

# 行政院環境保護署

## 「99 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

以現場型固體床式生物溶出技術處理受重金屬污染底

泥之研究

期末報告

**EPA-99-GA103-03-A236-13**

主辦單位： 行政院環境保護署

受託單位：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

計畫執行期間：99/12/29 ~ 100/12/28

中華民國 100 年 12 月

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：以現場型固體床式生物溶出技術處理受重金屬污染底泥之研究

二、英文計畫名稱：On-site remediation of metal-contaminated sediments using solid-bed bioleaching technology

三、計畫編號：EPA-99-GA103-03-A236-13

四、執行單位：國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系

五、計畫主持人：陳勝一

六、執行開始時間：99.12.29

七、執行結束時間：100.12.28

八、報告完成日期：100.12.19

九、報告總頁數：本文 84 頁 (內含附件：8 頁)

十、使用語文：中文、英文

十一、報告電子檔名稱：EPA-99-GA103-03-A236-13--期末報告定稿

十二、報告電子檔格式：Microsoft Word 2003

十三、中文摘要關鍵詞：底泥、重金屬、生物溶出、硫氧化菌、固體床。

十四、英文摘要關鍵詞：Sediment; Heavy Metal; Bioleaching; Sulfur-oxidizing bacteria; Solid-bed

十五、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，發展出一套應用於現場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。經由研究發現，藉由反覆進行馴養作業，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。在營養鹽配方之影響方面，採用氯鹽為主之營養鹽時，硫氧化菌具有較高之活性，系統中 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率因而加快，使得底泥中重金屬溶出具有較高之速率及效率。而在淋洗流量之影響方面，採用高淋洗流量之操作時，硫氧化菌之生物活性亦可有效提昇，造成底泥中重金屬之溶出速率與效率明顯升高。經過生物溶出程序之處理後，底泥中除殘存態的銅及鉛有增加之情形外，各重金屬之可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態與有機物/硫化物結合態等皆能有效地溶出，由此可知，生物溶出程序除能有效地去除底泥中重金屬外，亦可減少殘留於底泥中重金屬之移動性及為害性。固體床式生物溶出程序中，在固液比(即底泥量/淋洗液)為 1 kg/L，硫添加量為 2%，及採用氯鹽淋洗液配方時，經過 40 天之操作後，底泥中鋅、鎳、銅及鉛之最高溶出效率分別為 50%、60%、22% 與 5%。由本計畫之結果可知，固體床式生物溶出程序適用於重金屬污染底泥之現場整治，可同時處理較多量之污染底泥，惟其所需操作時間較長 (超過 30 天)。同時，對於微細顆含量較高 (具黏土性質)之底泥可能較不適合以固體床式生物溶出程序進行處理。

#### 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 soils, sediments or solid waste. The purpose of this study was to develop a microbial process of sulfur cycle for the bioremediation of metal-contaminated sediments. In this project, a bioleaching process for on-site remediation of metal-contaminated sediments was studied.

The results showed that the rates of pH reduction, ORP increase, sulfate production and metal solubilization obtained in the solid-bed bioleaching experiment with chloride salts (medium C) were higher than those with sulfate salts (medium S). Based on the results obtained from this study, it was found that the medium C was more suitable for sulfur-oxidizing bacteria in the solid-bed bioleaching process. On the other hand, the rate and efficiency of metal solubilization were enhanced by increasing the flowrate of process water sprinkling into the solid-bed bioreactor. After 40 days of reaction time, the highest efficiencies of heavy metals leached from sediments in this solid-bed bioleaching process were 50%, 60%, 22% and 5% for Zn, Ni, Cu and Pb respectively. Meanwhile, the treated sediment was stable and the residual heavy metals were no longer harmful to the environment after the bioleaching process. Meanwhile, it was found that the solid-bed bioleaching process is not suitable for the treatment of clay-like contaminated sediment.

## 行政院環境保護署計畫成果報告摘要（詳細版）

**計畫名稱：**以現場型固體床式生物溶出技術處理受重金屬污染底泥之研究

**計畫編號：**EPA-99-GA103-03-A236-13

**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：**99 年 12 月 29 日起 100 年 12 月 28 日止

**計畫經費：**980 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現場型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。

首先以利用硫氧化作用之現場型固體床式生物溶出程序將底泥中重金屬溶出至液相中，經固液分離後，再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，處理後底泥即可進行資源化、再利用或最終處置。本計畫主要目標著重於改進重金屬生物溶出之反應槽型式，建立現場型之固體床式生物溶出技術，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固體床式生物溶出現場處理程序之影響，以決定重要操作參數，以做為未來相關研究工作及重金屬污染底泥整治時之參考依據。

## 研究結果

1. 馴養實驗之結果顯示，藉由反覆進行馴養作業，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. 在固體床式生物溶出程序之操作過程中，淋洗液之 pH 值即呈現明顯下降之趨勢，經由 40 天之反應時間後，在以硫酸鹽為營養鹽配方主要成份 (S 配方) 之實驗中，淋洗液 pH 值可從 7.3 下降至約為 3.5；ORP 值則可自 160 mV 升高至 310 mV；硫酸鹽濃度由 440 mg/L 增加到 2190 mg/L。在氯鹽 (C 配方) 方面，經由 40 天之操作後，淋洗液之 pH 自 8.6 降低到 3.2；ORP 值由 170 mV 增加至 340 mV；硫酸鹽濃度則從 150 mg/L 升高為 2300 mg/L。
3. 在營養鹽配方之影響方面，採用氯鹽為主之營養鹽時，硫氧化菌具有較高之活性，系統中 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率因而加快，使得底泥中重金屬溶出具有較高之速率及效率。
4. 在固體床式生物溶出程序若採用低淋洗流量 (30 L/day) 之操作時，經由 40 天之反應時間後，淋洗液之 pH 值只自 7.7 降低至 6.0；ORP 值則自 54 mV 增加為 290 mV；硫酸鹽濃度可從 540 mg/L 升高為 1110 mg/L。由此可知，固體床式生物溶出程序在低量淋洗之條件下，在固體床反應槽內之硫氧化菌生物活性太低，無法有效進行氧化反應以達到酸化狀態。
5. 在淋洗流量之影響方面，採用高淋洗流量 (225 L/day) 之操作時，硫氧化菌之生物活性將可有效提昇，反應系統中之 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率則因此增快，造成底泥中重金屬之溶出速率與效率明顯升高。
6. 經過生物溶出程序之處理後，底泥中除殘存態的銅及鉛有增加之情形外，各重金屬之可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態與有機物/硫化物結合態等皆能有效地溶出，由此可知，生物溶出程序除能有效地去除底泥中重金屬外，亦可減少殘留於底泥中重金屬之移動性及為害性。

7. 固體床式生物溶出程序中，在固液比（即底泥量/淋洗液）為 1 kg/L，硫添加量為 2%，及採用氬鹽淋洗液配方時，底泥中鋅、鎳、銅及鉛之最高溶出效率分別為 50%、60%、22% 與 5%。然而對於微細顆含量較高（具黏土性質）之底泥可能較不適合以固體床式生物溶出程序進行處理，其底泥中重金屬之溶出效率皆低於 10%。
8. 由本計畫之結果可知，固體床式生物溶出程序適用於重金屬污染底泥之現場整治，可同時處理較多量之污染底泥，惟其所需操作時間較長（超過 30 天）。而懸浮式生物溶出程序雖可以較快（約 10-14 天）且較易去除底泥中之重金屬（>70%），但其可處理之污染底泥量較低，若欲採用於重金屬污染底泥之現場整治則需加大反應系統之處理容量。

## 結論與建議事項

1. 本計畫對於「硫氧化菌馴養方法」與「固體床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，惟仍需要後續更詳細及深入之計畫的推動與進行，以進一步且更完整地瞭解固體床式生物溶出處術於受重金屬污染底泥整治時之實際成效。
2. 未來可以針對不同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。



## 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，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 (mobilization)，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 (Owens *et al.*, 2005)，尤其是大河川下游與沿海地區，此等問題中外皆是。自民國 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。

一般而言，相較於水體污染之流動性，過度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及湖泊環境永續利用，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前題，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 (Kim *et al.*, 2005)。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。然而，所謂之生物技術 (biotechnology) 係利用微生物或微生物程序，轉換或分解介質中之污染物，以達去污染或資源化之目標。通常，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。

## 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 (acid mine drainage)、硫礦堆附近土壤之酸化、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、有機物或氮於自然或人爲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，通常皆伴隨重金屬釋出之反應。過去在採礦工業中，已採用多年之生物濕式冶金法 (biohydrometallurgy) 主要是利用自營性硫氧化菌之氧化及產酸能力，將礦石或礦物中之金屬萃取出來，以回收金屬 (Acar *et al.*, 2005)，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; Tyagi *et al.*, 1998)，但仍然處於實驗研究之階段。而在硫之生物循環中，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爲生態系統中之轉變與移動。因此，上述所謂之生物溶出法中，硫氧化菌 (thiobacilli) 皆扮演著極為重要之角色，其可說是硫生物循環 (硫氧化) 作用之應用技術。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現場型 (on-site) 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，建立現場型 (on-site) 之底泥重金屬生物溶出技術，增進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。本研究主要在不同之操作條件下進行現場型固體床式生物溶出實驗，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，同時亦從生物化學及反應動力學上，對微生物於底泥中重金屬溶出進行學理上之探討，以對於現場型生物溶出技術有進一步之瞭解，並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。

研究目標著重於改進重金屬生物溶出之反應槽型式，建立現場型之固體床式生物溶出技術，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固體床式生物溶出現場處理程序之影響，以決定重要操作參數，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. 現場型固體床式生物溶出程序之設計與操作。
3. 主要操作參數之探討。

### 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 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來的金屬鍵結型態。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金屬的還原態 (reducible phase)，係指金屬離子受鐵錳的氧化物吸附或產生共沈澱，及不溶性的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，鐵元素以  $\text{Fe}^{3+}$  為最穩定的型態，最易形成三價之氫氧化鐵，並吸附重金屬。而  $\text{MnO}_2$  也容易形成，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。

### 3.2 重金屬生物溶出機制

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)。

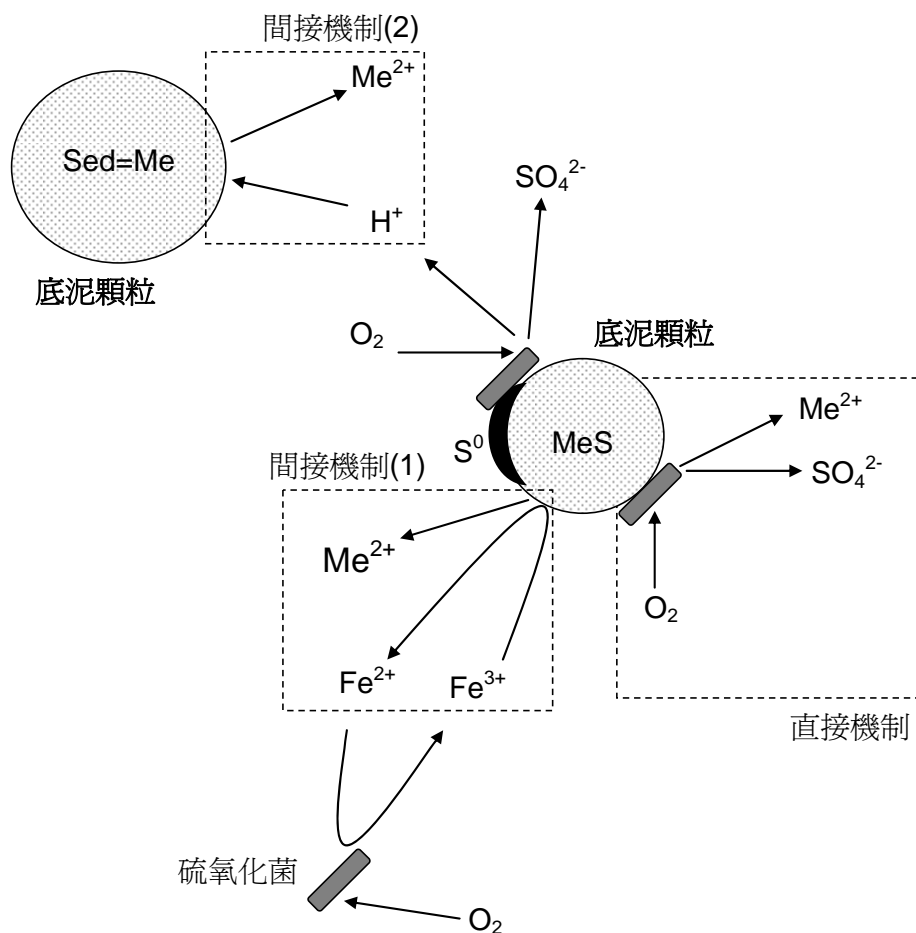


圖 3.1 生物溶出法中重金屬溶出反應機制

### 1. 直接機制

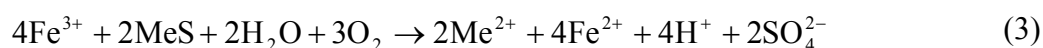
所謂之直接機制為硫氧化菌吸附於金屬硫化物表面，利用酵素作用將底泥中不溶性之金屬硫化物直接氧化成可溶性之金屬硫酸鹽，促使金屬自固相轉移至液相，如圖 3.1 及 反應式 (1) 所示。



