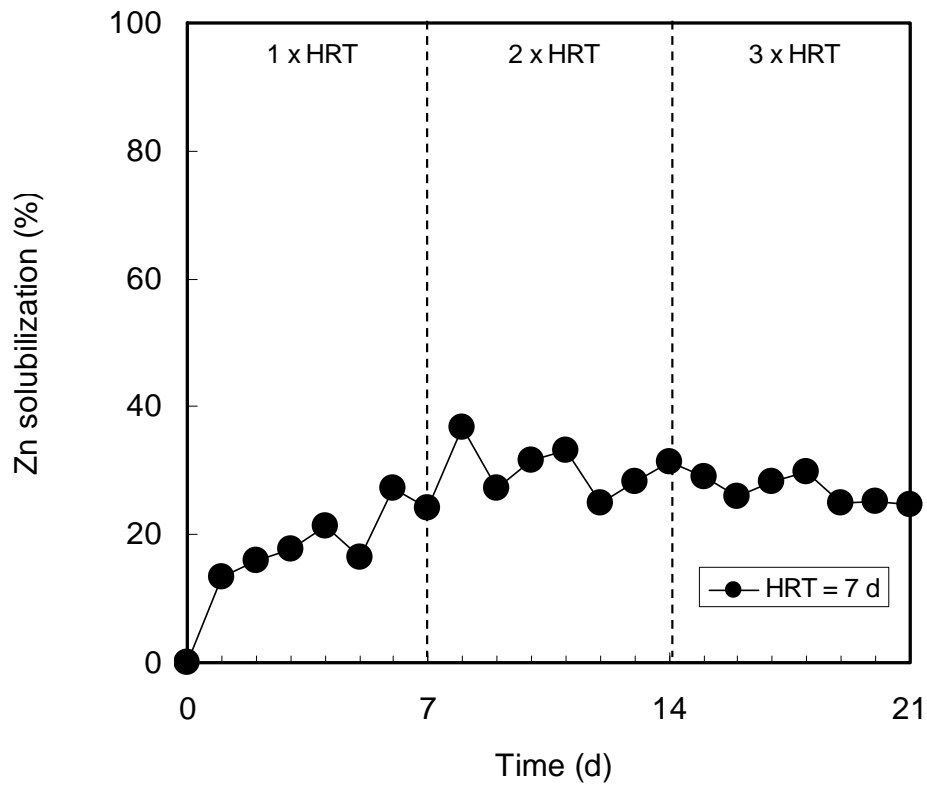


圖 5.13 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化

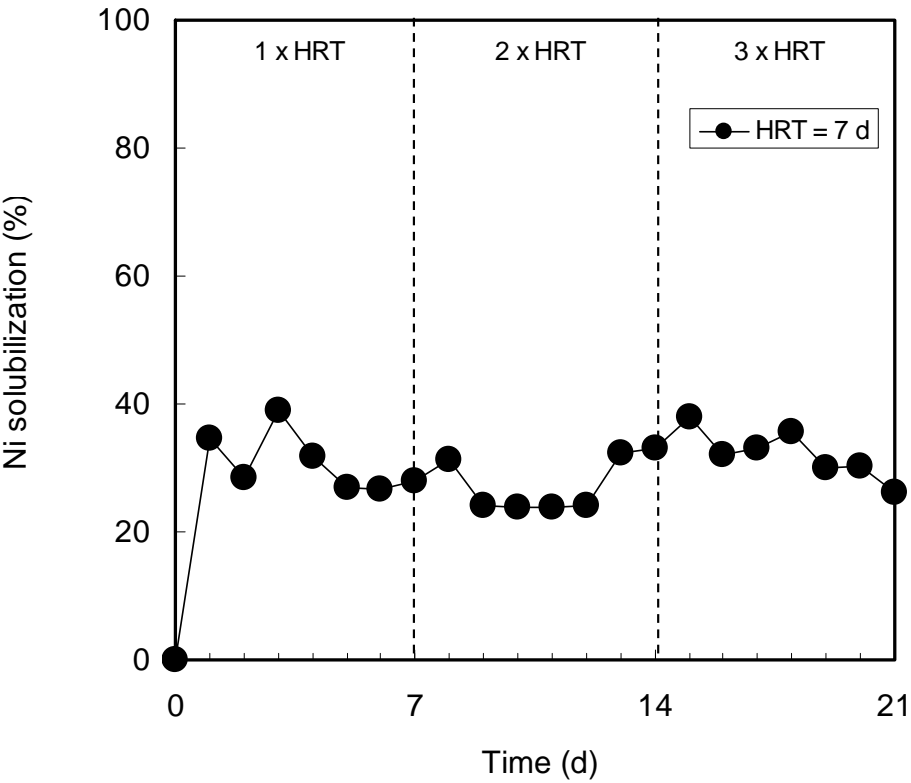


圖 5.14 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化

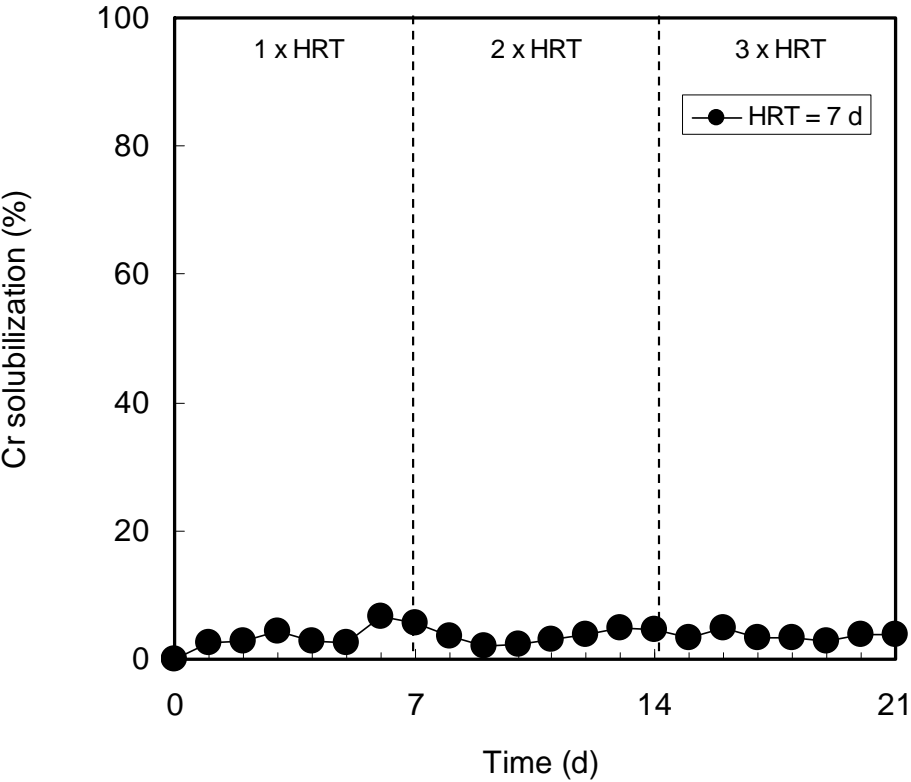


圖 5.15 水力停留時間 7 天時連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化

### 3. 水力停留時間 10 天

圖 5.16 為水力停留時間增加至 10 天時，在連續式生物溶出程序中，銅溶出效率之變化情形。從圖中可知，在第一個水力停留時間之操作過程（前 10 天）中，底泥中銅之溶出效率呈現上升之趨勢，在第 10 天（1 x HRT）後，底泥中銅之溶出效率約為 52%。而在第二個水力停留時間之操作過程中，銅之溶出效率持續增加為 62%；最後在經過 3 倍水力停留時間（30 天）之後，底泥中銅之溶出效率保持在 57% 左右。由此可知，在經過 3 個水力停留時間之連續操作後，底泥中銅之溶出效率具有上升之趨勢。同時可以發現，將水力停留時間增加為 10 天時，在連續式生物溶出程序中，銅之溶出效率亦可以持續地且有效地提昇（圖 5.12 與圖 5.16）。

圖 5.17 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 10 天時，底泥中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在 10 天之反應時間（1 x HRT）後，底泥中鋅之溶出效率可以上升到 60%；而在經 20 天之操作（2 x HRT）後，底泥中鋅之溶出率則繼續增加至 70%；最後在 30 天之連續操作（3 x HRT）後，鋅之溶出率約維持在 60% 左右。若比較圖 5.13 及圖 5.17 後可以得知，當連續式生物溶出程序中之水力停留時間增加至 10 天時，底泥中鋅之溶出效率同樣地可以明顯地增加。

圖 5.18 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間設定在 10 天時，底泥中鎳溶出效率之變化。由圖中可以看出，底泥中鎳溶出效率之變化仍然與銅、鋅具有相似之趨勢。在經過第一個水力停留時間之反應（10 天）後，底泥中鎳之溶出效率上升至 63%；而在經過二個水力停留時間之操作（20 天）後，底泥中鎳之溶出效率維持在 64%；最後經過三個水力停留時間之反應（30 天）後，鎳之溶出效率則略增加為 70%。大致而言，在經過三個水力停留時間之連續操作（30 天）後，底泥中鎳之溶出效率呈現持續增加之趨勢。同樣地，將水力停留時間增加為 10 天時，在連續式生物溶出程序中，鎳之溶出效率也具有持續且明顯增加之趨勢（圖 5.14 與圖 5.18）。

圖 5.19 為在水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中，鉻溶出效率之變化情形。由圖中可知，在經 30 天之反應時間 (3 x HRT) 後，底泥中鉻之溶出效率仍低於 6%。與圖 5.15 相同，當水力停留時間增加為 10 天時，亦無法明顯增加底泥中鉻之溶出效率。一般說來，在水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中重金屬溶出效率之高低次序仍然是鋅 > 鎳 > 銅 > 鉻。

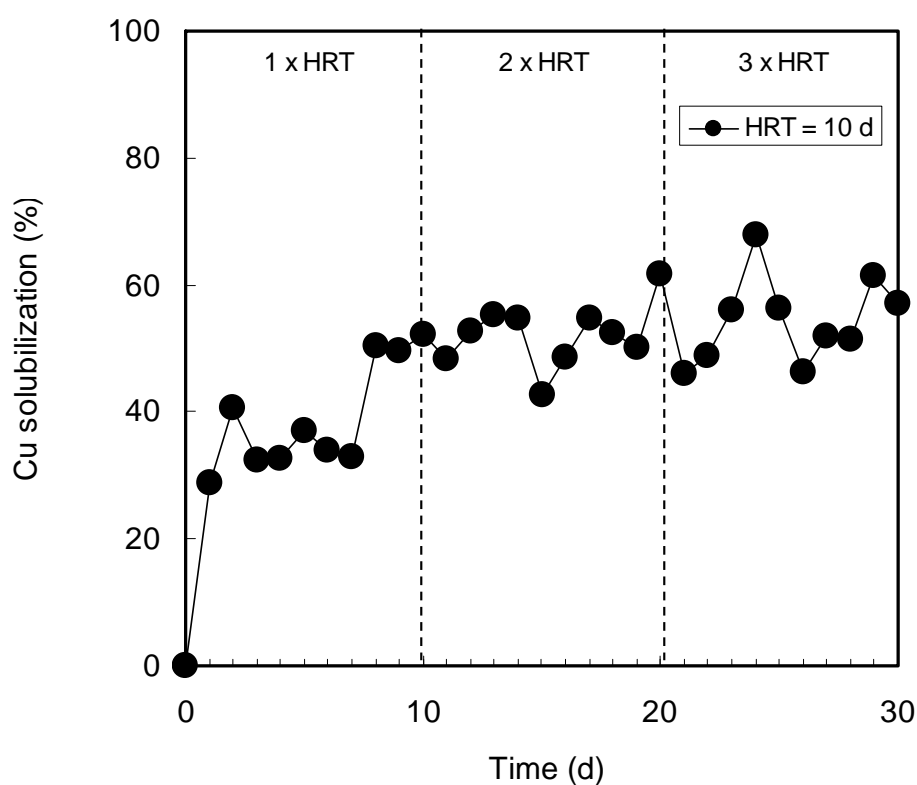


圖 5.16 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化

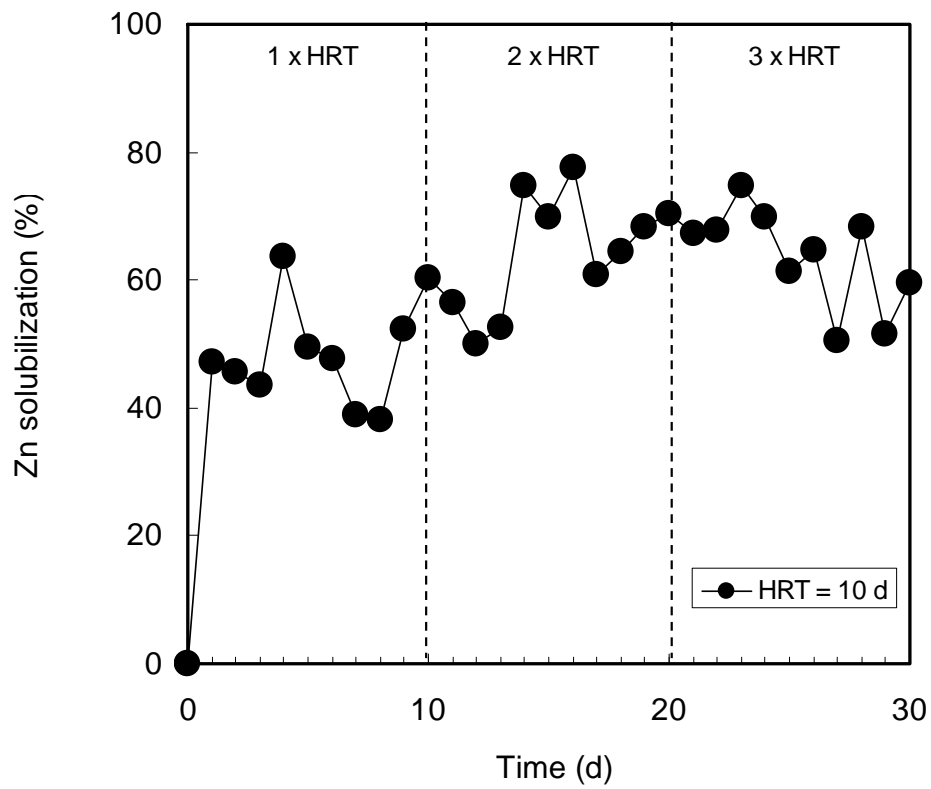


圖 5.17 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化

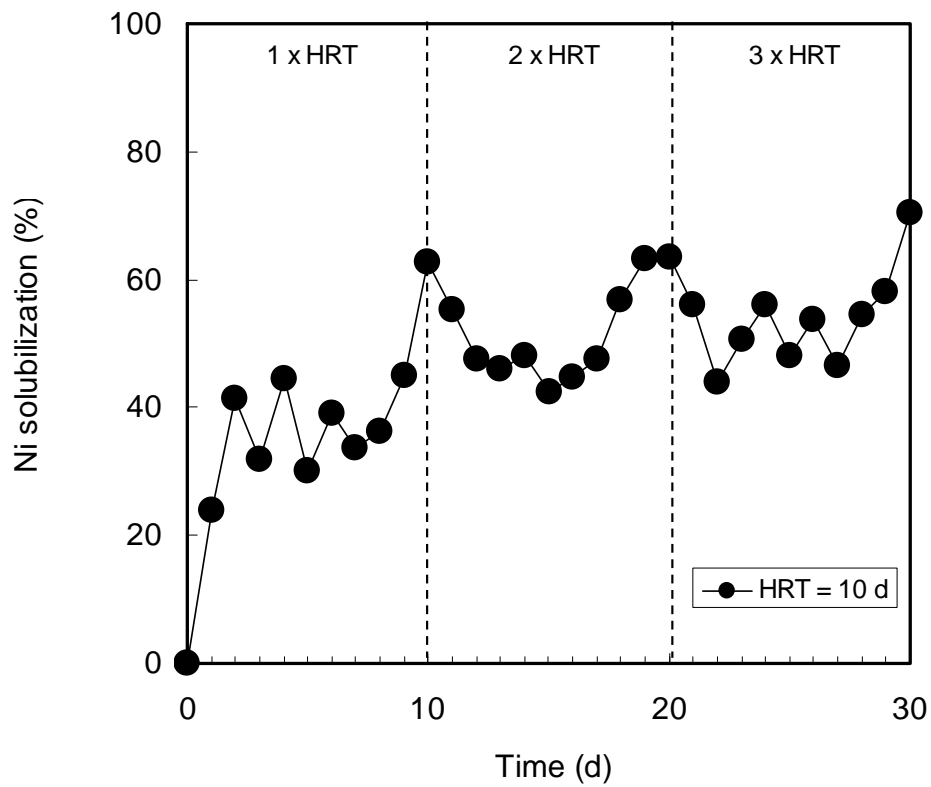


圖 5.18 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化

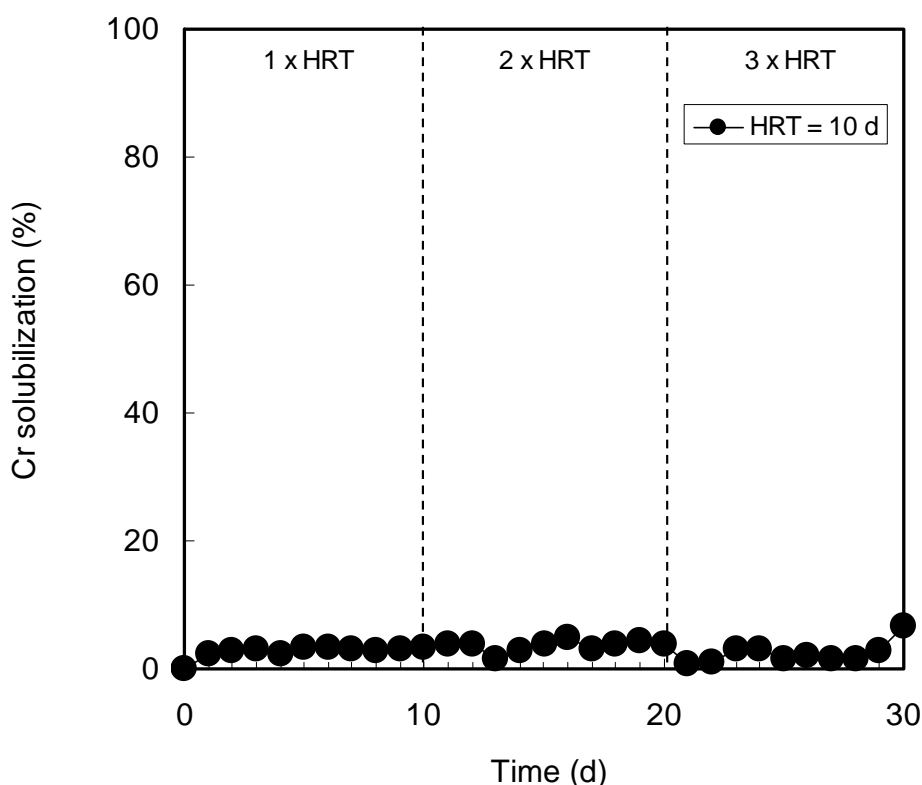


圖 5.19 水力停留時間 10 天時連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化

在本研究之生物溶出程序中通常必需藉由二大類硫氧化菌（微嗜酸菌及嗜酸菌）接續生長以進行氧化及酸化作用，進而造成底泥中重金屬之溶出（如圖 3.1 所示）。研究發現微嗜酸硫氧化菌（以 *T. thioparus* 為例）之比生長速率約介於  $0.076\text{--}0.106\text{ h}^{-1}$  之間；而嗜酸硫氧化菌（以 *At. thiooxidans* 為例）之比生長速率則介於  $0.057\text{--}0.066\text{ h}^{-1}$  之間，由此可知，生物溶出程序中硫氧化菌之生長速率較為緩慢（Chen *et al.*, 2001a）。因此，對此連續式生物溶出程序而言，若水力停留時間設定過低時，可能會造成洗出（wash-out）現象，而導致反應槽微生物濃度下降，無法足夠讓反應槽中硫氧菌具有良好之生物活性，因而使得底泥中重金屬之溶出效率偏低。綜合而言，在本研究中當水力停留時間設定為 10 天時，由圖 5.4 及圖 5.7 可以發現，反應槽中 pH 值皆維持在 2.0 左右並且硫酸鹽濃度有持續增加之趨勢，因此並無洗出現象之產生，所以在水力停留時間設定為 10 天時，生物溶出程序中有較佳之重金屬溶出效率。

## 5.4 植種量對連續式生物溶出程序之影響

### 5.4.1 pH 值之變化

在連續式生物溶出程序中，不同植種量對反應系統中 pH 值變化之影響如圖 5.20 所示。當植種量為 5% 時，在 10 天、20 天 及 30 天之反應時間後，反應槽中之 pH 值分別為 2.7、2.1 與 1.8。在植種量為 10% 之實驗中，在經過 3 倍水力停留時間 (30 天) 之操作過程中，反應槽中之 pH 值皆穩定維持在 2.0 左右，並無明顯之變化。當植種量增為 20% 時，在開始進料之第三天後，反應槽中之 pH 值略為上升至 2.3 左右；在反應第 10 天後 (1 x HRT)，其 pH 值則約增加至 2.5。之後在第二個水力停留時間至第三個水力停留時間之操作過程中，其 pH 值則維持在 2.3~2.5 間。在本研究中，連續式生物溶出實驗之前皆會以批次式方式操作來進行啟動 (start-up) 階段 (約 2 週左右)，待生物溶出反應槽中之 pH 下降至 2.0 左右而且保持穩定不變，即開始進料以進行連續式生物溶出實驗之操作。通常，在經過先前啟動階段之調整後，反應槽中微生物已經過約 2 週之馴化，已適應於高固體物以及高重金屬之環境，同時其微生物濃度已充足。然而在進行連續式生物溶出之實驗操作時，必需在啟動階段完成後取出反應槽中之混合溶液 (已含高濃度及高活性菌種) 後，再添加所設定之植種量於反應槽中。所以植種量之增加對於反應槽中微生物之活性並無明顯之助益，反而因為要增因此造成連續式反應槽中微生物之整體活性降低，導致反應槽之 pH 值有略微上升之情形，此現象以植種量增為 20% 時最為明顯；而植種量增為 5% 及 10% 時則較不顯著。