### 2. 間接機制

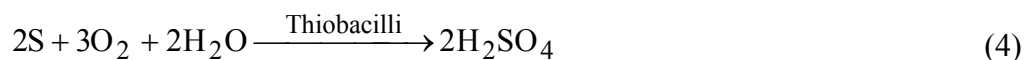
間接機制一般可分為 2 種形式，第 1 種為鐵離子所進行之間接機制。首先

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反應式 (2) 與反應式 (3) 表示，其中反應式 (3) 純粹是化學反應。



上述反應式 (2) 與反應式 (3) 在 *At. ferrooxidans* 存在時，將成爲一個循環反應。一般而言，(2) 式之生物氧化反應之速率爲非生物氧化反應速率之  $10^5$  至  $10^6$  倍，由此可知硫鐵氧化菌所扮演角色之重要性，同時由反應式 (2) 與反應式 (3) 之循環反應將可引起更多之金屬溶出。

另外一種間接機制爲元素硫被硫氧化菌氧化產生硫酸所引起的，因爲生成硫酸而使得 pH 值下降，氫離子與固體顆粒中金屬進行置換反應，如此便可將重金屬從固體顆粒中溶出，如圖 3.1 之間接機制 (2) 與反應式 (4) 所示。然而，在以單一之 *At. ferrooxidans* 或是混合 *At. ferrooxidans* 與 *At. thiooxidans* 做爲生物溶出技術中之植菌時，造成重金屬溶出之作用爲反應式 (1) 至反應式 (4)；若利用 *At. thiooxidans* 或 *Thiobacillus thioparus* 爲單一或混合植種時，則造成重金屬溶出之作用僅爲反應式 (1) 及反應式 (4)。



### 3.3 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細菌有許多不同之處，其中最主要之特色爲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。

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)。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)。

### 3.4 重金屬生物溶出法之主要影響因子

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 (如圖 3.2 所示)，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)。

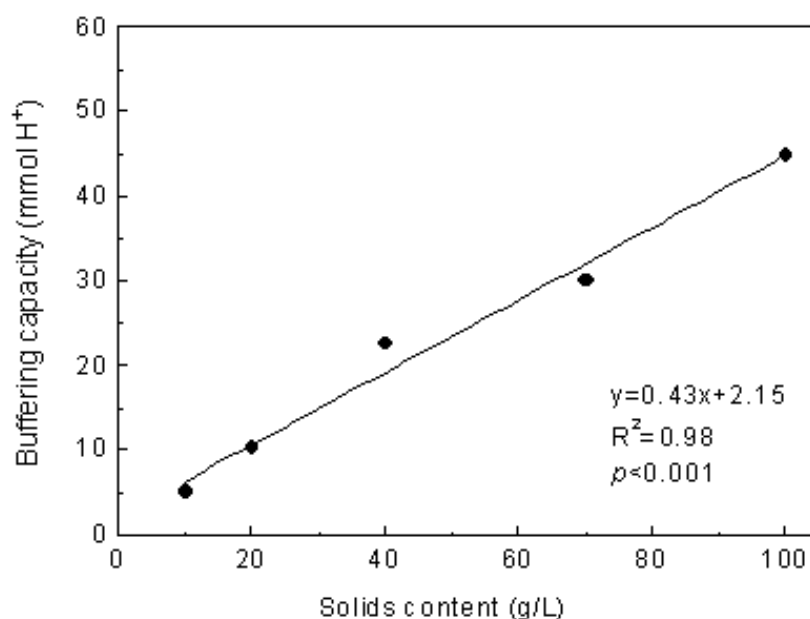


圖 3.2 生物溶出技術中固體物濃度與緩衝能力之關係 (Chen and Lin, 2000)

## 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。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)，如圖 3.3 所示。

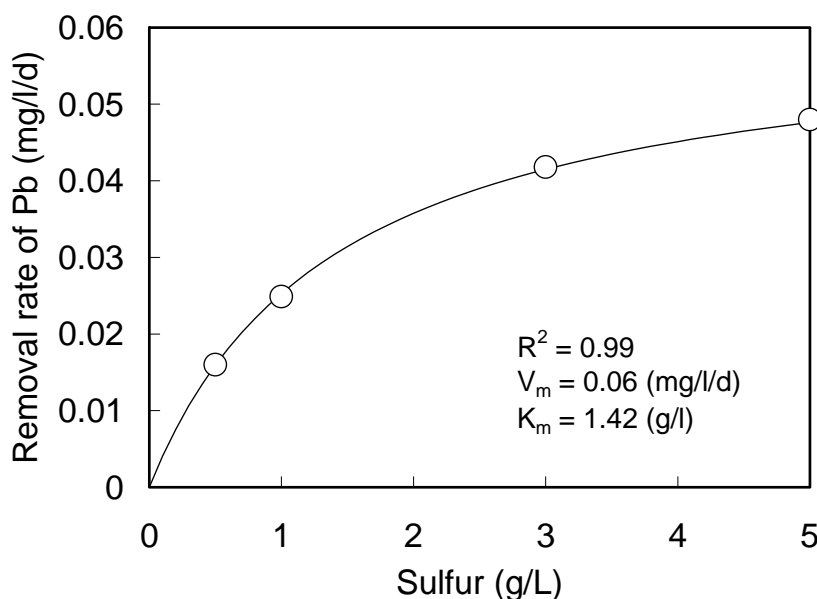


圖 3.3 生物溶出技術中基質添加量與重金屬溶出速率之關係 (Chen and Lin, 2004a)

### 3. 反應菌種之特性

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. 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)。

#### 5. 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。

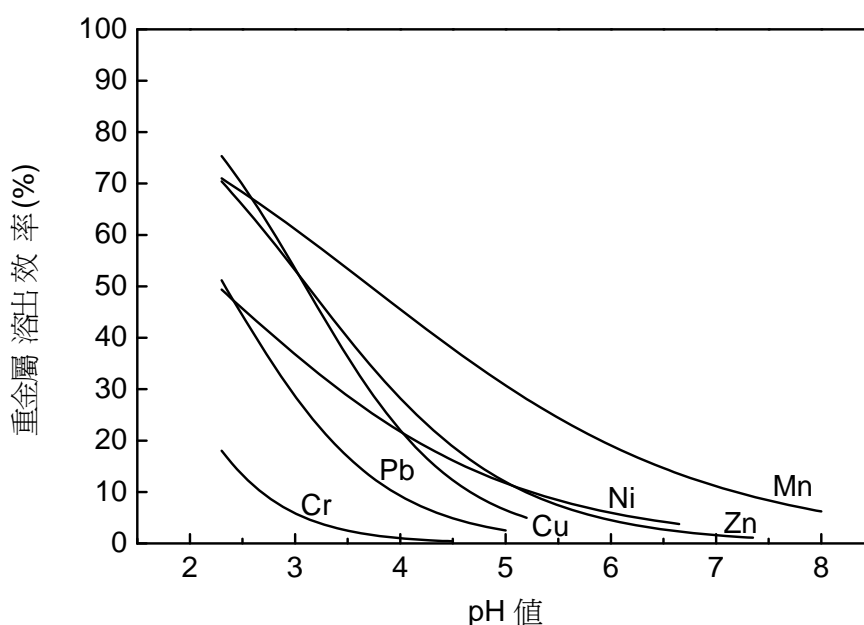


圖 3.4 生物溶出技術中 pH 值與重金屬溶出效率之關係 (Chen and Lin, 2001a)

### 3.5 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	鈎 (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	
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>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>	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)

## 第四章 工作內容與執行成果

### 4.1 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，因此決定將以二仁溪及典寶溪底泥為研究對象。其中，由於典寶溪底泥樣品中重金屬含量較低，所以本研究中以自行人工添加之方式使樣品中重金屬含量超過管制標準。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 4.1 及表 4.2 所示。

表 4.1 二仁溪底泥之基本特性

項目	分析值
pH	$6.9 \pm 0.1$
含水率(%)	$14.8 \pm 1.0$
有機質(%)	$3.2 \pm 0.4$
砂粒 (%)	34
粉粒 (%)	8
黏粒 (%)	58
鋅 (mg/kg)	$453 \pm 78$
鉻 (mg/kg)	$287 \pm 36$
銅 (mg/kg)	$178 \pm 27$
鎳 (mg/kg)	$126 \pm 17$
鉛 (mg/kg)	$92 \pm 6$
鎘 (mg/kg)	$24 \pm 4$

<sup>a</sup> 平均值±標準差 (n = 8)

如表 4.1 所示，二仁溪底泥 pH 值屬於中性，且含水率為 15%，有機質偏低；在重金屬含量方面，鋅、鉻、銅、鎳、鉛及鎘之含量分別為 453 (mg/kg)、287

(mg/kg)、178 (mg/kg)、126 (mg/kg)、92 (mg/kg)及 24 (mg/kg)，若與土壤重金屬含量規定管制標準 (表 4.3) 比較後可看出，其中超過法規標準者為鉻及鎘，而銅則接近於法規管制標準。另外，典寶溪底泥之 pH 值屬於屬略弱酸性，且有機質 4%；重金屬之含量方面分別為中銅 220 (mg/kg)、鋅 680 (mg/kg)、鉛 460 (mg/kg) 及鎳 240 (mg/kg)。

表 4.2 典寶溪底泥之基本特性

項目	分析值
pH	6.5 ± 0.5
含水率(%)	16.3 ± 0.1
有機質(%)	4.4 ± 0.1
砂粒 (%)	46
粉粒 (%)	10
黏粒 (%)	44
銅 (mg/kg)	210 ± 11
鋅 (mg/kg)	625 ± 98
鉛 (mg/kg)	454 ± 15
鎳 (mg/kg)	232 ± 9

<sup>a</sup> 平均值±標準差 (n = 8)

表 4.3 台灣地區土壤重金屬含量管制標準

項目	管制標準 (mg/kg)
鎘	20
鉻	250
銅	200
鎳	200
鉛	500
鋅	600

## 4.2 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 4.1 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 4.1 可得知，在第二次馴養之後期 pH 值在第 2 天時皆已下降至 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 4 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。

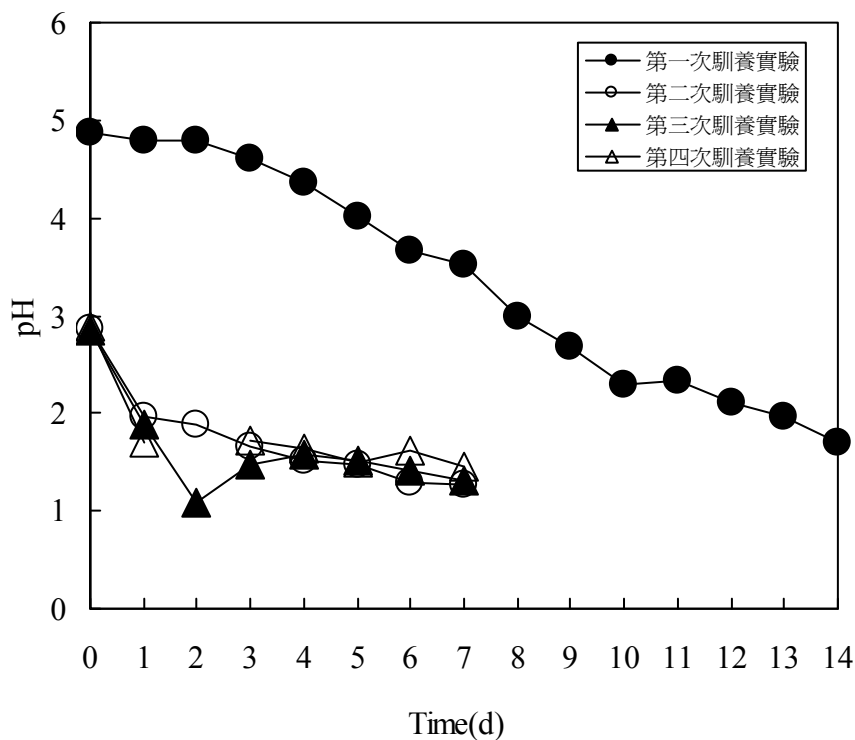


圖 4.1 馴養實驗中 pH 值變化情形

### 4.3 營養鹽配方之探討

生物溶出反應中，硫氧化菌通常需要額外添加營養鹽，來維持在反應過程中之生長機能，而由相關文獻顯示，一般在生物溶出反應中常用之營養鹽類，包括以硫酸鹽類為主之  $K_2HPO_4$ 、 $KH_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$  及  $MgSO_4$ ，或氯鹽之營養鹽如  $CaCl_2$  及  $NH_4Cl$  等 (Park *et al.*, 2007)。因此，此部份之研究主要是探討營養鹽配方對固體床式生物溶出程序之影響，進而決定出較適合之營養鹽配方。而此部分實驗所使用之底泥樣品為典寶溪底泥，其質地特性屬於以砂粒及黏粒為主 (表 4.2)。