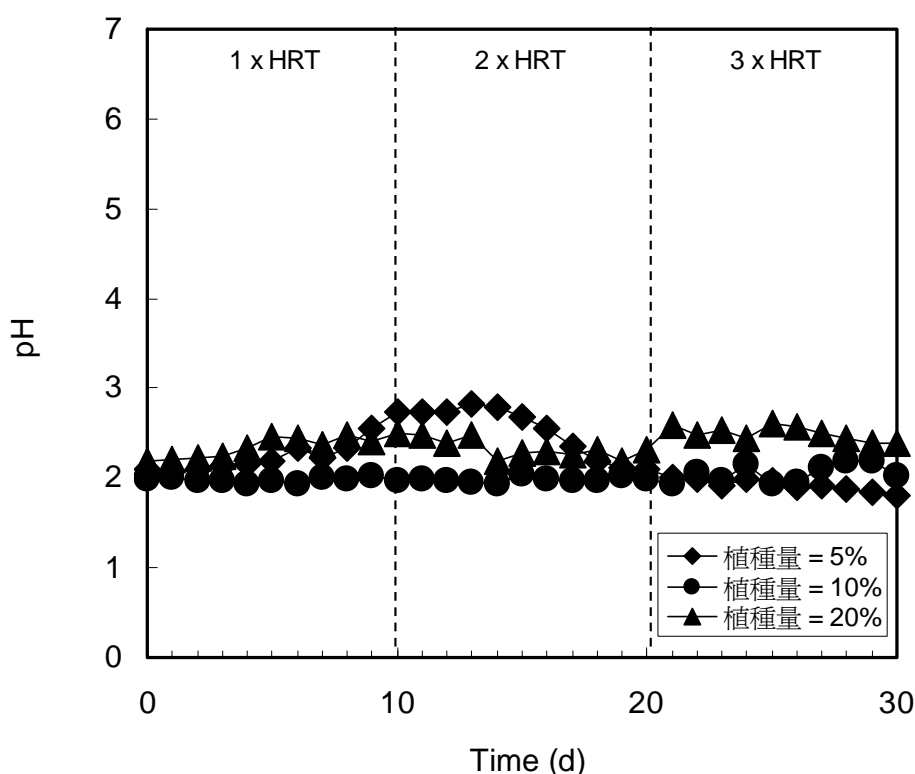


圖 5.20 植種量對連續式生物溶出程序中底泥 pH 值變化之影響

#### 5.4.2 硫酸鹽濃度之變化

圖 5.21 為不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中硫酸鹽產生量之變化。由圖中發現，在植種量為 5% 時，經過 10 天、20 天 及 30 天之反應時間後，反應槽中之硫酸鹽濃度分別為 2720 mg/L、2570 mg/L 及 2450 mg/L。當植種量為 10% 時，在前 10 天內 (1 x HRT)，反應槽內之硫酸鹽濃度可由 2860 mg/L 增加至 1980 mg/L 左右；而在實驗結束時 (3 x HRT)，反應槽內之硫酸鹽濃度增加為 3460 mg/L 左右。在植種量為 20% 之實驗中，在經 10 天之反應時間後 (1 x HRT)，反應槽中之硫酸鹽濃度自 4680 mg/L 降低至 2720 mg/L 左右。而在經過二個水力停留時間之操作 (20 天) 後，溶液中之硫酸鹽濃度持續下降為 2570 mg/L；最後經過三個水力停留時間之反應 (30 天) 後，溶液中硫酸鹽濃度更降低為 2450 mg/L。由此可知，若連續式生物溶出程序中植種量增加時，連續式生物溶出程序中硫酸鹽生成濃度並不會隨之增加。



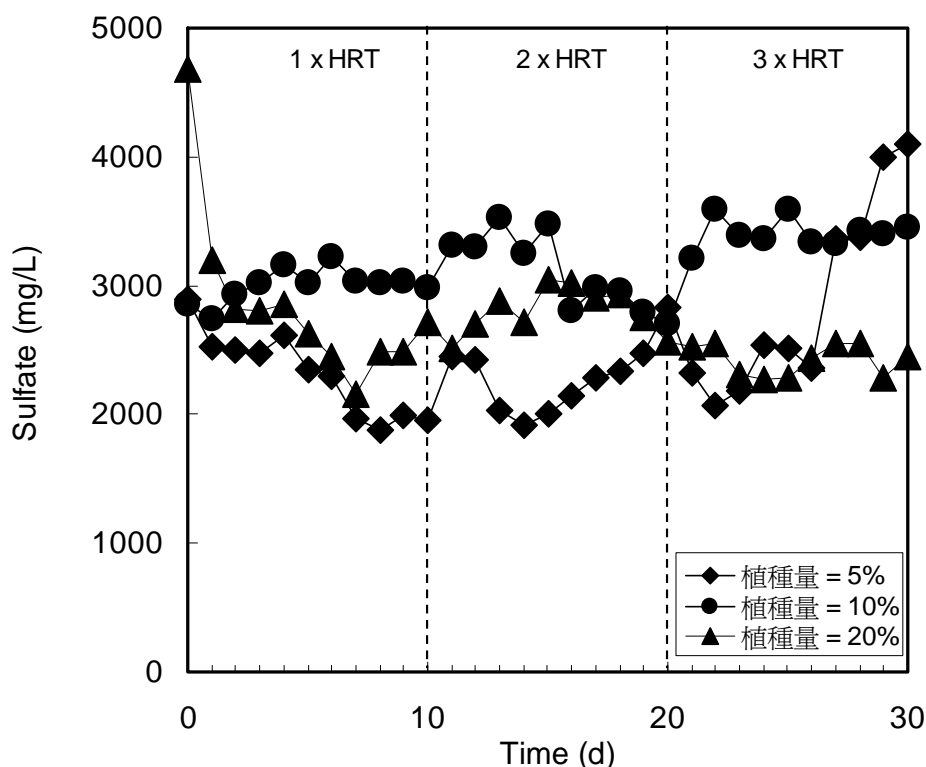


圖 5.21 植種量對連續式生物溶出程序中硫酸鹽濃度變化之影響

#### 5.4.3 重金屬溶出效率

圖 5.22 為不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化。由圖中可知，當植種量為 5% 時，經過 10 天、20 天及 30 天之反應時間後，底泥中銅之溶出效率分別為 45%、50% 與 62%。在植種量 10% 之實驗中，在第 10 天 (1 x HRT) 時，底泥中銅之溶出效率達到 52%。而在 20 天 (2 x HRT) 之反應時間後，銅之溶出效率上升為 62%；最後在經過 30 天 (3 x HRT) 之後，底泥中銅之溶出效率維持約在 57% 左右。當植種量為 20% 時，在經 10、20 及 30 天之連續操作後，底泥中銅之溶出率分別可達 40%、37% 與 38% 左右。因此可知，連續式生物溶出程序中銅之溶出效率因為植種量之增加反而受到不利之影響。其主要原因如同之前所述，因為增加植種量可能造成連續式反應槽中微生物之活性降低。

圖 5.23 為在不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在植種量為 5% 時，經過 10 天、20 天及 30 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出效率分別為 45%、71% 與 67%。當植種量 10% 之實驗中，經 10 天之連續操作 (1 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出效率即可達到 60%；而在經 20 天之反應時間 (2 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率增加為 70%；最後在 30 天之連續操作 (3 x HRT) 後，鋅之溶出率保持約在 60% 左右。當植種量為 20% 時，在經 10、20 及 30 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出率分別約為 40%、39% 及 33%。由此可知，連續式生物溶出程序中鋅之溶出效率同樣地因為植種量之增加反而呈現些微降低之情形。

圖 5.24 為不同植種量之條件下，連續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銅、鋅相似。當植種量為 5% 時，經過 10 天、20 天及 30 天之反應時間後，底泥中鎳之溶出效率分別為 35%、62% 與 64%。在植種量為 10% 之實驗中，在第 10 天時 (1 x HRT)，鎳之溶出率已達 63%；在經 20 天之操作時間 (2 x HRT) 後，鎳之溶出效率約為 64%；最後在 3 個水力停留時間 (30 天) 之反應時間後，鎳之溶出效率則略上升為 70%。而在植種量為 20% 之實驗中發現，在經過 10、20 及 30 天之連續操作後，底泥中鎳之溶出效率分別為 38%、37% 及 37%。由以上可知，底泥中鎳之溶出效率受到植種量之影響情形亦相同於銅與鋅。

圖 5.25 為不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化。由圖中可以發現，在經 30 天之反應時間 (3 x HRT) 後，底泥中鉻之溶出效率仍低於 10%。另外，當植種量增加至 20% 時，底泥中鉻之溶出效率亦沒有明顯之增加情形。

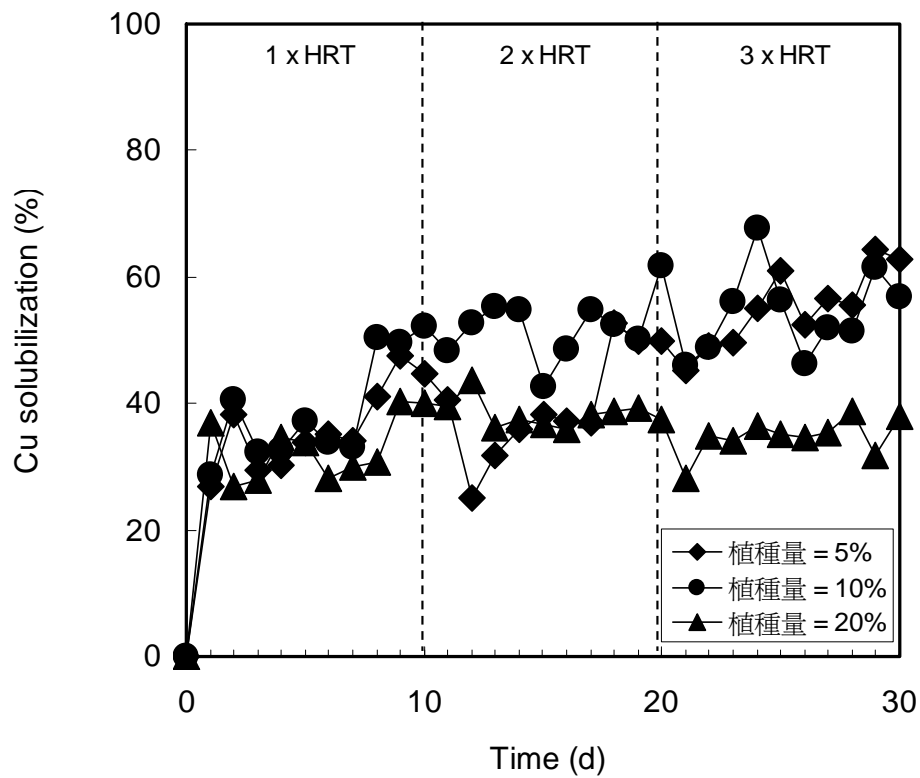


圖 5.22 植種量對連續式生物溶出程序中銅溶出效率之影響

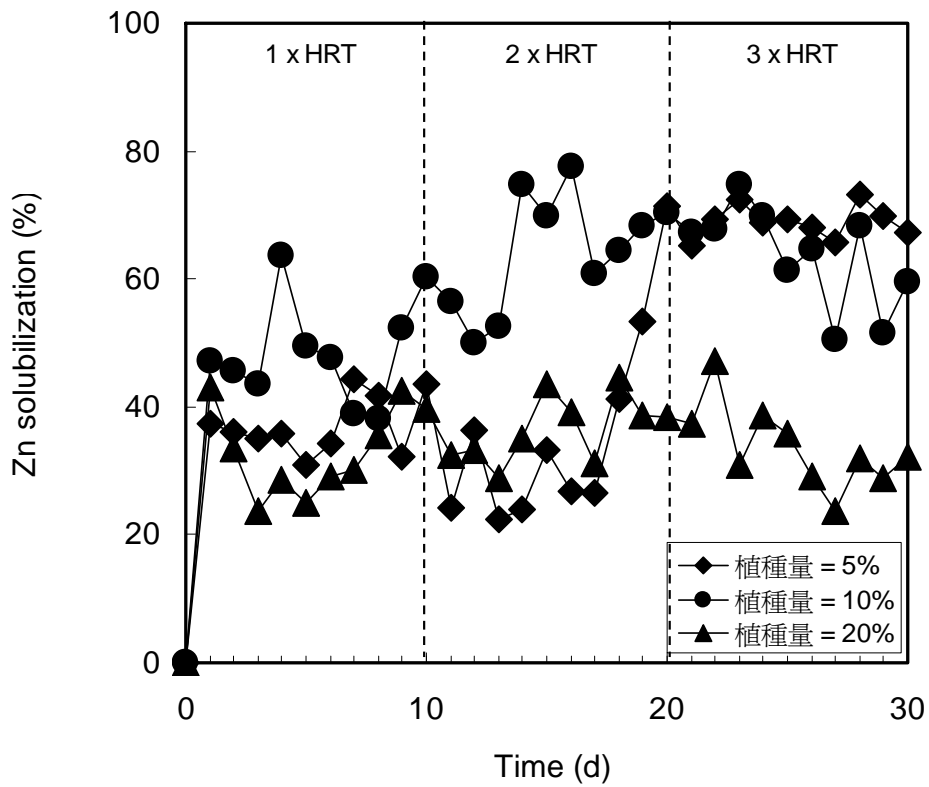


圖 5.23 植種量對連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之影響

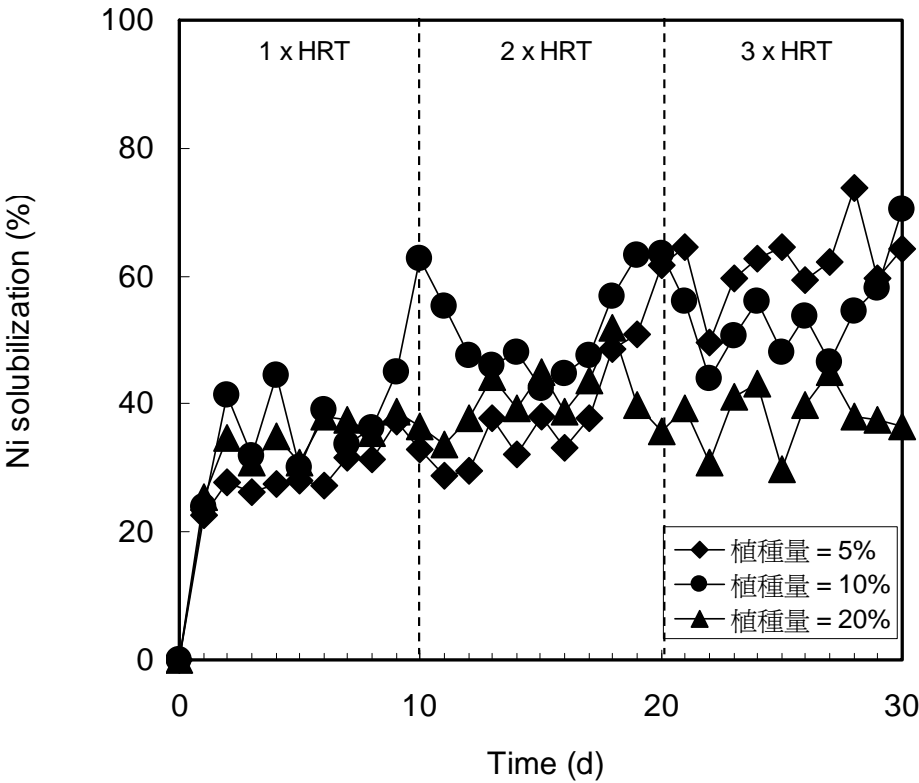


圖 5.24 植種量對連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之影響

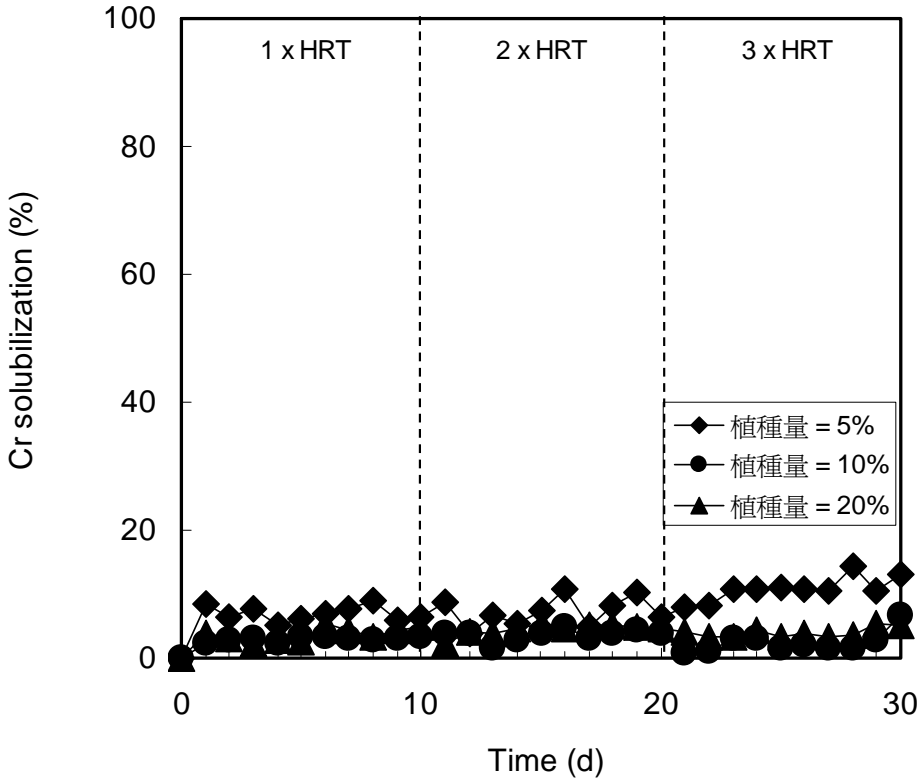


圖 5.25 植種量對連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之影響

## 5.5 零價鐵處理混合金屬廢液最佳化操作參數之探討

### 5.5.1 廢液中重金屬之去除率

圖 5.26(a) 為不同零價鐵添加量之條件下，生物溶出程序產生之混合金屬廢液中銅去除率之變化情形。當零價鐵 (zero-valent iron, ZVI) 添加量為 2 g/L 時，在反應 30 分鐘時，金屬廢液中銅即有 56% 左右之去除效率，隨著反應時間之進行其最終 (240 分鐘後) 能達到 95 % 之去除效率；而在鐵粉添加量增加到 11 及 20 g/L 時，在反應 30 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 5.26(b) 為不同初始濃度之條件下，生物溶出程序產生之混合金屬廢液中銅去除率之變化情形。由圖可以看出，當初始濃度為 2.18 mg/L 時，在反應時間 30 分鐘時就能有達到 96% 左右之去除效率；而當初始濃度升高到 6.36 mg/L 時，於反應進行 15 分鐘時即能達到 97% 之去除率，隨著反應持續進行最後也能達到 99% 之去除效果；而在初始濃度為 10.6 mg/L 時，於反應時間 15 分鐘時約達到 92% 之去除效率，而隨著時間持續之進行，在 240 分鐘後可以得到 99% 之去除效果。由以上之結果可以得知，混合金屬廢液中銅之初始濃度增加對於其去除率並無明顯之影響。

另外，由圖 5.26(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 5.26(a) 及圖 5.26(b) 之類似結果，在經過 240 分鐘之操作時間後，混合金屬廢液中銅最終之去除效率皆可達到 97% ~ 99%。

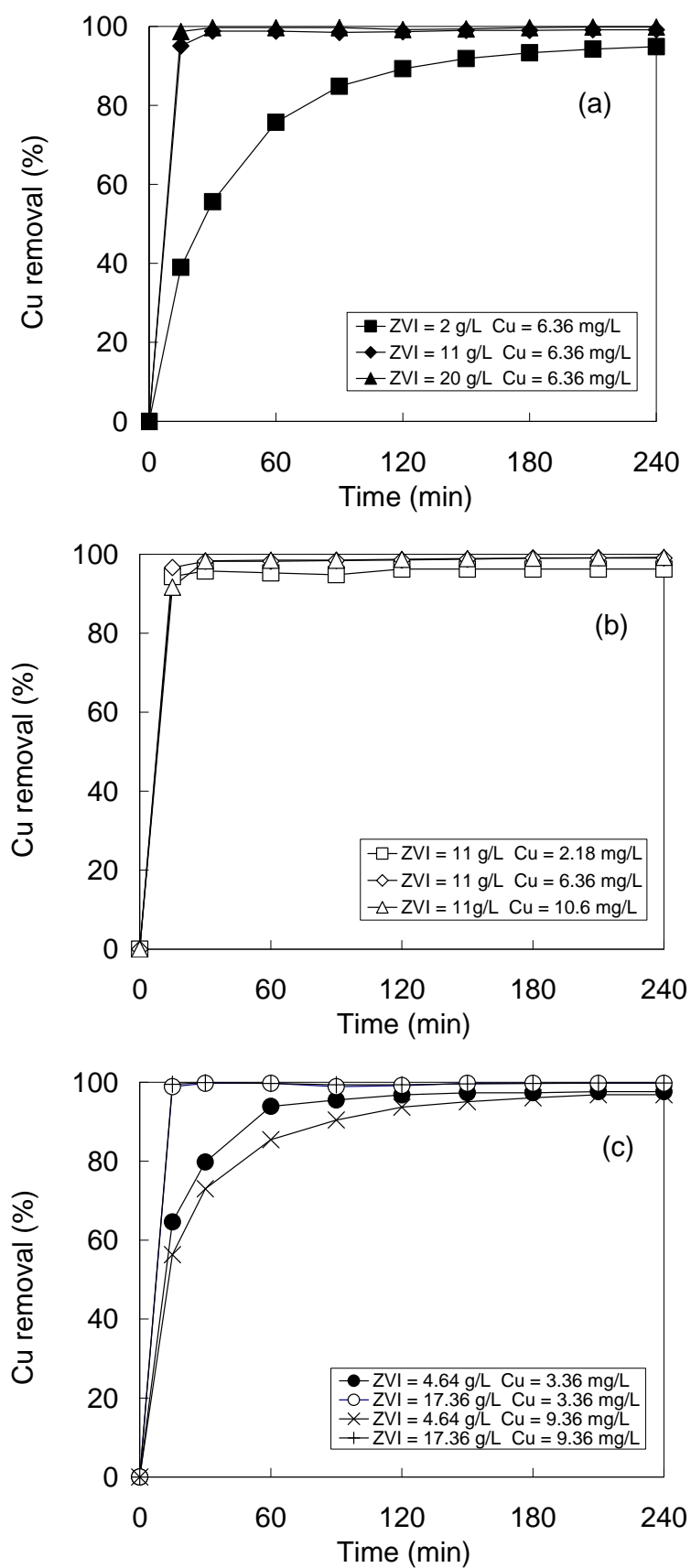


圖 5.26 零價鐵處理混合金屬廢液中銅之去除率變化

圖 5.27(a) 為不同零價鐵添加量之條件下，生物溶出程序產生之混合金屬廢液中鋅去除率之變化情形。由圖可以看出，當零價鐵添加量為 2 g/L 時其去除效果並不佳，在反應 30 分鐘後，金屬廢液中鋅只有 9 % 左右之去除效率；而且在經過 240 分鐘後其最終之去除率亦只達約 5 % 左右。而當鐵粉添加量在增加到 11 g/L 時，在反應 30 分鐘後金屬廢液中鋅之去除率約 13 %，之後其最後能達到去除率約為 20%。相類似地，當零價鐵粉添加量達 20 g/L 時，在反應時間 30 分鐘後混合金屬廢液中鋅之去除效率只有 15%，反應終止時，鋅之去除效率約為 24%。由此可知，混合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提昇之現象。由於鋅為生物溶出程序產生之混合金屬廢液中存在濃度之最高者，同時因為以零價鐵處理水中重金屬之機制中 (表 3.4)，鋅之去除機制主要以表面吸附為主，當金屬廢液中含有其他重金屬時之競爭吸附現象而使得混合金屬廢液中鋅之去除率明顯偏低。

圖 5.27(b) 為不同初始濃度之條件下，生物溶出程序產生之混合金屬廢液中鋅去除率之變化情形。由圖中可知，當初始濃度為 6.8 mg/L 時，在反應時間 30 分鐘後，即達到 22 % 左右之去除效率，隨著反應時間之進行，最後之去除效率約為 40%；而當初始濃度為 20.4 mg/L 時，於反應 30 分鐘後其去除率達到 15%，經 240 分鐘後，鋅最後之去除效率仍維持不變；而在初始濃度為 34 mg/L 時，於反應時間 30 分鐘後混合金屬廢液中鋅之去除效率約只有 3 %，而在 240 分鐘後最終亦只有 6% 之去除效率。由以上結果可以發現，混合廢液中鋅之初始濃度增加時，其去除率有明顯下降之趨勢。