#### 4.3.1 pH 及 ORP 之變化

圖 4.2 為在不同營養鹽配方組成下，固體床生物溶出程序中淋洗液之 pH 值變化情形。如圖所示，在不同營養鹽配方之條件下，pH 變化趨勢相似。其中以氯鹽為主之營養鹽 (C 配方) 實驗組之酸化速率較為快速。在硫酸鹽為主之 S 配方方面，結果發現在反應初期有一段遲滯期，但在反應 6 天後才開始發生酸化現象；在第 10 天時，淋洗液之 pH 值已降低至 5.0 左右，而在第 30 天時，淋洗液 pH 值則約為 3.5，隨後一直到實驗結束時，淋洗液 pH 值變化不大，即穩定維持在 3.5-3.7 之間。在氯鹽為主之 C 配方方面，在實驗初期時淋洗液之 pH 值即呈現明顯下降之趨勢，在第 10 天時，淋洗液之 pH 值從 8.6 降至 5.7；在第 20 天時，淋洗液 pH 值則繼續變化為 3.9 左右；在第 30 天時，淋洗液 pH 值則約為 3.6，而後到最後實驗結束時，淋洗液之 pH 值則維持在 3.2 左右。由以上結果發現，在淋洗液營養鹽配方不同之情況下，對於固體床式生物溶出程序中，在淋洗液酸化速率方面，有明顯影響。即由 pH 變化趨勢發現，採用氯鹽為主之營養鹽配方 (C 配方)，對於反應系統中硫氧化菌之活化能力有明顯提升之效果，因此，以氯鹽為主之營養鹽 (C 配方) 較適合於固體床式生物溶出程序中之使用，往後本計畫中固體床式生物溶出程序之實驗中營養鹽配方即採用 C 配方。而在以往之類似之研究中亦可發現，在固體床式生物溶出反應系統中，一般在反應過後其 pH 值約可達到 3.0~3.5 左右 (Loser *et al.*, 2006)。

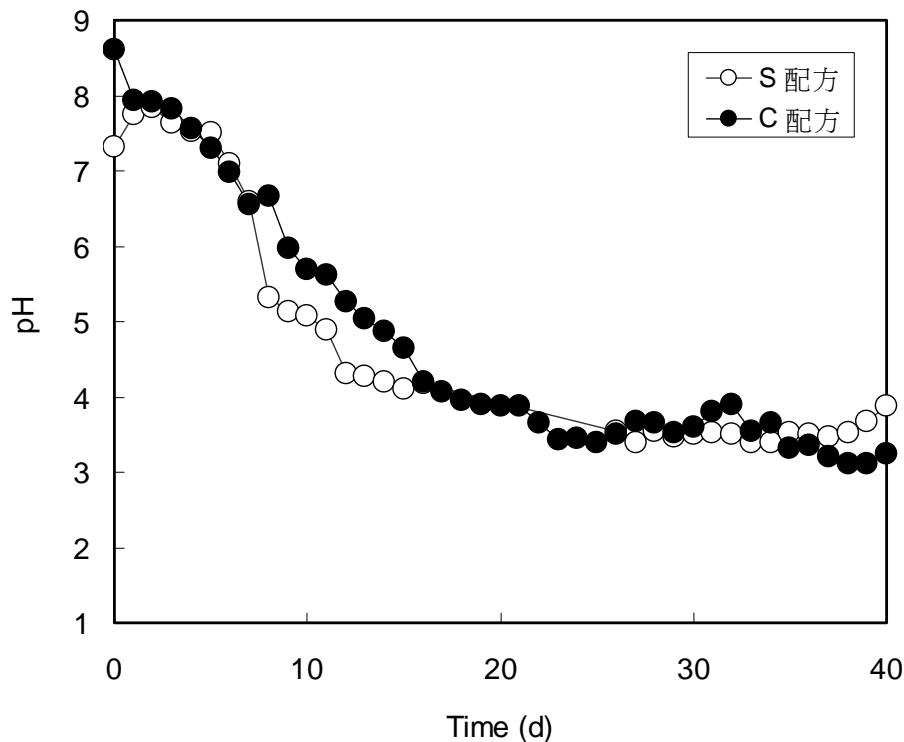


圖 4.2 營養鹽配方對生物溶出程序中淋洗液 pH 值變化之影響

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)。

而圖 4.3 為在不同淋洗液營養鹽配方之條件下，固體床式生物溶出程序中 ORP 之變化。在採用 S 配方之反應系統中，在反應初期發生短暫遲滯現象，而在經過 6 天之反應時間後，其淋洗液之 ORP 迅速上升至 200 mV 以上，隨後在第 10 天時，淋洗液之 ORP 值已升高至 300 mV 左右，而在第 30 天時，淋洗液 ORP 值則約為 360 mV，而在實驗結束時，淋洗液 ORP 值則些微下降至 320 mV 左右。在 C 配方方面，在實驗初期時淋洗液之 ORP 值呈現明顯上升之情形，在第 10 天時，淋洗液 ORP 值即上升降至 200 mV；在第 20 天時，淋洗液 ORP 值則增加為 310 mV 左右；在第 30 天時，淋洗液 ORP 值則約為 260 mV，而到實驗最後時，淋洗液之 ORP 值則維持在 340 mV 左右。而亦可由圖發現，固體床式生物溶出程序中淋洗液 ORP 之變化情形與 pH 值呈現相似變化之關係，意即淋洗液之 ORP 變化趨勢與 pH 變化具有相關性，即當 pH 下降，其反應系統之 ORP 亦呈現相對遞增之趨勢，而隨著反應時間增加，其變化趨勢則越為穩定，由此可知，反應淋洗液 ORP 上升趨勢與 pH 下降趨勢之關係。同時，由以上結果得知，淋洗液之營養鹽配方對固體床生物溶出程序中 ORP 之變化並無明顯之影響。

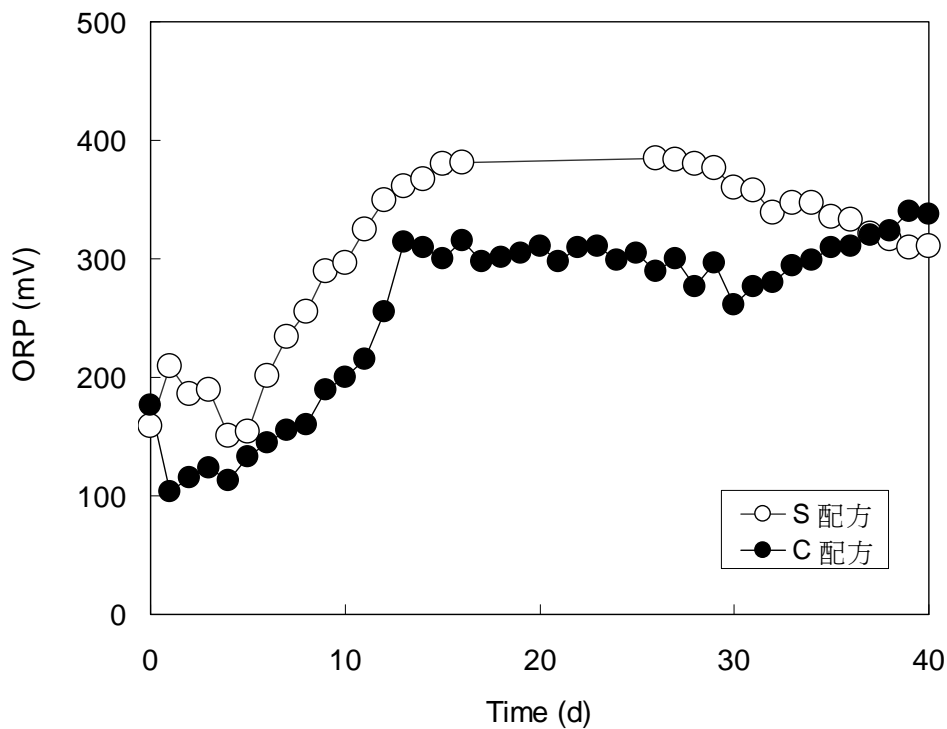


圖 4.3 營養鹽配方對生物溶出程序中淋洗液 ORP 值變化之影響

#### 4.3.2 硫酸鹽濃度之變化

在淋洗液營養鹽配方不同之情況下，固體床式生物溶出程序中硫酸鹽產生量之變化如圖 4.4 所示。由圖中發現以硫酸鹽 (S 配方) 為主之實驗中，在前 10 天內，淋洗液之硫酸鹽濃度可由 440 mg/L 增加至 990 mg/L 左右，而在第 30 天時，淋洗液之硫酸鹽濃度則持續升高為 1830 mg/L，而實驗結束時，淋洗液之硫酸鹽濃度達最高值，約為 2190 mg/L 左右。相同地，在 C 配方之實驗中，在第 10 天時，淋洗液之硫酸鹽濃度自 150 mg/L 升高至 920 mg/L；在第 20 天時，淋洗液之硫酸鹽濃度約增加至 1380 mg/L；而在第 30 天時，淋洗液之硫酸鹽濃度則繼續升高到 2100 mg/L 左右，而反應結束時，淋洗液之硫酸鹽濃度則增為 2300 mg/L。

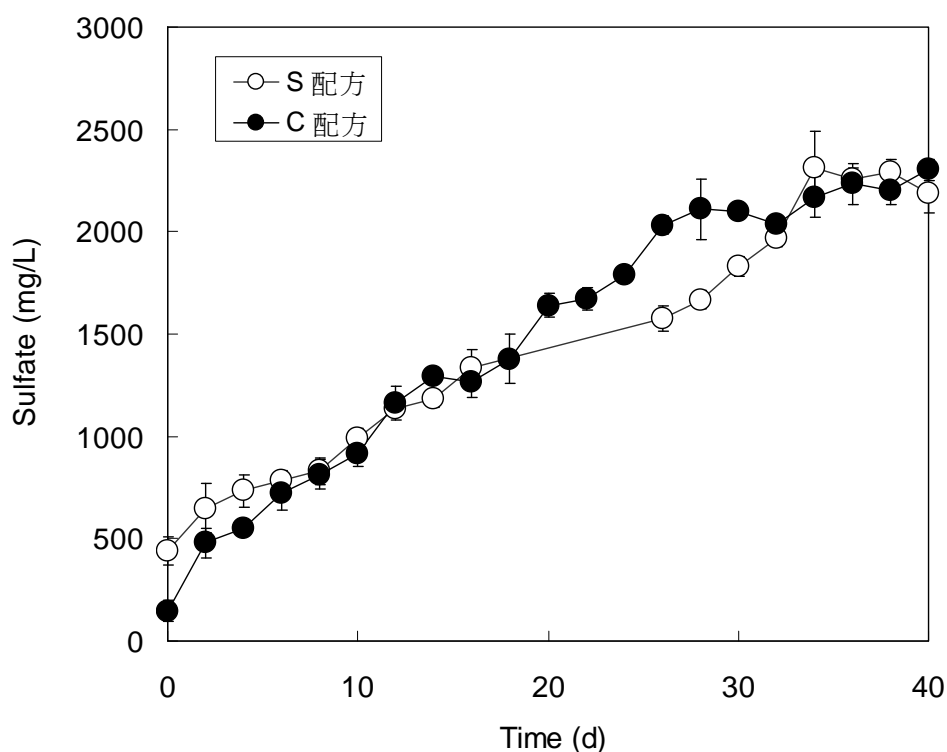


圖 4.4 營養鹽配方對生物溶出程序中淋洗液硫酸鹽濃度變化之影響

另外，由圖看出，硫酸鹽濃度與反應時間呈線性關係，如 (4.1) 式所示：

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = k \quad (4.1)$$

其中反應速率常數 ( $k$ ) 及線性相關係數 ( $R^2$ ) 如表 5.4 所示，由表中可知其線性相關係數皆很高 ( $>0.95$ )，另外在硫酸鹽生成速率方面，於 S 配方與 C 配方之實驗中，其硫酸鹽產率分別為 45.6 mg/L/d 及 57.7 mg/L/d，由產酸速率顯示，當淋洗液採用氯鹽之營養鹽配方 (C 配方) 時，其在硫酸鹽生成速率方面，較 S 配方之反應系統快，藉此能夠有效提升硫氧化菌在反應系統中的活化程度。