另一方面，由圖 5.27(c) 之結果中可以得知，當零價鐵添加量或初始濃度固定時，混合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 5.27(a) 及圖 5.27(b) 之結果相似，而在經過 240 分鐘之反應時間後，混合廢液中鋅最終之出效率介於 18% ~ 50% 之間。

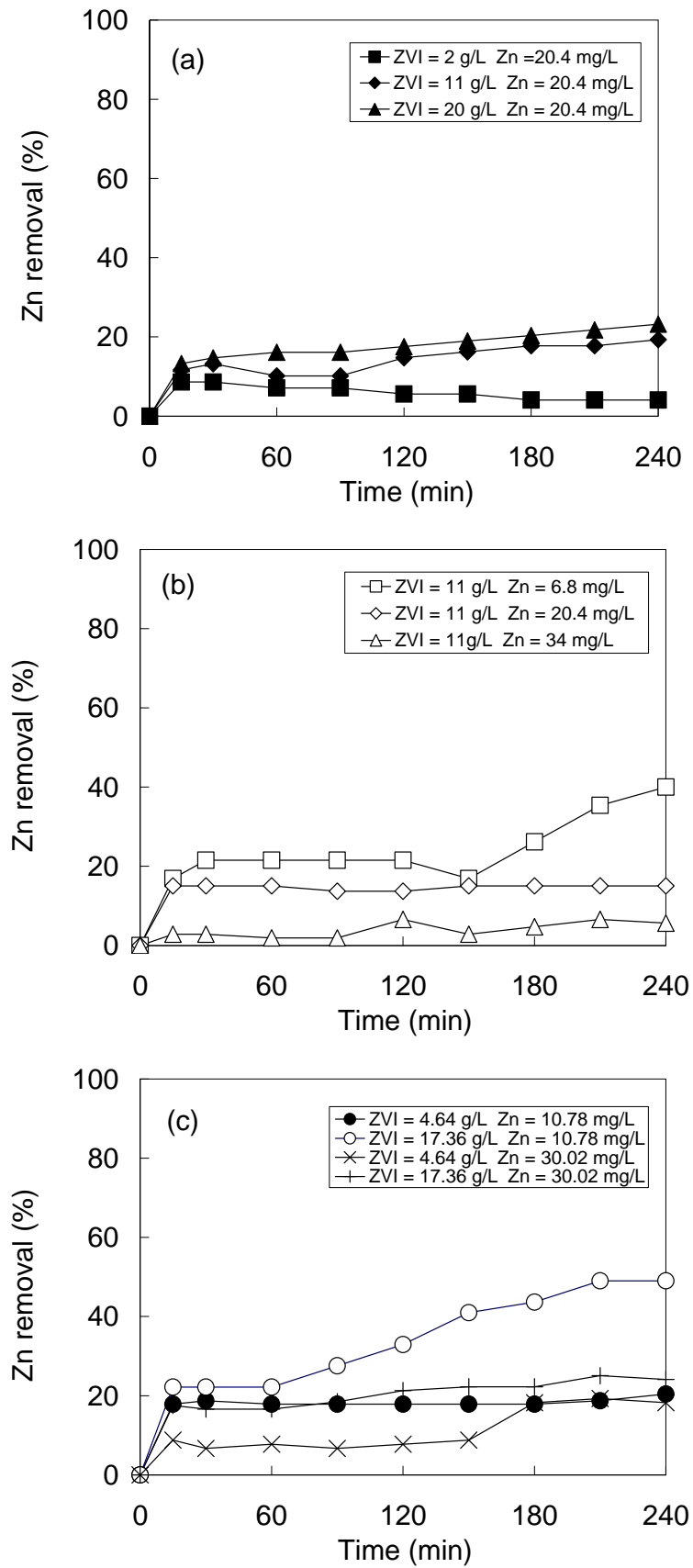


圖 5.27 零價鐵處理金屬廢液中鋅之去除率變化



圖 5.28 及圖 5.29 為不同零價鐵添加量與不同初始濃度之條件下，生物溶出程序產生之混合金屬廢液中鎳及鉻去除率之變化情形。由圖 5.28(a) 及圖 5.29(a) 可以看出，與上述其他重金屬一樣，在零價鐵添加量為 2 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，混合廢液中鎳及鉻之最後之去除效率分別為 13% 及 12%。當零價鐵粉添加量增加時，混合金屬廢液中鎳及鉻之去除率會呈現明顯增加之趨勢。當鐵粉添加量升高到 11 g/L 及 20 g/L 時，在反應時間 240 分鐘後，混合廢液中鎳之最終去除效率則分別為 24% 及 28%。而鉻之最終去除效率則皆約為 100%。同時，由圖 5.28(b) 與圖 5.29(b) 中亦可以發現，當混合廢液中鎳之初始濃度為 1.8 mg/L、5.4 mg/L 與 9 mg/L 時，經過 240 分鐘之反應時間後，混合廢液中鎳之去除效率分別為 28%、24% 及 24%；而混合廢液中鉻之初始濃度為 0.26 mg/L、0.77 mg/L 與 1.28 mg/L 時，鉻之去除效率則分別為 97%、95% 與 93%。而圖 5.28(c) 及圖 5.29(c) 中之結果亦與與其他重金屬之結果相類似。由於以零價鐵處理水中重金屬之機制中 (表 3.4)，鎳之去除機制只有以沉澱作用為主，而在以零價鐵處理水中重金屬之過程中 pH 只有介於 3~5 之間，所以使得沉澱作用並不明顯進而造成合金屬廢液中鎳之去除率明顯偏低。另一方面，由於生物溶出程序產生之混合金屬廢液中鉻之原始濃度為所有金屬中之最低者，因此其去除效率較其他金屬高。

表 5.2 為以擬一階反應動力方程式所求出零價鐵處理混合金屬廢液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，混合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 2 g/L 增加到 20 g/L 時，銅之反應速率常數從  $0.012 \text{ min}^{-1}$  增大至  $0.191 \text{ min}^{-1}$ ；鋅從  $0.003 \text{ min}^{-1}$  增大至  $0.005 \text{ min}^{-1}$ ；鎳從  $0.004 \text{ min}^{-1}$  增高至  $0.007 \text{ min}^{-1}$ ；及鉻則從  $0.002 \text{ min}^{-1}$  增高至  $0.023 \text{ min}^{-1}$ 。另一方面，當混合金屬廢液中重金屬初始濃度增高時，銅之反應速率常數自  $0.006 \text{ min}^{-1}$  減小至  $0.001 \text{ min}^{-1}$ ；鋅自  $0.008 \text{ min}^{-1}$  減小至  $0.001 \text{ min}^{-1}$ ；鎳自  $0.006 \text{ min}^{-1}$  降低至  $0.001 \text{ min}^{-1}$ ；而鉻則由  $0.017 \text{ min}^{-1}$  減小至  $0.011 \text{ min}^{-1}$ 。