表 4.4 營養鹽配方對生物溶出法中硫酸鹽生成速率之影響

實驗組	k (mg/L/d)	$R^2$
S 配方	45.6	0.98
C 配方	57.7	0.96

以上結果顯示，在營養鹽配方改變下，對於硫氧化菌在硫酸鹽之生成速率有明顯影響；而在硫酸鹽生成量方面，亦有明顯影響。在淋洗液採用氯鹽之配方時，其對於硫氧化菌之活性有明顯提升之現象。若將以上結果，與一般瓶杯式或小型批次式之懸浮式生物溶出程序比較時 (Chen and Lin, 2004b) 可以發現，此固體床式生物溶出程序中淋洗液之硫酸鹽濃度偏低，同樣的，pH 值也較為偏高。一般而言，懸浮式生物溶出程序中 pH 值約可降至 2 以下，但此固體床式生物溶出程序之 pH 值只能降至 3.5，其主要原因為此種大型固體床式反應系統在具有質傳之限制以及硫氧化菌所需氧氣與營養鹽之可用性較低等缺點，因此硫氧化菌之活性及數量較懸浮式生物溶出反應系統來得低。另外，本研究中所處理之底泥固體物含量明顯較高，即反應系統中之固液比較高，導致反應系統中對酸之緩衝能力較高，因此其 pH 值與硫酸鹽濃度之變化情形無法與懸浮式反應系統具有相同之效果。另一方面，在過去之相關研究中，通常都會採用粉末狀之元素硫作為硫氧化菌之基質，由於粉末硫之表面積較大，對於硫氧化菌之吸附及利用速率較高，因此其在生物溶出反應後，硫酸鹽濃度一般較高，約為 5000~20000 mg/L 間。而在本研究中所採用之基質，則為可回收之硫片，由研究結果發現，其之硫酸鹽生成濃度皆介於 2000~2500 mg/L 左右，遠低於採用硫粉之實驗結果。

#### 4.3.3 重金屬溶出效率

圖 4.5 為在不同淋洗液營養鹽配方之條件下，固體床式生物溶出程序中銅溶出效率之變化。由圖中可知，當淋洗液營養鹽配方採用 S 配方時，在固體床式生物溶出程序之實驗中，銅在溶出之前會有一段遲滯期，大約需 16 天左右。其是因為底泥固體顆粒含有緩衝能力，需產生一定之硫酸才能達到重金屬溶出之 pH 界限值 (threshold)。在第 16 天之後底泥中銅開始有明顯之溶出，而在反應 30 天後，銅之溶出率約有 12% 左右；在第 40 天時，大概只有 15% 之銅溶出效率。在 C 配方之實驗中，底泥中銅在溶出前之遲滯期較短，需到第 14 天時才有銅之溶出發生，在 20 天後，銅之溶出效率仍則低於 10%；而在 30 天後，銅之溶出效率則增加至 20%；一直到反應終止時，銅之溶出效率約只些微升高達 22% 左

右。由此可知，固體床式生物溶出程序中銅之溶出速率及效率雖可因為淋洗液營養鹽使用 C 配方而有所提昇，但銅溶出效率仍屬偏低，其原因主要為反應系統中淋洗液之 pH 值並沒有降低至所需高溶出效率之相對 pH 值 ( $\text{pH} < 3$ )。一般而言，若欲使底泥中銅之生物溶出效率超過 50% 時，其反應系統中之 pH 值至少要低於 3，如圖 3.4 所示 (Chen and Lin, 2001a)。另外由於銅離子容易被強力吸附於黏土顆粒中 (Seidel *et al.*, 1998)，因此亦會導致底泥中銅之溶出效率不佳，類似之結果亦曾於 Seidel *et al.* (2004) 之研究中發現。

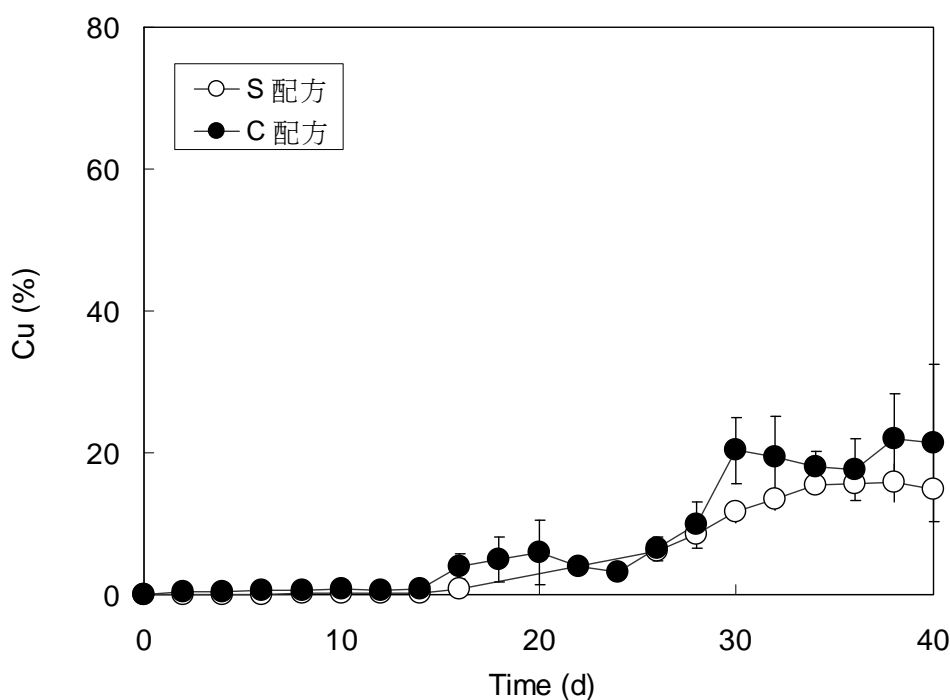


圖 4.5 營養鹽配方對生物溶出程序中銅溶出效率變化之影響

圖 4.6 為在不同淋洗液營養鹽配方之條件下，固體床式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化。從圖中得知，在生物溶出之過程中，鋅溶出之遲滯期較短，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, 2001a)。在採用 S 配方之實驗中，在經 30 天之反應時間後，鋅之溶出率可達 10% 左右；在 40 天之後，鋅最終之溶出效率則增加為 16%。而在採用 C 配方之實驗中亦有相似之結果，在經過 20 天後，鋅之溶出效率仍則低於 5%；第 30 天時，

鋅之溶出效率則達 22%；而到反應結束時，鋅之最終溶出效率則明顯增高至 50% 左右。以上結果可知，固體床式生物溶出程序中鋅之溶出速率及效率則明顯受到淋洗液營養鹽配方之影響。當採用 C 配方時，鋅之溶出速率及效率皆能隨之增加。

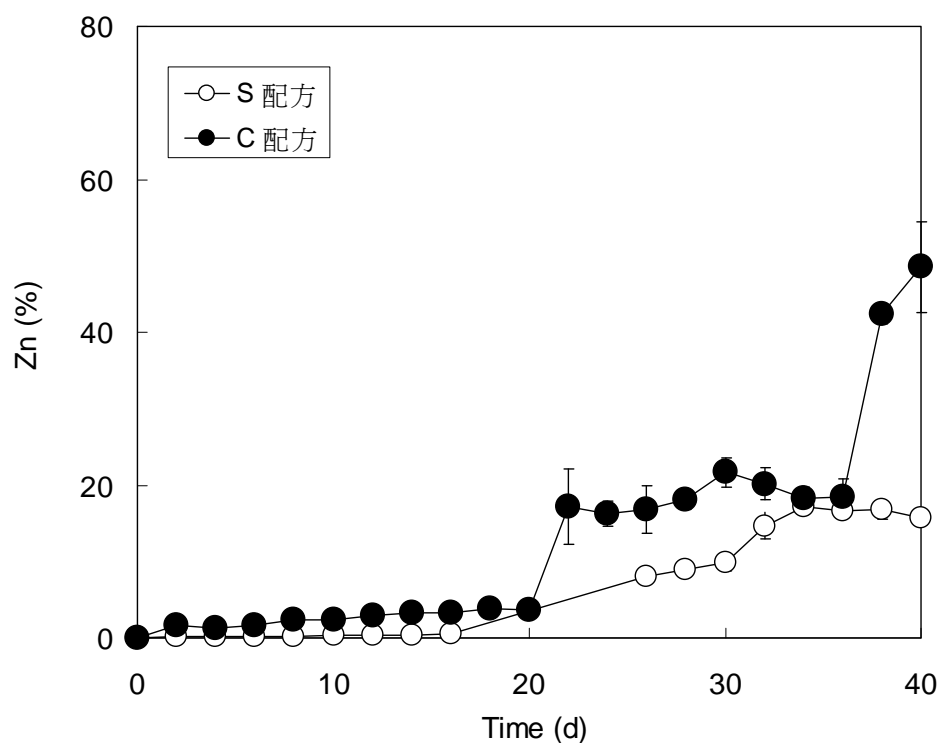


圖 4.6 營養鹽配方對生物溶出程序中鋅溶出效率變化之影響

圖 4.7 為在不同淋洗液營養鹽配方之條件下，固體床式生物溶出程序中鉛溶出效率之變化。由圖中可知，鉛之溶出效率為所有金屬中之最低者，不論淋洗液營養鹽採用何種配方，直到反應終止時，底泥中鉛之溶出效率仍然不超過 10%。同時，鉛之溶出效率則不會受到淋洗液營養鹽配方之影響。一般而言，鉛在生物溶出程序中，因為容易與硫酸根離子形成溶解度低之硫酸鉛沉澱 (Mercier *et al.*, 1996；Chen and Lin, 2004b；Chen *et al.*, 2005)，再加上鉛易與有機物結合形成難溶性錯合物，所以通常鉛於生物溶出程序中之溶出效果並不佳。

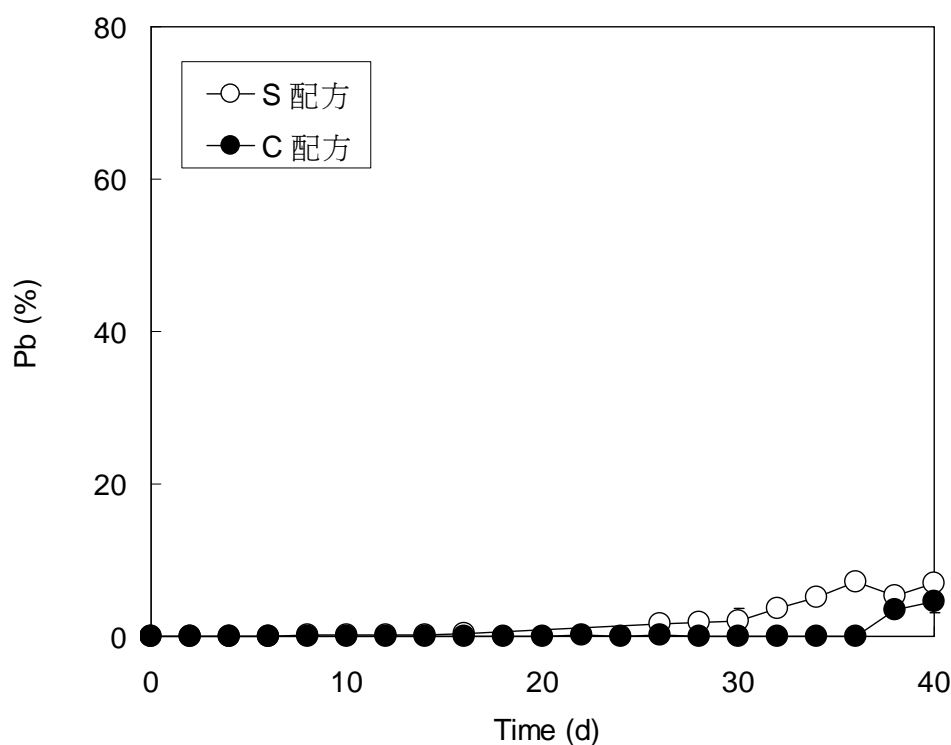


圖 4.7 營養鹽配方對生物溶出程序中鋅溶出效率變化之影響

圖 4.8 為淋洗液營養鹽不同時，固體床式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化。由圖可知，在採用 S 配方之實驗中，在第 30 天時，鎳之溶出率已達 21%；在第 40 天時，鎳最終之溶出效率則提昇為 63%。而在採用 C 配方之實驗中發現，鎳的溶出並沒有明顯之遲滯期，在經過 20 天後，鎳之溶出效率已有 15%；在 30 天之後，鎳之溶出效率增加至 43%；而反應結束時，鎳之最終溶出效率則明顯提昇至 60% 左右。由此可知，以氯鹽為主之 C 配方，在鎳之溶出速率方面，明顯地高於以硫酸鹽為主之 S 配方。由此可知，採用氯鹽之配方，不僅能有效使硫酸化菌在硫酸鹽生成方面加快速率，對於重金屬溶出速率方面亦有相同之情形發生。

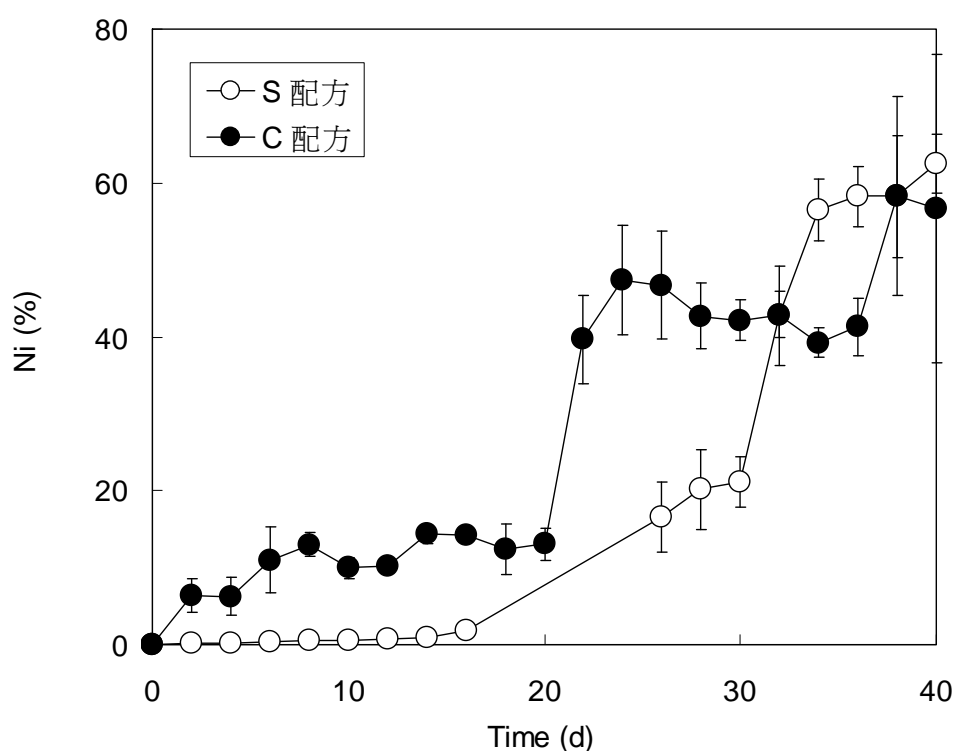


圖 4.8 營養鹽配方對固體床式生物溶出程序中鎳溶出效率變化之影響

綜合上述結果可以得知，若淋洗液之營養鹽配方，採用氨鹽時，其對於硫氧化菌之活化表現，明顯地比硫酸鹽配方來得佳，可有效將重金屬溶出。同時由上述結果亦可發現，固體床式生物溶出程序中，在底泥中鎳與鋅之去除效率較為明顯，屬於去除效率較高之重金屬；而銅之去除效率偏低，鉛則無明顯之去除效果。而從相關之文獻資料中可以得知，在過去相關之底泥重金屬生物溶出技術之研究中亦有相似之結果，在其研究中重金屬之溶出效率，亦是以鋅及鎳較佳，分別為 80% 及 65% 左右，而銅及鉛之溶出效率則較為不佳，約為 20% 及 1% 左右 (Seidel *et al.*, 2004)。

## 4.4 淋洗流量之探討

### 4.4.1 pH 及 ORP 之變化

通常利用硫氧化菌之重金屬生物溶出技術中，一般皆使用粉末狀之元素硫做為微生物生長之基質。而硫氧化菌利用元素硫時可分為兩步驟進行 (Seidel *et al.*, 2006)：首先為進行物理性吸附至硫表面，其次為進行硫之氧化作用。然而為達到高效率之重金屬溶出，往往需添加較多量之硫粉，但是往往所添加之硫粉並不會完全為微生物所利用，因此會造成處理後硫粉殘留之問題，而進一步產生再酸化現象，進而造成土壤酸化問題 (Chen and Lin, 2004a)。因此，本研究中之固體床式重金屬生物溶出程序，即使用顆粒較大之硫片做為硫氧化菌生長所需之基質，以利往後硫之回收及再利用。而此部分實驗所使用之底泥樣品亦為典寶溪底泥。

圖 4.9 為淋洗流量不同時，固體床式生物溶出程序中淋洗液 pH 值之變化。由圖中可知，在淋洗流量 30 L/day 之條件下發現，於反應初期，淋洗液之 pH 值下降速率緩慢，反應至第 30 天後，其滲出液 pH 值僅降至 6 左右，之後至反應第 40 天時，滲出液 pH 值仍維持在 5.9。若將淋洗流量提高為 225 L/day 時，在實驗之初期雖然淋洗液之 pH 值快速回升至約 7.5 左右，但經過約 10 天之淋洗反應後，滲出液之 pH 值迅速下降至 5.0 左右；在反應至 25 天後，其淋洗液之 pH 值降低最低值，約為 3.5；隨後則呈現穩定狀態至反應終止。由此推斷，固體床式生物溶出程序在低量淋洗之條件下，由於處理水量不足，導致反應系統無法有效達到酸化狀態。而隨著淋洗流量之提高，在固體床反應槽內之硫氧化菌，由於液體反應量的增加，因此能有效迅速且充分地與底泥顆粒及硫片接觸並速地發生氧化反應，使淋洗液 pH 值降低，而最低可降至 3.5 左右。由以上結果得知，在高量淋洗之條件下，硫氧化菌能有效地適應於污染底泥之固體床中，且能有效與硫片反應生成硫酸，進而使淋洗液 pH 降低。

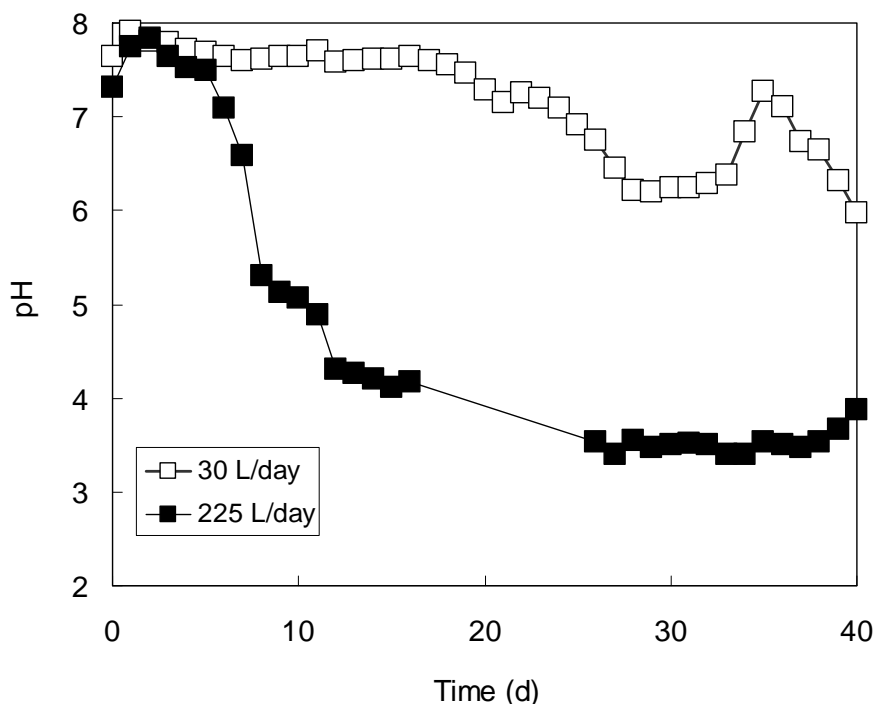


圖 4.9 淋洗流量對生物溶出程序中淋洗液 pH 值變化之影響

在生物溶出反應中，由於硫氧化菌因曝氣作用及與元素硫之氧化作用，會使得反應系統中 ORP 呈現上升之趨勢。而 ORP 之變化在反應系統中，亦可代表硫氧化菌在反應系統中活化代表參數之一。圖 4.10 為在不同淋洗流量時，固體床式生物溶出程序中淋洗液 ORP 值之變化。當淋洗流量為 30 L/day 時，淋洗液之 ORP 值在反應初期約為 50 mV 左右，而隨著反應時間增加，其 ORP 呈現緩慢上升之趨勢。在反應 10 天後，其 ORP 上升至 210 mV；而在反應進行到 30 天後，淋洗液之 ORP 值上升至 280 mV；隨後至反應結束時，ORP 則呈現持於 290 mV。而當淋洗流量增加為 225 L/day 時，由圖中可以發現，在反應初期淋洗液之 ORP 較高，約在 150 mV 左右，而在反應初期有短暫抑制現象發生。在反應 7 天後，淋洗液之 ORP 開始呈現上升之趨勢，並在反應時間達 12 天時，ORP 迅速上升至 350 mV 左右；當在反應 26 天後，淋洗液 ORP 達到 385 mV 之最高值，隨後則呈現些微下降之狀態。由以上結果發現，在不同淋洗流量之條件下，固體床式生物溶出程序中淋洗液 ORP 值會有明顯之影響。在高淋洗流量之條件下，其

ORP 在上升速率及上升程度方面，均有明顯增加；反之，當淋洗流量較低時，反應系統之 ORP 變化程度小。

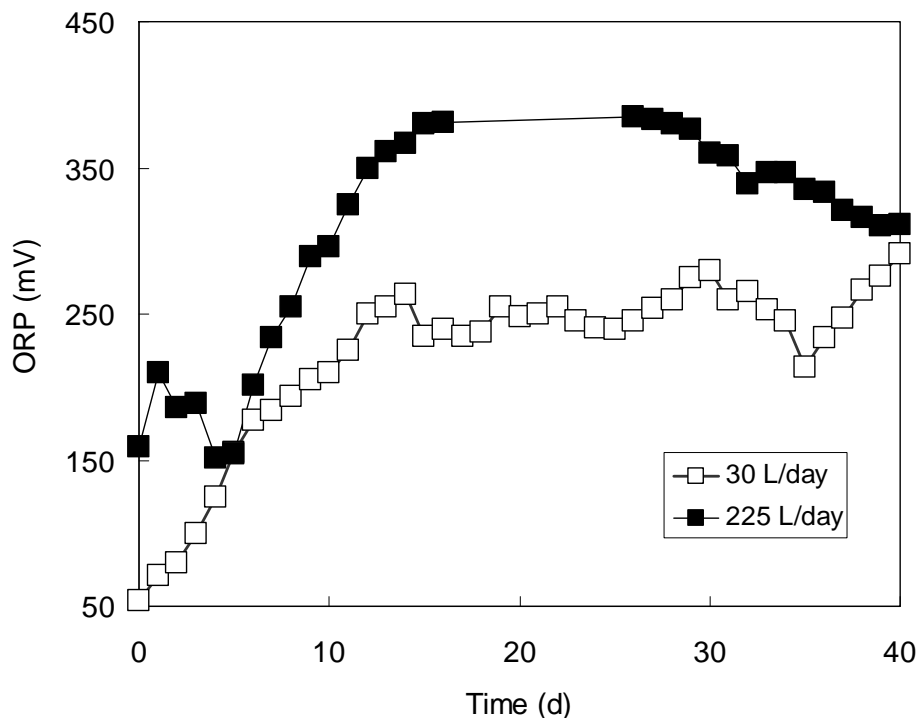


圖 4.10 淋洗流量對生物溶出程序中淋洗液 ORP 值變化之影響

#### 4.4.2 硫酸鹽濃度之變化

圖 4.11 為在不同淋洗流量時，固體床式生物溶出程序中淋洗液硫酸鹽濃度之變化情形。由圖中可看出，淋洗液中硫酸鹽濃度之變化趨勢與 pH 值與 ORP 之變化有關。在低淋洗流量 (30 L/day) 之實驗中，於反應初期時，淋洗液中硫酸鹽濃度呈現緩慢上升之情形。在反應 20 天後，淋洗液中硫酸鹽濃度只些微增加至 750 mg/L；當反應結束時，淋洗液之硫酸鹽濃度才上升至 1100 mg/L 左右。而在高淋洗流量 (225 L/day) 之實驗中，硫酸鹽濃度則明顯快速上升，在反應 10 天後，淋洗液中硫酸鹽濃度已約增加到 1000 mg/L 左右；在反應 40 天後，淋洗液中硫酸鹽濃度可達 2200 mg/L 左右。由此結果顯示，由於在低淋洗流量下，硫氧

化菌無法有效發生硫氧化反應，造成反應系統無法明顯酸化，使得淋洗液中硫酸鹽產率無法有效提升。另外，若以零階反應動力式來模擬硫酸鹽濃度與反應時間之關係，則可求出硫酸鹽生成反應之速率常數 ( $k$ )，如表 4.5 所示，由表中可知其線性相關係數皆很高 ( $>0.95$ )，另外在硫酸鹽生成速率方面，其硫酸鹽產率分別為  $13.8 \text{ mg/L/d}$  及  $45.6 \text{ mg/L/d}$ 。由此可知，當淋洗流量提高時，能夠有效提升硫氧化菌在反應系統中之活化程度，硫酸鹽之生成速率因此明顯增加。