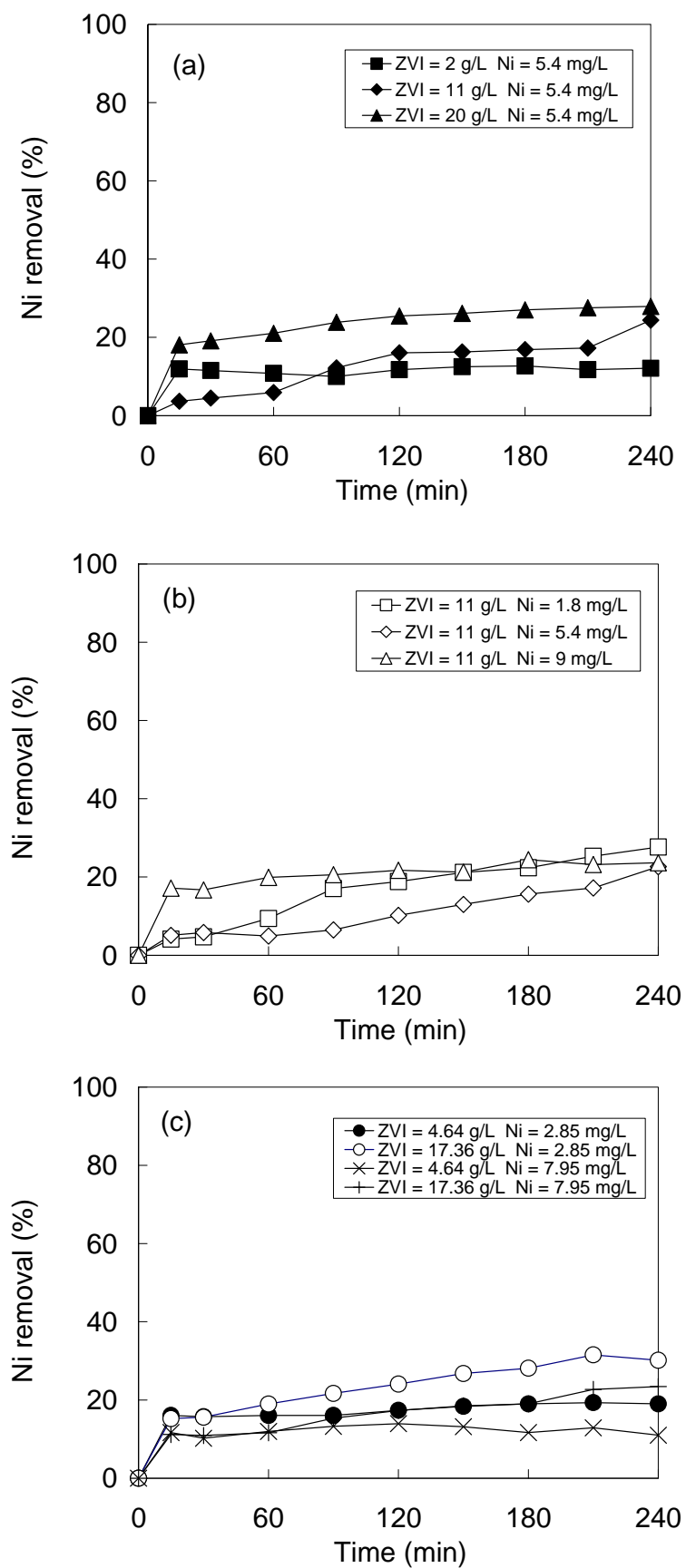


圖 5.28 零價鐵處理金屬廢液中鎳之去除率變化

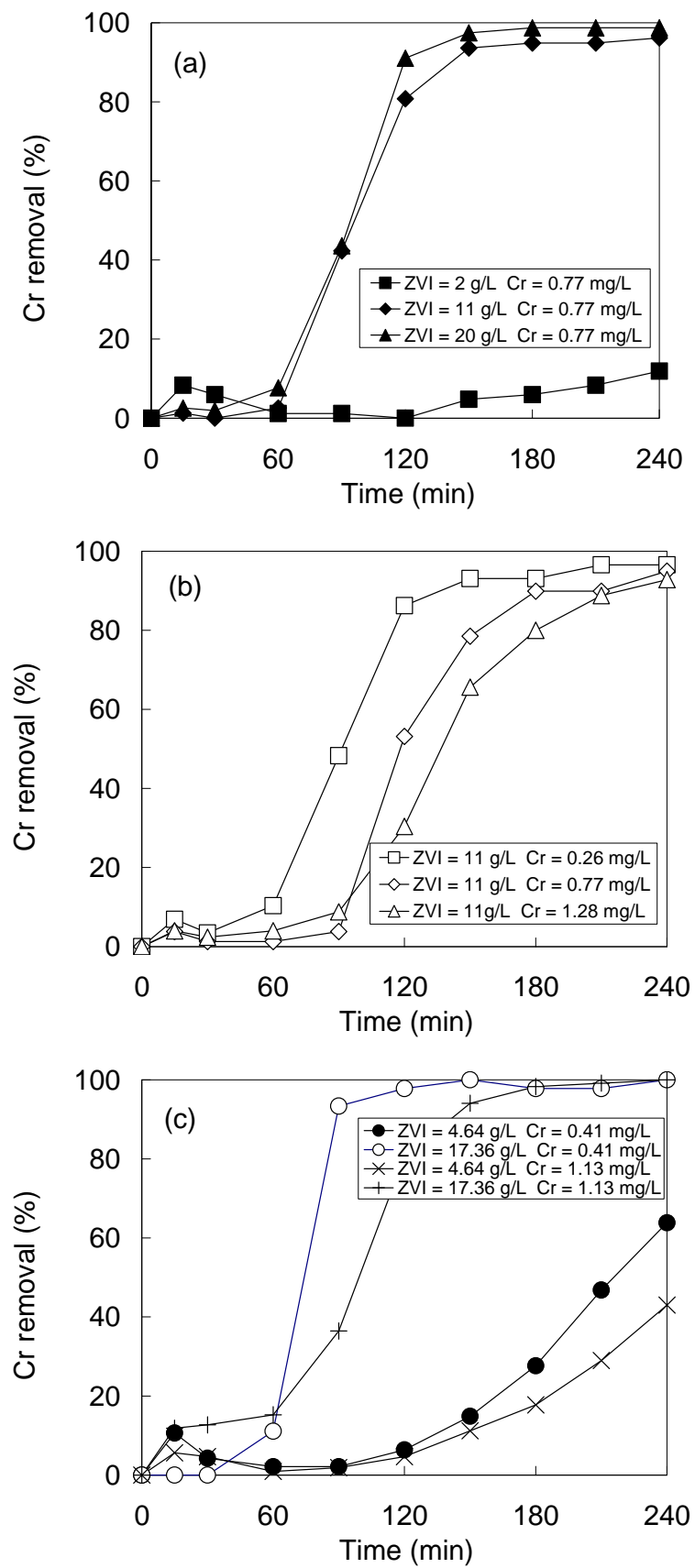


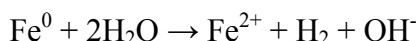
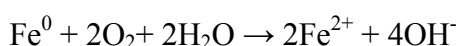
圖 5.29 零價鐵處理金屬廢液中鉻之去除率變化

表 5.2 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	初始濃度	k	R <sup>2</sup>		零價鐵添加量	初始濃度	k	R <sup>2</sup>
	(g/l)	(mg/l)	(min <sup>-1</sup> )			(g/l)	(mg/l)	(min <sup>-1</sup> )	
Cu	2	6.36	0.012	0.93	Zn	2	20.4	0.003	0.75
	11	6.36	0.147	0.96		11	20.4	0.005	0.84
	20	6.36	0.191	0.92		20	20.4	0.005	0.83
	11	2.18	0.135	0.82		11	6.8	0.008	0.91
	11	10.6	0.105	0.98		11	34	0.001	0.75
	4.64	3.36	0.028	0.90		4.64	10.78	0.003	0.79
	17.36	3.36	0.196	0.92		17.36	10.78	0.007	0.93
	4.64	9.36	0.015	0.92		4.64	30.02	0.001	0.76
	17.36	9.36	0.228	0.91		17.36	30.02	0.006	0.70
Ni	2	5.4	0.004	0.72	Cr	2	0.77	0.002	0.57
	11	5.4	0.005	0.93		11	0.77	0.016	0.94
	20	5.4	0.007	0.80		20	0.77	0.023	0.91
	11	1.8	0.006	0.91		11	0.26	0.017	0.94
	11	9	0.001	0.68		11	1.28	0.011	0.88
	4.64	2.85	0.001	0.73		4.64	0.41	0.003	0.70
	17.36	2.85	0.006	0.85		17.36	0.41	0.047	0.91
	4.64	7.95	0.001	0.64		4.64	1.13	0.002	0.72
	17.36	7.95	0.004	0.87		17.36	1.13	0.024	0.90

### 5.5.2 廢液之 pH 值變化

圖 5.30 為以零價鐵處理混合金屬廢液時之 pH 值變化。由中可看出反應過程中混合廢液之 pH 值皆有上升之情形，其主要應與零價鐵粉反應過程中除了跟重金屬反應之外，零價鐵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  $\text{OH}^-$  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 5.30(a) 中可以看出，當鐵粉添加量在 2 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。而由圖 5.30(b) 及圖 5.30(c) 中亦可以發現相同之結果，在混合廢液中含有重金屬之初始濃度較低時，因零價鐵之處理效率較佳，而其 pH 上升之趨勢也較為明顯。

### 5.5.3 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 5.31 為以零價鐵處理金屬廢液之總鐵濃度變化。從圖 5.31 (a) 中可以看出其與 pH 值上升之趨勢相同，當隨著零價鐵粉添加量增加時，混合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隨之增加。由圖 5.31(b) 及圖 5.31(c) 中也得到類似之結果，當廢液中含有重金屬之初始濃度較低時，其總鐵濃度增加之情形亦較為明顯。

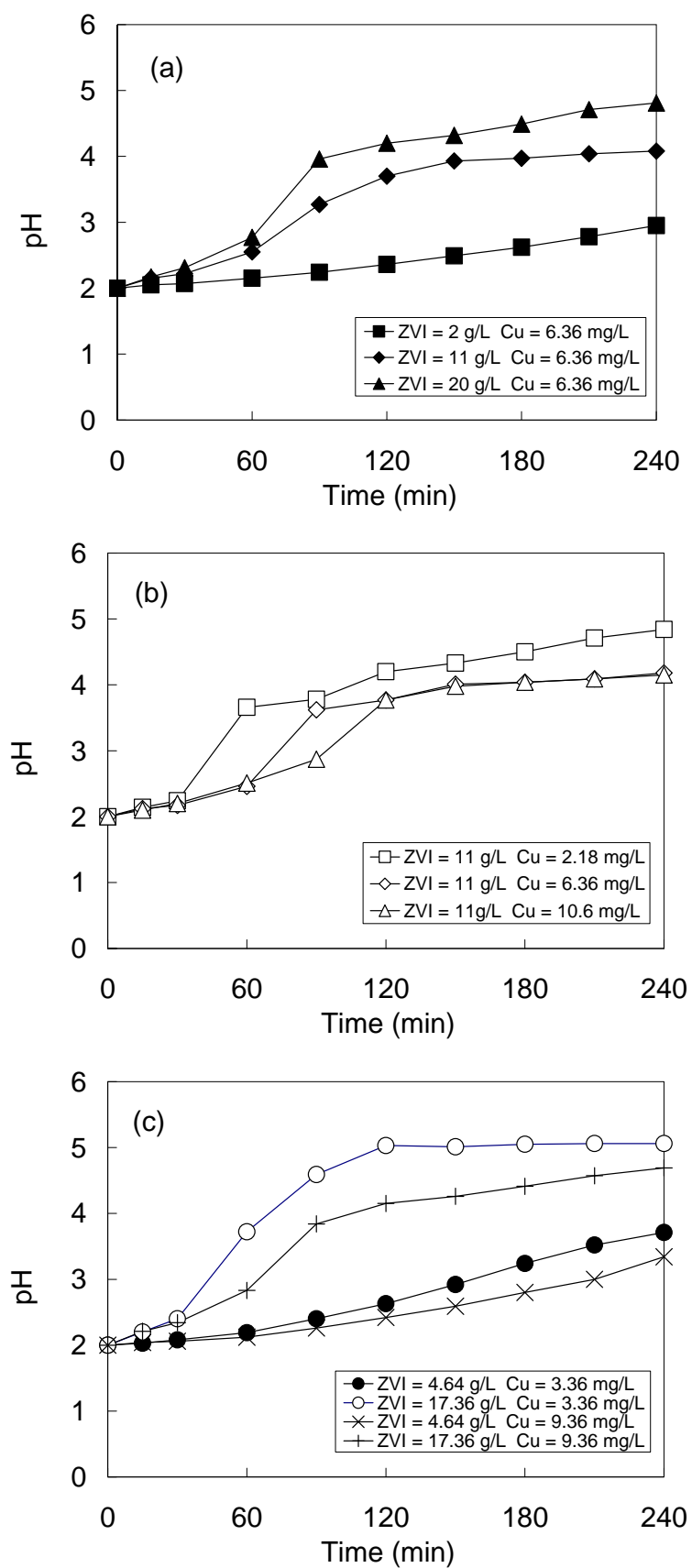


圖 5.30 零價鐵處理金屬廢液中 pH 值之變化 (以銅為例)

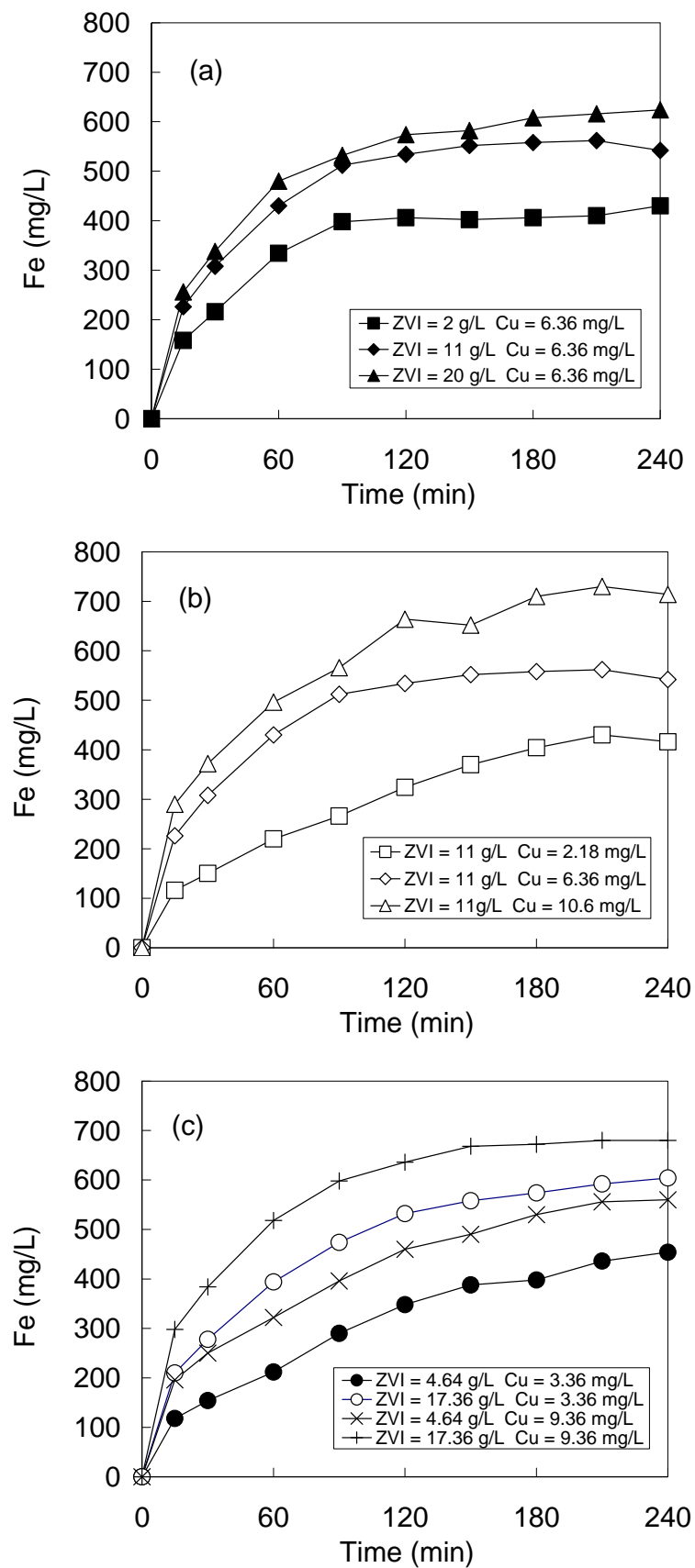


圖 5.31 零價鐵處理金屬廢液中總鐵濃度之變化 (以銅為例)