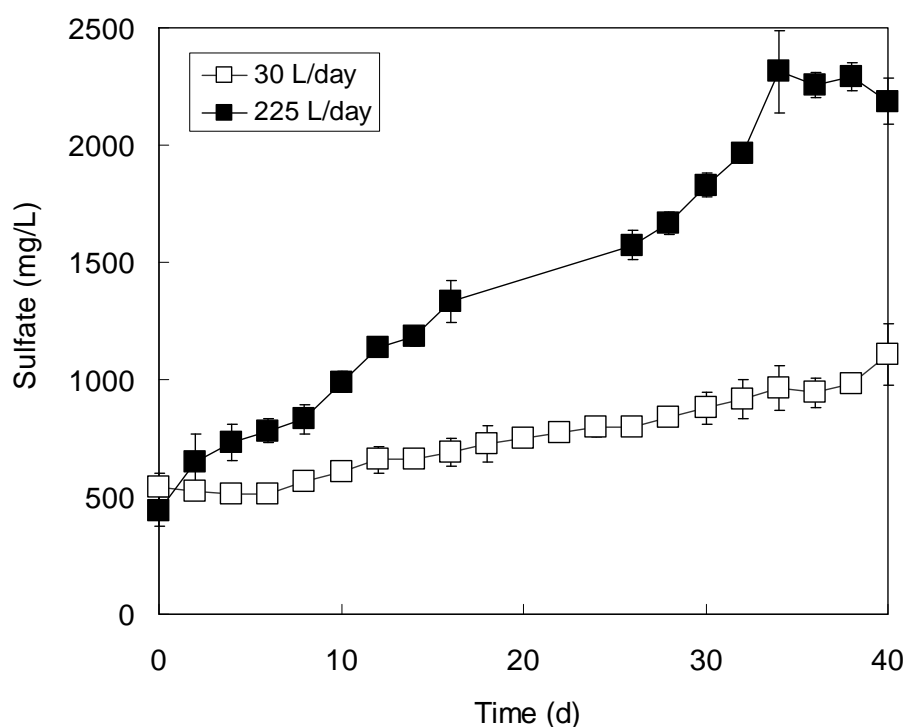


圖 4.11 淋洗流量對生物溶出程序中淋洗液硫酸鹽濃度變化之影響

表 4.5 淋洗流量對生物溶出法中硫酸鹽生成速率之影響

實驗組	$k$ (mg/L/d)	$R^2$
30 L/day	13.8	0.97
225 L/day	45.6	0.98

#### 4.4.3 重金屬溶出效率

圖 4.12 為固體床式生物溶出程序中淋洗流量對銅溶出效率之影響。由圖中可知，在低淋洗流量 (30 L/day) 之條件下，底泥中銅並無明顯之溶出效果，其主要原因為在該反應系統中淋洗液之 pH 無法降至造成銅溶出之界限值，一般而言若要造成底泥中銅有明顯溶出之情形，其反應系統中之 pH 值至少要低於 5.3 (Chen and Lin, 2001a)，因此在低淋洗流量之條件下將無法有效造成銅生物溶出反應之進行。當採用高淋洗流量 (225 L/day) 之操作時，在生物溶出程序之初期，銅之溶出會有一段遲滯期，之後底泥中銅則開始有明顯之溶出情形，同時在反應 35 天後，銅之溶出率達最高值，約有 16%；隨後則呈現穩定狀態，在反應結束時，銅溶出效率維持在 15% 左右。由此可知，在此生物溶出程序中底泥之銅溶出效率偏低，其可能為以及銅離子會強力吸附於黏土顆粒中 (Seidel *et al.*, 1998)，同時反應系統中淋洗液之 pH 值 ( $\text{pH} < 3$ ) 並沒有降低至所需高溶出效率之相對 pH 值 (Chen and Lin, 2001a) 等原因所致。

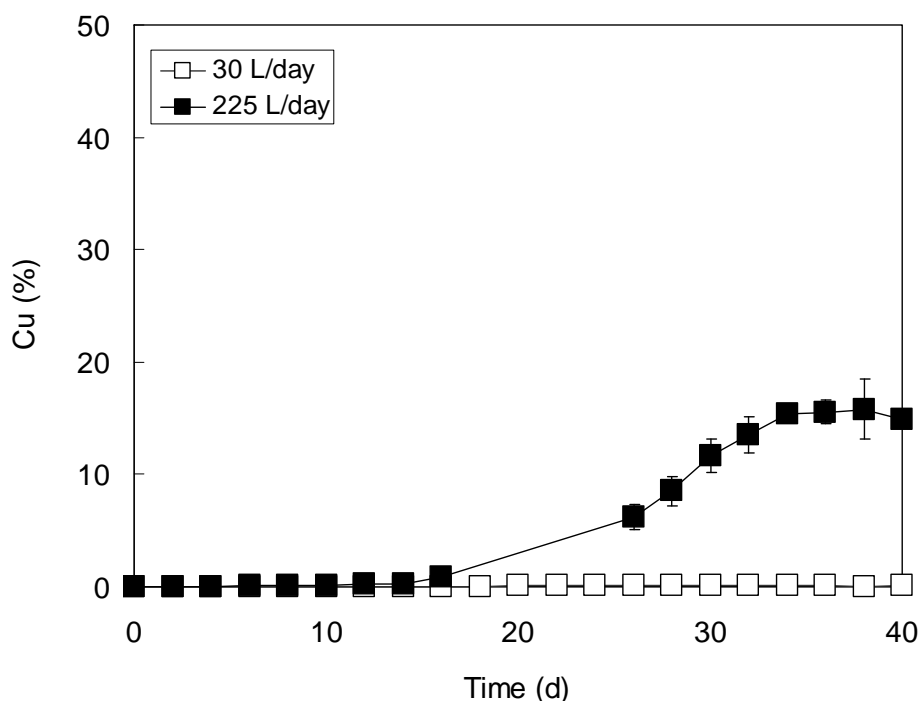


圖 4.12 淋洗流量對生物溶出程序中銅溶出效率變化之影響

圖 4.13 為固體床式生物溶出程序中淋洗流量對鋅溶出效率之影響。從圖中可以發現，在淋洗流量為 30 L/day 時，亦如先前所述，即反應系統中淋洗液之 pH 值並無低於造成鋅溶出之界限值 ( $\text{pH} = 6$ )，因此底泥中鋅亦並沒有明顯之溶出效率。然而當淋洗流量增加為 225 L/day 時，在經過 30 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出率可達 10% 左右；而最終在 40 天之後，鋅之溶出效率則增加至 16% 左右。由以上結果可得知，固體床式生物溶出程序中，淋洗流量之變化將會有明顯之影響。在高淋洗流量之條件下，硫氧化菌有充足之液體參與反應，其能有效地與污染底泥接觸進而造成重金屬溶出，達到污染物移除之目的。

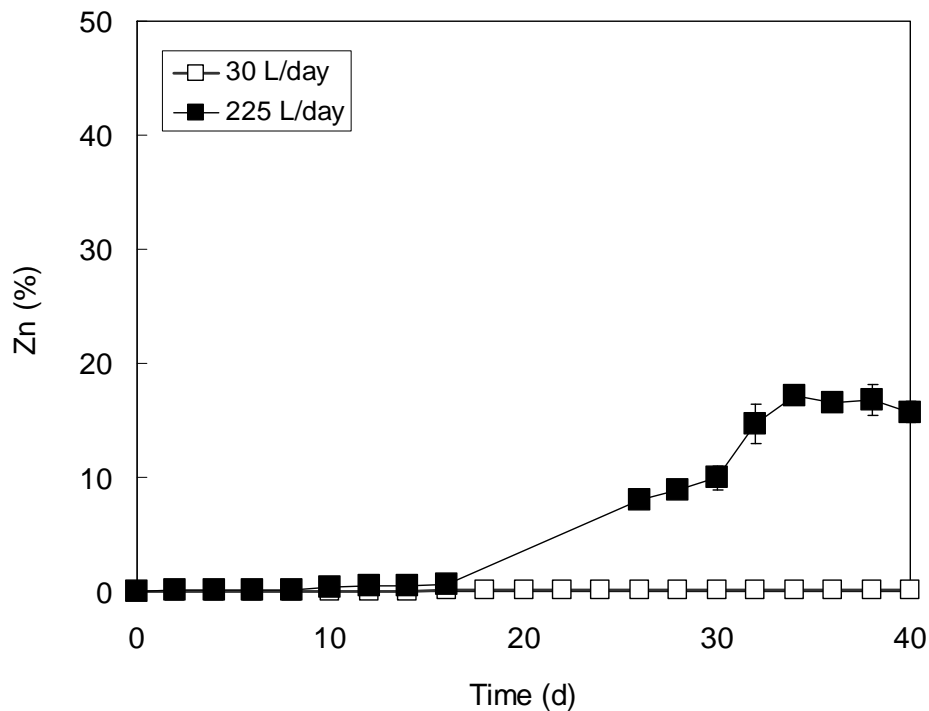


圖 4.13 淋洗流量對生物溶出程序中鋅溶出效率變化之影響

圖 4.14 為固體床式生物溶出程序中淋洗流量對鉛溶出效率之影響。由圖中可以看出，在高淋洗流量 (225 L/day) 之條件下，一直到反應 30 天後，底泥中鉛稍微有溶出之現象；而在反應終止 (第 40 天) 時，底泥中鉛之溶出效率約只有 7%。另外，在 30 L/day 之低淋洗流量條件下，底泥中鉛則無明顯之溶出效果，其主要

是由於反應系統中之 pH 無法降至造成鉛溶出之界限值，而無法造成生物溶出反應之進行。通常，鉛在生物溶出反應中，即易與硫酸根形成硫酸鉛沉澱 (Mercier *et al.*, 1996；Chen and Lin, 2004b；Chen *et al.*, 2005)，在生物溶出系統中屬不易溶出之重金屬，若再加上反應系統中之 pH 值無法有效降低，因此底泥中鉛之溶出效率較其他重金屬之溶出效率差。

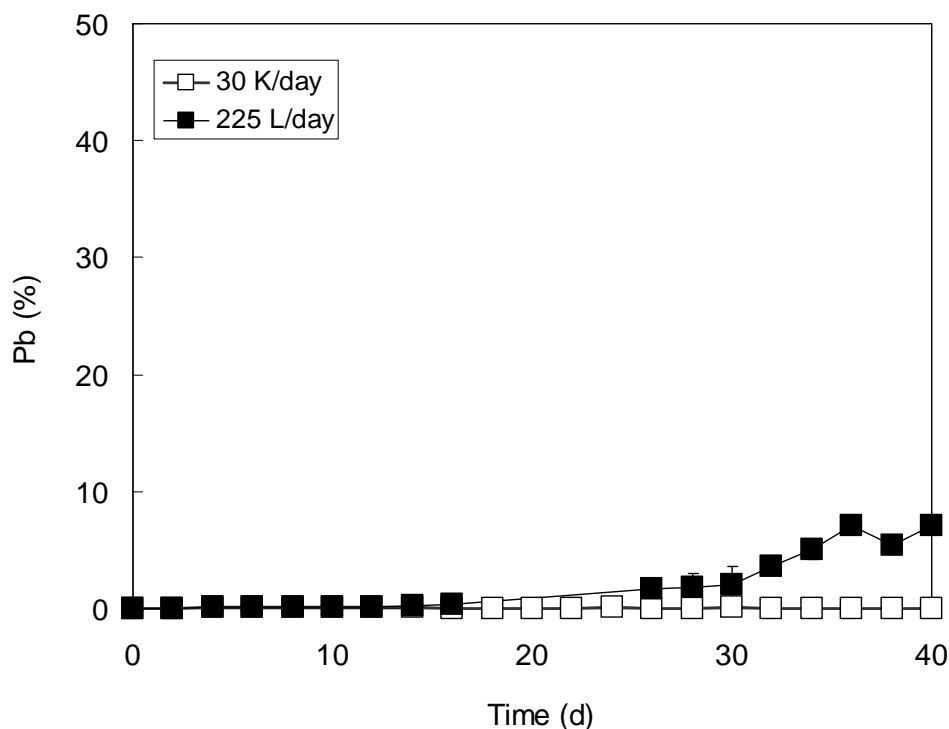


圖 4.14 淋洗流量對生物溶出程序中鉛溶出效率變化之影響

圖 4.15 為固體床式生物溶出程序中淋洗流量對鎳溶出效率之影響。由圖可知，在採用低淋洗流量 (30 L/day) 之實驗中，由於反應系統中之 pH 仍無低於底泥中造成鎳溶出之界限值 (pH=6)，因此底泥中鎳亦是無明顯溶出之現象。而在採用高淋洗流量 (2250 L/day) 之實驗中發現，鎳的溶出並沒有明顯之遲滯期，在經過 30 天後，鎳之溶出效率已有 21%；而反應結束時，鎳之最終溶出效率則明顯提昇至 62% 左右。由此可知，在提高淋洗液之流量後，可以有效促進硫氧化菌於固體床式生物溶出程序中之活性及反應速率，進而有效提昇底泥中重金屬之溶出效率。整體而言，在固體床式生物溶出程序中，底泥中重金屬之溶出效率仍以鎳

為最佳，鋅次之，銅溶出效率偏低，鉛則無明顯之溶出效果。而由過去相關研究發現，在淋洗流量改變下，亦有相似之結果。通常，淋洗流量有一定之容許範圍，即表示當淋洗流量過高或過低，皆對於固體床式生物溶出程序會有抑制之影響，但整體而言，當其淋洗流量介於  $20 \text{ L/m}^2 \text{ h} \sim 80 \text{ L/m}^2 \text{ h}$  間，其固體床式生物溶出程序之重金屬溶出效率隨淋洗流量具有上升之趨勢，同時，當淋洗流量控制在  $80 \text{ L/m}^2 \text{ h}$  左右，對於固體床式生物溶出程序中重金屬具有最佳之效果 (Loser *et al.*, 2006)。

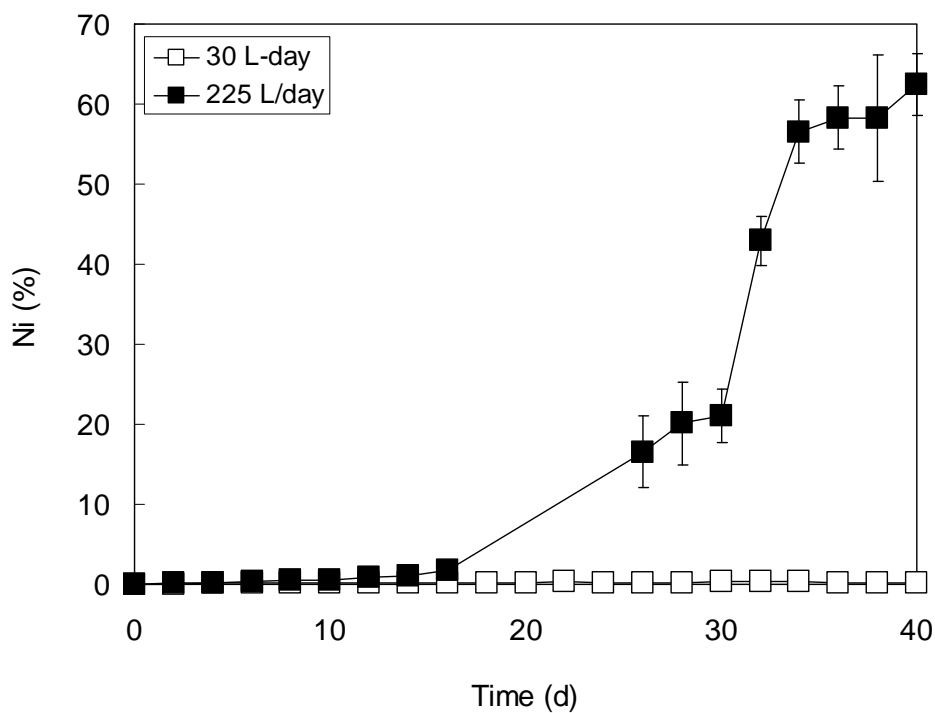


圖 4.15 淋洗流量對生物溶出程序中鎳溶出效率變化之影響

## 4.5 硫基質添加量之探討

為探討硫基質添加量之影響，本研究除添加顆粒硫外，將額外再添加硫代硫酸鈉以當做微生物之溶解性基質，藉此以探討硫基質添加量對現場型重金屬生物溶出程序之影響。而此部分實驗所使用之底泥樣品為二仁溪底泥，其質地特性屬於以黏粒為主（表 4.1）。

### 4.5.1 pH 之變化

圖 4.16 為在不同硫基質添加量下，固體床生物溶出程序中淋洗液之 pH 值變化情形。從圖中可以看出，在添加 2% 硫片之實驗組中，在反應初始 10 天內，淋洗液之 pH 值可由 7.2 降低至 6.0 左右，之後直到實驗結束時，淋洗液 pH 值變化不大，皆穩定維持在 6.0-6.2 之間。由於本次實驗所使用之底泥樣品為二仁溪底泥，其主要以黏粒為主，因此造成淋洗液於固體床式反應槽中之滲流速率變慢而使得反應系統之質傳效果以及生物活性變差，所以硫氧化菌之產生速率較差。若將 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉同時添加於固體床式反應槽中則可以發現在實驗初期時淋洗液之 pH 值並沒有明顯下降反而呈現上升之趨勢。然而在第 20 天後，淋洗液之 pH 值則呈現急速下降之情形；在第 30 天時，淋洗液 pH 值降低至 2.1 左右；在第 40 天時，淋洗液 pH 值則約為 2.9。由以上結果發現，在不同硫基質添加量之情況下，特別是溶解性基質之添加，對於固體床式生物溶出程序中，在淋洗液酸化速率方面，則有明顯提昇效果。

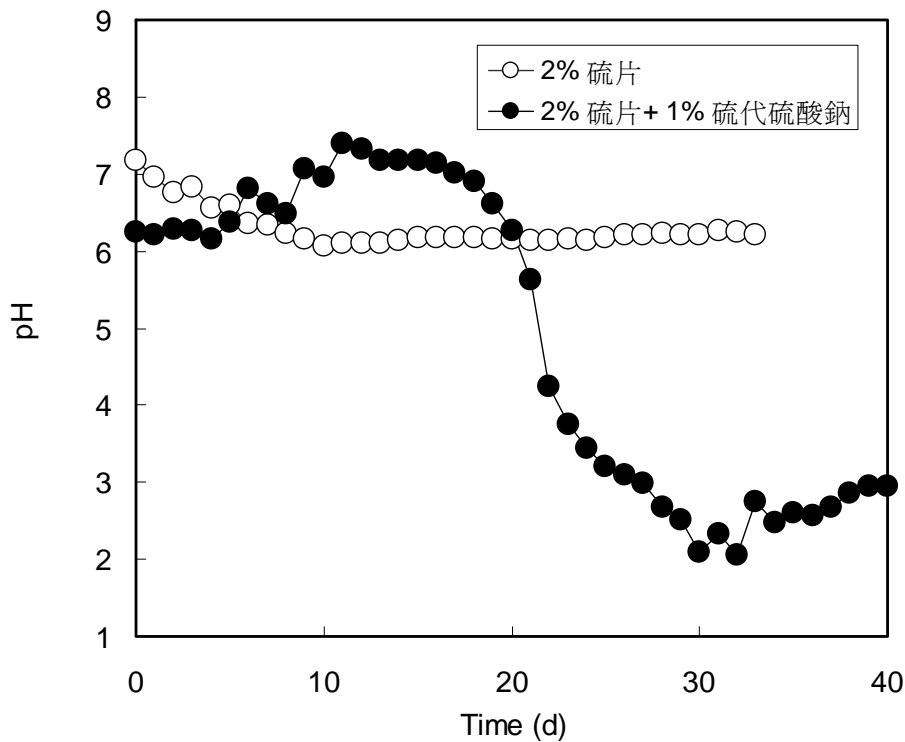


圖 4.16 硫基質添加量對生物溶出程序中淋洗液 pH 值變化之影響

#### 4.5.2 硫酸鹽濃度之變化

在硫基質添加量不同之情況下，固體床式生物溶出程序中硫酸鹽產生量之變化如圖 4.17 所示。由圖中可知，在添加 2% 硫片之實驗中，在經過 33 天之反應時間，淋洗液之硫酸鹽濃度可增加至 1830 mg/L 左右。而在添加 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉之實驗中，經過 40 天之反應後，淋洗液之硫酸鹽濃度則明顯升高到 5970 mg/L 左右。另外，由圖看出，硫酸鹽濃度與反應時間呈線性關係，如 (4.1) 式所示，其中反應速率常數 ( $k$ ) 及線性相關係數 ( $R^2$ ) 如表 4.6 所示，由表中可知在硫酸鹽生成速率方面，添加 2% 硫片與同時添加 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉之實驗中，其硫酸鹽產率分別為 36.7 mg/L/d 及 164.1 mg/L/d，由產酸速率顯示，當同時添加 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉時，其在硫酸鹽生成速率方面，較只添加 2% 硫片之反應系統快，藉此能夠有效提升硫氧化菌在反應系統中的活化程度。

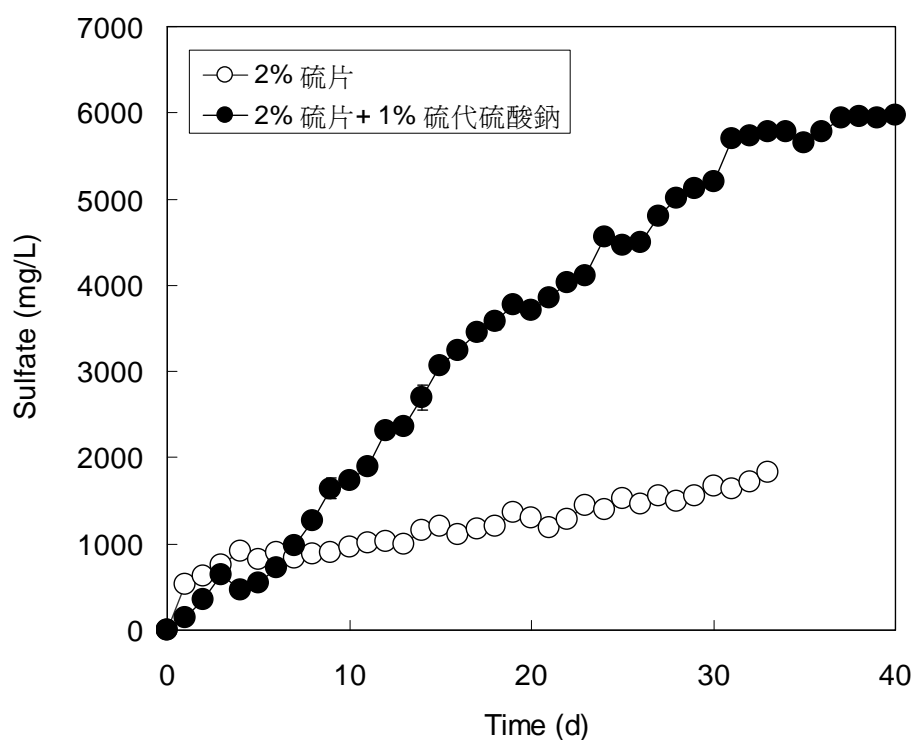


圖 4.17 硫基質添加量對生物溶出程序中淋洗液硫酸鹽濃度變化之影響

表 4.6 硫基質添加量對生物溶出法中硫酸鹽生成速率之影響

實驗組	k (mg/L/d)	R <sup>2</sup>
2% 硫片	36.7	0.91
2% 硫片 + 1% 硫代硫酸鈉	164.1	0.97

#### 4.5.3 重金屬溶出效率

圖 4.18 為在不同硫基質添加量之條件下，固體床式生物溶出程序中重金屬溶出效率之變化。由圖中可知，當只添加 2% 硫片時，在固體床式生物溶出程序之實驗中，因為底泥主要以黏粒為主，造成固體床式反應槽中之滲流速率變慢以及反應系統之質傳效果不佳，使得生物活性變差，所以底泥中重金屬之溶出效果不明顯，所有重金屬（鋅、銅、鎳、鉻及鎘）之溶出率皆沒有超過 5%。在同時添加 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉之實驗中，底泥中重金屬之溶出效率則有明顯提升之

現象，其中以鎳最爲明顯，在經過 40 天後，底泥中鎳之溶出效率則增加至 7%；其次爲銅及鋅。但整體而言，底泥中重金屬之溶出速率最高仍低於 10%，由此可知，對於微細顆含量較高（具黏土性質）之底泥可能較不適合以固體床式生物溶出程序進行處理。