#### 5.5.4 零價鐵處理混合金屬廢液操作參數之最佳化

在零價鐵處理混合金屬廢液之實驗中，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，對零價鐵處理混合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 5.26 至圖 5.29) 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。茲將混合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 5.32 為零價鐵處理混合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混合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，由混合廢液中銅去除效率之較佳值範圍，可找出最適之操作範圍，只要將零價鐵添加量控制在 10 ~ 20 g/L 且初始濃度設定在 3 mg/L ~ 10 mg/L 之間時，銅之去除率即約可達到 98% 以上。而當零價鐵添加量設定為 14.5 g/L 且初始濃度設定為 8 mg/L 時，混合廢液中銅之去除效率即可以達最大值 100%。

圖 5.33 至圖 5.35 為零價鐵處理混合金屬廢液實驗中鋅、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 5.35)，其結果與銅之情形相類似。意即混合廢液中鉻之去除效率隨著反應系統中零價鐵添加量增加，而呈現明顯幅度之增加；而當改變初始濃度時對廢液中鉻去除率之影響程度則較不明顯。另一方面，混合廢液中鋅與鎳之去除效率受到零價鐵添加量之影響程度則與初始濃度相類似 (圖 5.33 及圖 5.34)。從圖 5.33 至圖 5.35 中尋找鋅、鎳及鉻去除效率較合適之操作範圍時可發現，將零價鐵添加量同樣控制在 10 ~ 20 g/L 而且重金屬初始濃度設定在：鋅 7 mg/L ~ 20 mg/L、鎳 2 mg/L ~ 4 mg/L 及鉻 0.3 mg/L ~ 1 mg/L 之區間時，鋅、鎳及



鉻分別可達到 20%、25% 及 90% 以上之去除效率。另外，在零價鐵添加量設定為 18 g/L 且初始濃度設定為 6 mg/L 時，廢液中鋅之去除效率即可以達最高值 60%；零價鐵添加量為 13.5 g/L 且初始濃度設定為 1.8 mg/L 時，廢液中鎳之最高去除效率為 30%；零價鐵添加量為 12 g/L 及初始濃度設定為 0.8 mg/L 時，廢液中鉻之最大去除效率為 100%。

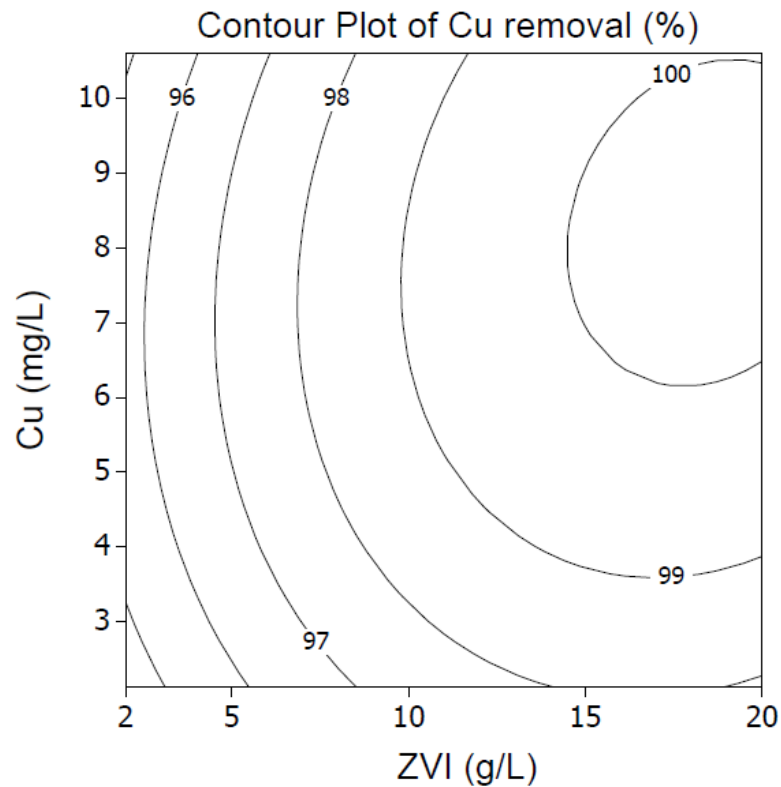


圖 5.32 零價鐵處理金屬廢液實驗中銅去除效率之等高線圖

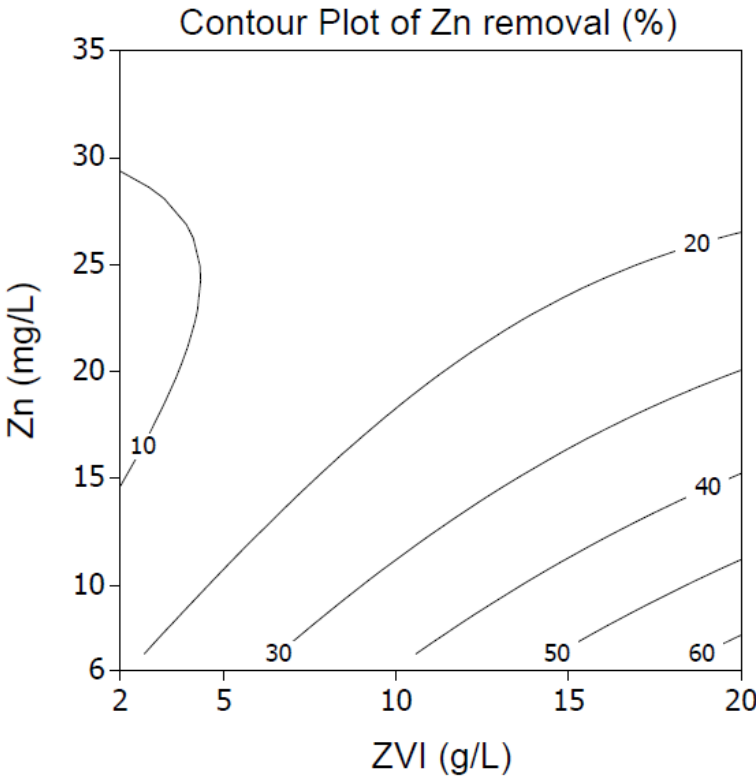


圖 5.33 零價鐵處理金屬廢液實驗中鋅去除效率之等高線圖

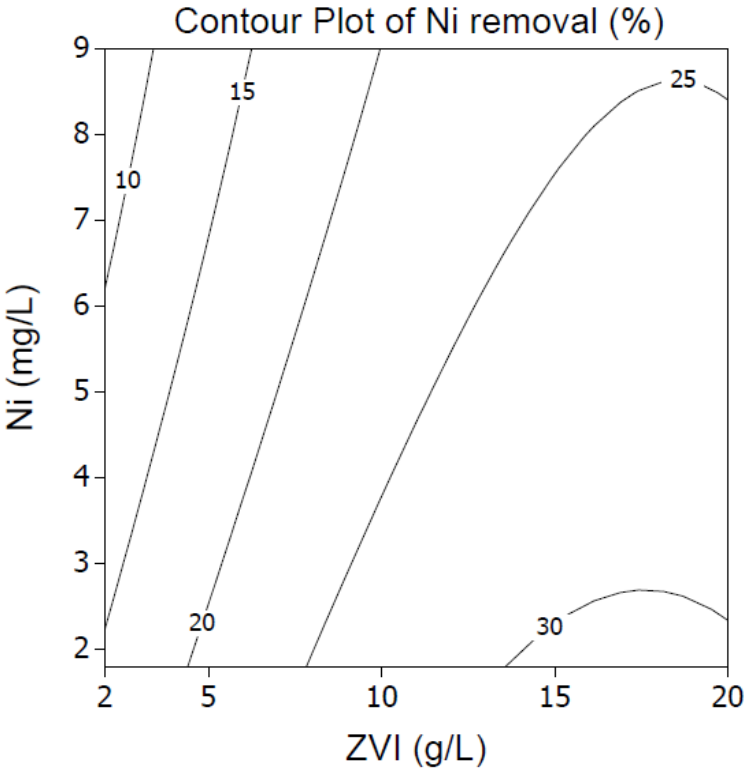


圖 5.34 零價鐵處理金屬廢液實驗中鎳去除效率之等高線圖

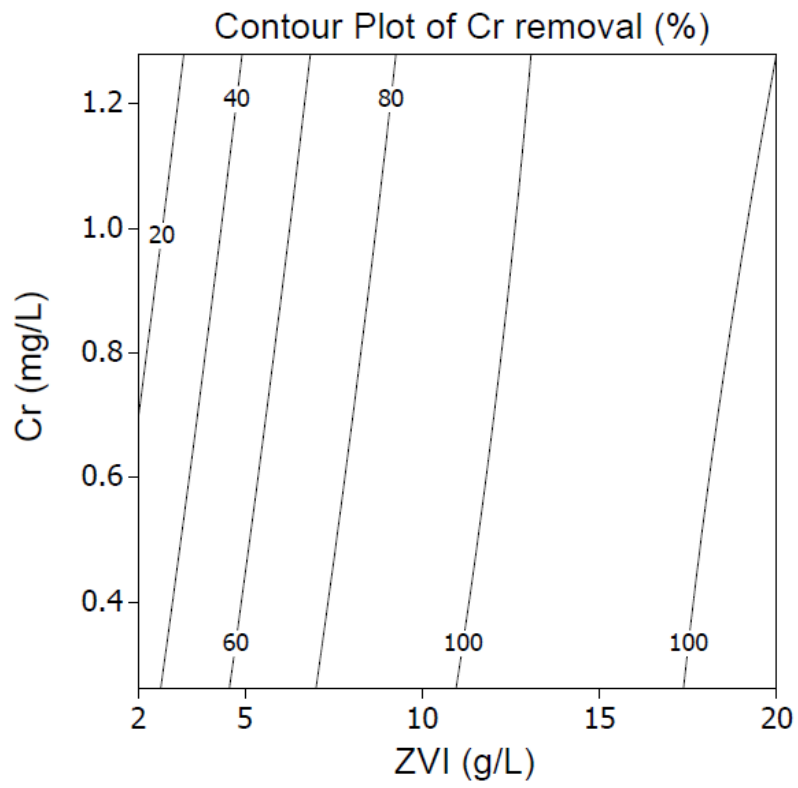


圖 5.35 零價鐵處理金屬廢液實驗中鉻去除效率之等高線圖

## 5.6 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 5.36 為生物溶出程序 (底泥固體物濃度 5%、硫片添加量 3%、植種量 10%) 中底泥重金屬鍵結型態於處理前後之變化情形。從圖中可知，在處理前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 47% 以上，其中以鋅最高 (83%)，鎳 (74%)、鉻 (53%) 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各重金屬之處理效將與其鍵結特性極為相關。然而，在經過生物溶出程序處理後，生物溶出程序中溶出率較高之重金屬，如鋅、鎳與銅，於底泥中除碳酸鹽結合態及鐵錳氧化物結合態之含量有大幅減少外，原本屬於穩定相中之有機物/硫化物結合態亦有些許地減少之趨勢。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。

另一方面，由生物溶出程序處理前底泥中鉻之鍵結型態特性分析同時可以得知，屬於殘存態之鉻約佔總鉻含量之 37%，為底泥中所有重金屬之最高者，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。整體而言，此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。

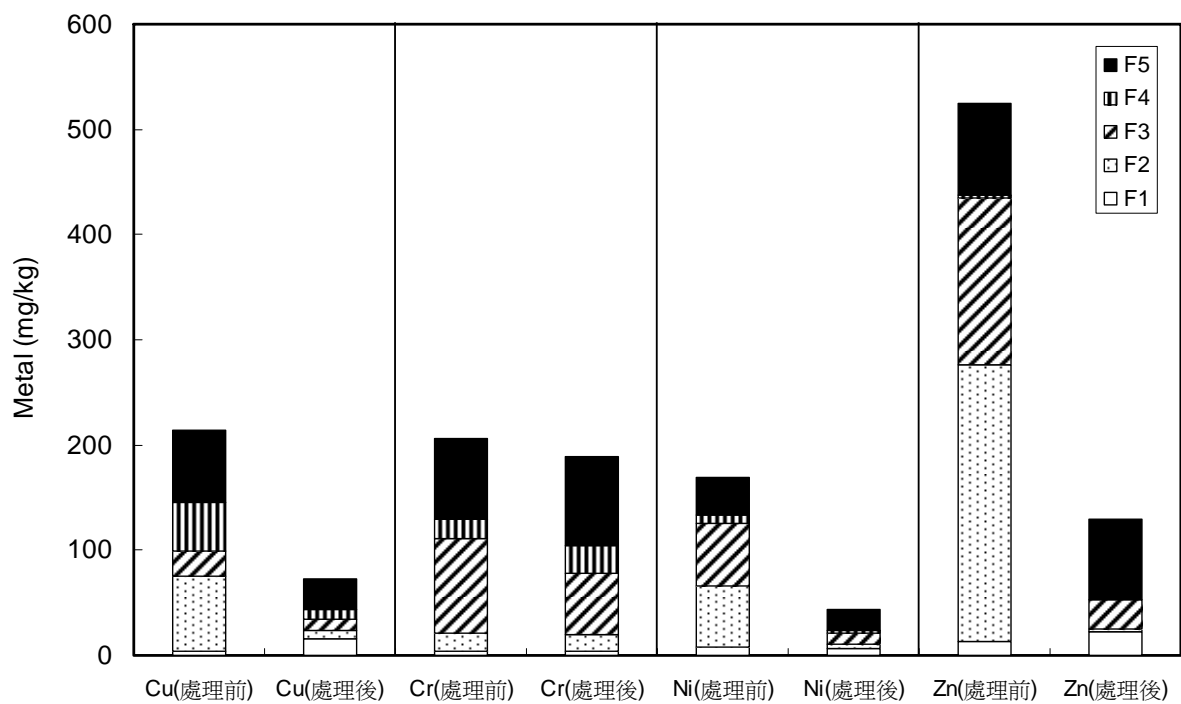


圖 5.36 生物溶出程序處理前後底泥中重金屬鍵結型態之變化 (F1:可交換態、F2:碳酸鹽結合態、F3:鐵錳氧化結合態、F4:有機物/硫化物結合態、F5:殘存態)

## 5.7 底泥重金屬生物溶出程序之綜合評析

### 1. 生物溶出技術與化學溶出技術之比較

表 5.3 為生物溶出技術與化學溶出技術中重金屬溶出效率之比較。由表中可以得知，一般而言，生物溶出技術中重金屬之溶出效率明顯皆高於化學溶出技術，其中以鋅及鎳較為明顯。由於在生物溶出技術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。又從圖 3.1 中可以瞭解除了酸化作用可以所造成底泥中重金屬溶出之外（間接機制 (2)），金屬硫化物之氧化作用（直接機制與間接機制 (1)）亦可以造成底泥中重金屬之溶出，而此亦為生物溶出技術中重金屬之溶出效率優於化學溶出技術之主要原因。另一方面，由表中也可以看出，雖然批次式操作（上年度計畫）之生物溶出程序中重金屬溶出效率略高於連續式操作（本年度計畫）之生物溶出程序，但若是比較批次式（操作時間為 16 天）與連續式（水力停留時間為 10 天）之操作反應時間後可以發現，連續式生物溶出技術通常可以具備較高之處裡容量，所以其仍然是較優於批次式生物溶出技術。

表 5.3 生物溶出技術與化學溶出技術中重金屬溶出效率之比較

	重金屬溶出效率 <sup>1</sup> (%)			
	銅	鋅	鎳	鉻
連續式生物溶出技術 <sup>2</sup> (本年度計畫)	57.0 ± 4.7	63.4 ± 6.1	65.6 ± 4.3	4.7 ± 1.8
批次式生物溶出技術 (上年度計畫)	66.4	65.6	62.1	6.2
化學溶出技術	50.4	22.8	33.6	6.7

<sup>1</sup> 操作條件底泥固體物含量同為 5%，生物溶出技術中硫添加量皆 3%、植種量 10%，化學溶出技術以硫酸為所使用之酸劑

<sup>2</sup> 為 1 x HRT、2 x HRT 及 3 x HRT 時，溶出效率之平均值 (HRT = 10 d)

## 2. 生物溶出技術之成本分析

由於本計畫中生物溶出程序之處理系統仍屬於實驗室之規模，尚不具商業運轉之經濟規模，因此有關於成本分析中設備建造與維護，以及人力成本將先不予以納入計算。本文中僅就操作成本部分進行生物溶出程序之成本分析，希望未來可以做為生物溶出程序實際應用或商業運轉時之參考運用。茲就以本計畫中重金屬溶出效率最高之試驗組（植種量 10%、水力停留時間 10 天以及操作時間 30 天）進行生物溶出程序（含重金屬廢液處理）之成本分析。其成本分析內容如下所示：

- (1) 藥劑費用 = 元素硫使用量 x 單價 + 零價鐵粉使用量 x 單價  

$$= 0.2 \text{ kg} \times \text{NT\$ } 100/\text{kg} + 0.09 \text{ kg} \times \text{NT\$ } 200/\text{kg} = \text{NT\$ } 38.0$$
- (2) 電費 = (曝氣機功率 x 使用時間 x 實際使用曝氣量/曝氣機容量 + 幫浦功率 x 使用時間) x 電費單價  

$$= (0.0065 \text{ KW} \times 30 \text{ day} \times 24 \text{ h/day} \times 6 \text{ L/min}/8 \text{ L/min} + 0.18 \text{ KW} \times 4 \text{ h}) \times \text{NT\$ } 2.5/\text{KW-h} = \text{NT\$ } 10.6$$
- (3) 底泥處理量 = 20 L (固體物含量 5% (w/v)) x 3 = 3 kg (乾重)

由以上成本分析資料可知，本計畫中所設計之生物溶出程序（含重金屬廢液處理）之操作成本約為每公斤乾重新台幣 16.2 元，但由於本計畫中底泥之處理規模較小，所以此成本分析結果尚無法能真正反映出正確之資訊。生物溶出程序已被認為比傳統重金屬處理技術較為有效率而且處理費用較低之技術 (Chen and Lin, 2000a; Pathak *et al.*, 2009)，尤其在藥劑費用方面，生物溶出程序所需之藥劑費用約為傳統重金屬處理技術藥劑費用之 1/5~1/3 (Drogué *et al.*, 2005; Pathak *et al.*, 2009)。然而因為生物溶出程序所需之處理操作時間較傳統方法來得長，因此在曝氣或攪拌設備所使用之能源費用將明顯高於傳統之處理技術。另一方面也會因此增加了反應槽體之建造及維護費用 (Pathak *et al.*, 2009)。所以若能將生物溶出程序之處理容量增加，意即有效處理高濃度之固體物（底泥），進而降低反應槽體之建造及維護成本，則將可以使得生物溶出程序之總處理費用明顯降低 (Drogué *et al.*, 2005; Gericke *et al.*, 2010)，生物溶出程序將因此更具優勢及競爭力。

## 第六章 結論與建議

### 6.1 結論

1. 在反覆進行馴養過程中，研究發現馴養溶液 pH 值下降速率明顯加快，顯示底泥中原生硫氧化菌之活性相當好且穩定。因此馴養後可以順利得到活性較佳之原生硫氧化菌植種，以供含後續生物溶出程序之用，進行底泥中重金屬之生物溶出反應。
2. 在連續式生物溶出程序之操作過程中，在經過 3 倍水力停留時間之操作 (15 天) 後，反應槽中 pH 值、硫酸鹽濃度及底泥之重金屬溶出效率即可呈現穩定狀態。
3. 水力停留時間增加時，反應槽中之處理負荷降低，硫氧化菌之活性較佳，使得底泥中有較高之重金屬溶出效率。當水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中銅、鋅及鎳之溶出效率最高可以達到 52% ~ 60%、60% ~ 70% 與 62% ~ 70%，而鉻並無明顯之溶出效率。同時，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅 > 鎳 > 銅 > 鉻。
4. 在連續式生物溶出程序中，增加植種量可能造成反應槽中微生物之活性降低，進而導致底泥中重金屬之溶出效率並無有效提昇之情形。
5. 零價鐵能快速與生物溶出程序之混合廢液中的重金屬進行反應，於短時間內即可達到不錯之去除效果，對於生物溶出程序產生之混合金屬廢液能提供另一個處理技術。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬混合廢液實驗中，零價鐵添加量之最佳操作值應設定為 10 ~ 20 g/L，而重金屬初始濃度分別設定於銅 3 mg/L ~ 10 mg/L；鋅 7 mg/L ~ 20 mg/L；鎳 2 mg/L ~ 4 mg/L 及鉻 0.3 mg/L ~ 1 mg/L 之間時，混合廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 98%、20%、25% 及 90% 以上之去除效率。



## 6.2 建議

1. 本計畫對於「連續式生物溶出程序反應系統」之系統改善及效能提昇等相關重點工作，經實際執行後，已有可行之研究成果，可供未來相關研究計畫及實際底泥污染工作之參考依據，未來可以藉由模場研究之計畫的推動與進行，以更完整地瞭解連續式生物溶出之完整處理系統於受重金屬污染底泥整治時實際推廣之可行性與成效。
2. 後續可以持續探討「連續式生物溶出程序其他主要參數之影響」，並且必需對於連續式生物溶出程序效率與反應槽中菌相及菌量關係之進行相互比較分析，進而增進連續氣提式生物溶出處術於受重金屬污染底泥整治時之實際成效。
3. 可針對以零價鐵處理生物溶出程序中所生成之混合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混合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 cotaminated 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.
- Detzner, H. D., Schramm, W., Doring, U. and Bode, W. (1998) New technology of

- mechanical treatment of dredged material from Hamburg Harbour. *Water Sci. Technol.* 37, 337-343.
- Donati, E., Curutchet, G., Pogliani, C. and Tedesco, P. (1996) Bioleaching of covellite using by pure and mixed cultures of *Thiobacillus thiooxidans* and *Thiobacillus ferrooxidans*. *Proc. Biochem.* 31, 129-134.
- 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.
- Drogui, P., Mercier, G. and Blais, J. F. (2005) Bioproduction of ferric sulfate used during heavy metals removal from sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 34, 816-824.
- 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.
- Gholami, R. M., Borghei, S. M. and Mousavi, S. M. (2011) Bacterial leaching of a spent Mo-Co-Ni refinery catalyst using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy*, 106, 26-31.
- 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.
- Herbert, C. E. and Keenleyside, K. A. (1995) To normalize or not to normalize? Fat is the question. *Environ. Tox. Chem.* 14, 801-807.
- 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 CCl<sub>4</sub> 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 Fe<sup>2+</sup>. *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.
- Lin, J. G., Chen, S. Y. and Su, C. R. (2003) Assessment of sediment toxicity by metal speciation in different particle-size fractions of river sediment. *Water Sci. Technol.* 47, 233-241.
- 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, Xin., 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.
- 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.
- 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.
- Pathak, A., Dastidar, M. G. and Sreekishnan, T. R. (2009) Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2343-2353.
- Peters, R.W. and Shem, L. (1992) Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soil. *Environ. Prog.* 11, 234-252.
- 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.
- Rangsivek, 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 Fe<sup>0</sup>/CO<sub>2</sub> 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 form 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 biomining 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.
- Xin, B., Jiang, W., Li, X., Zhang, K., Liu, C., Wang, R. and Wang, Y. (2012) Analysis of reasons for decline of bioleaching efficiency of spent Zn–Mn batteries at high pulp densities and exploration measure for improving performance. *Bioresour. Technol.* 112, 186-192.
- Zeng, G., Deng, X., Luo, S., Luo, X. and Zou, J. (2012) A copper-catalyzed bioleaching



- process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. *J. Hazard. Mater.* 199, 164-169.
- 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。