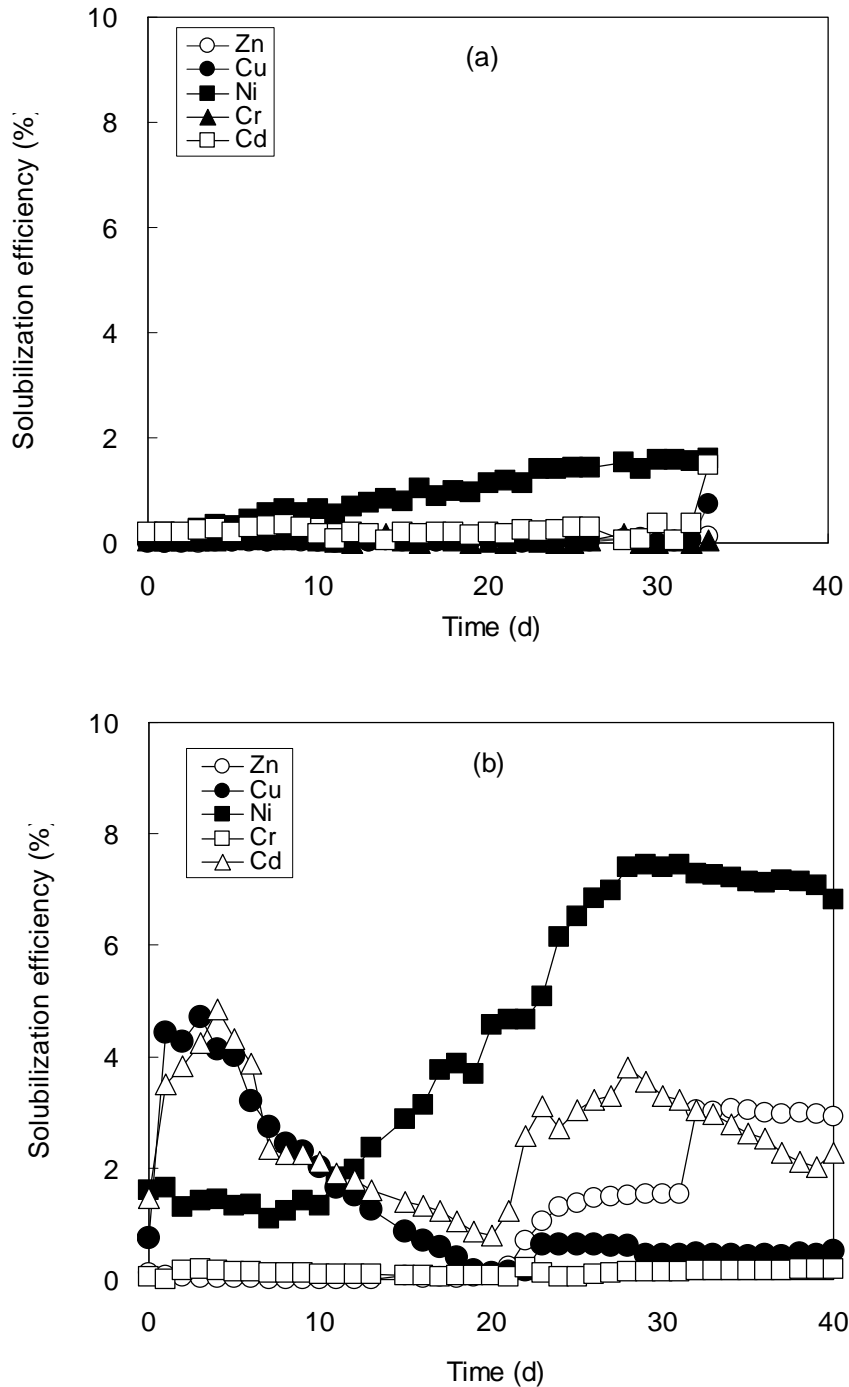


圖 4.18 硫基質添加量對生物溶出程序中重金屬溶出效率變化之影響 (a) 硫基質添加量 (b) 同時添加 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉

## 4.6 懸浮式生物溶出程序及化學溶出程序之探討

### 4.6.1 生物溶出程序及化學溶出程序之比較

在懸浮式生物溶出及化學溶出實驗中，所使用之底泥樣品皆為二仁溪底泥。圖 4.19 為生物溶出程序及化學溶出實驗中，底泥重金屬溶出效率之比較。由圖中可知，經過 7 天之生物溶出反應後，反應系統之 pH 值約下降至 2.3 左右，此時底泥中銅、鋅、鎳及鉻之溶出效率分別為 61%、76%、76% 與 10%。而以硫酸酸化至 pH = 2.3 之化學溶出實驗中，底泥中銅、鋅、鎳及鉻之溶出效率分別為 41%、53%、41% 與 8%。由上述結果可以發現，因為生物溶出程序中重金屬自底泥顆粒中溶出之反應機制（詳如第 9 頁至第 10 頁中所列出之化學反應式(1)-(4)）明顯有別於化學溶出之反應機制，所以生物溶出程序中重金屬之溶出效率明顯地優於化學溶出程序之重金屬溶出效率。另外，從圖中亦可看出，生物溶出程序中鉻之溶出效率為所有重金屬中之最低者。其主要因為鉻通常主要存在於底泥之殘餘態（即底泥顆粒晶格）中，屬較難去除之部份，需要極酸之條件下才可溶出，所以通常在生物溶出程序中鉻大都屬於較難溶出之重金屬（Chan *et al.*, 2003）。

### 4.6.2 懸浮式生物溶出程序之探討

圖 4.20 為懸浮式生物溶出實驗中底泥 pH 值與硫酸鹽濃度之變化情形。經過 14 天之生物溶出反應後，底泥 pH 值自 7.8 下降至 1.3，而硫酸鹽濃度則上昇至 9090 mg/L。由此得知硫氧化菌在懸浮式之反應系統中因為質傳效果較好，生物活性較佳，因此其之產酸速率較快 (758.7 mg/L/d)。另外，圖 4.21 為懸浮式生物溶出實驗中底泥重金屬溶出之結果，由圖中得知，經過 14 天之反應後，鋅、銅、鎳、鉻及鎘之溶出率分別為 71 %、100 %、100 %、68 %與 100 %。由此可知，懸浮式生物溶出程序中底泥之重金屬溶出效率明顯較固體式生物溶出程序來得佳。一般說來，由本計畫之結果可知，固體床式生物溶出程序適用於重金屬污染底泥之現場整治，可同時處理較多量之污染底泥，惟其所需操作時間較長（超過 30 天）。另外，懸浮式生物溶出程序雖可以較快（約 10-14 天）且較易去除底泥中之重金屬

(>70%)，但其可處理之污染底泥量較低，若欲採用於重金屬污染底泥之現場整治則需加大反應系統之處理容量。

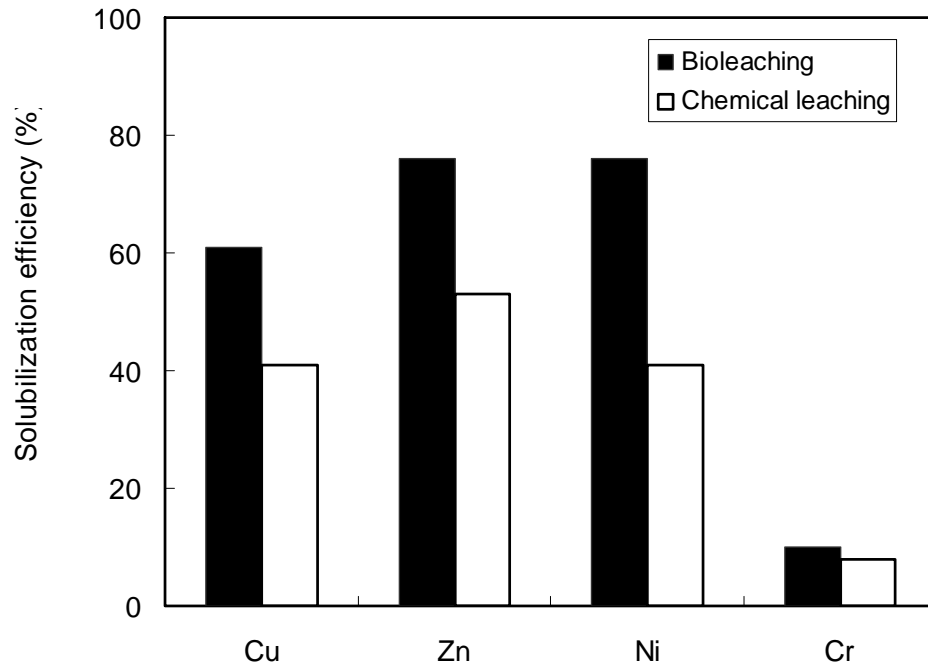


圖 4.19 生物溶出程序及化學溶出程序中重金屬溶出效率之比較

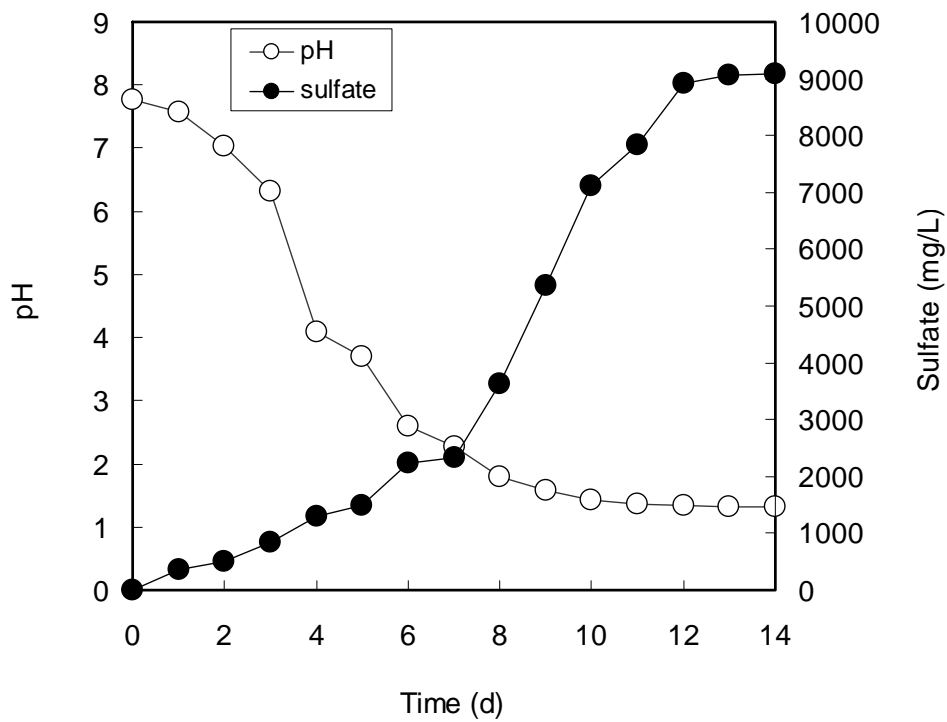


圖 4.20 懸浮式生物溶出實驗中底泥 pH 值與硫酸鹽濃度之變化情形

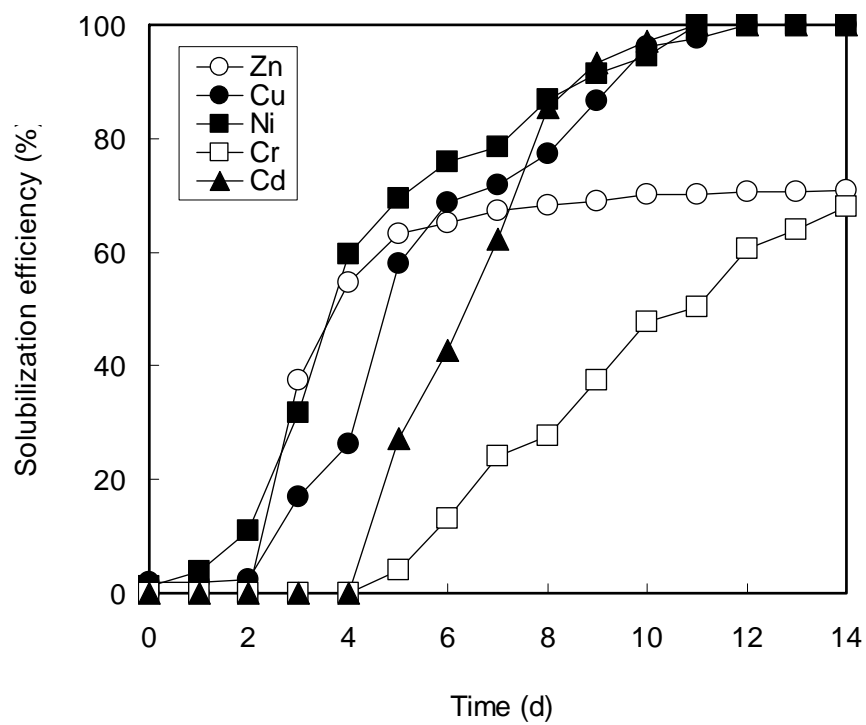


圖 4.21 懸浮式生物溶出實驗中底泥重金屬溶出效率之變化情形

## 4.7 重金屬鍵結型態之變化

### 4.7.1 營養鹽配方之探討

在本研究中主要將底泥重金屬鍵結型態依序分類成：(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) 殘餘態等五大類。通常，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 4.22 至圖 4.25 為淋洗液營養鹽配方對固體床式重金屬生物溶出程序中底泥重金屬鍵結型態變化之影響。由圖中可知，在淋洗液營養鹽採用氮鹽營養鹽配方 (C 配方) 時，底泥中銅除了於殘餘態有些為增加之情形外，其在可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態有顯著地減少 (圖 4.22)。而在經過固體床式生物溶出程序之處理後，底泥中鎳與鋅之各種鍵結型態皆有明顯減少情形 (圖 4.23 與圖 4.24)。至於在鉛方面 (圖 4.25)，其於可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態呈現些微減少之趨勢。另外，由圖可看出底泥中鉛之殘存態則有明顯增加之情形，其主要是在生物溶出過程中，由於硫酸化菌產生之硫酸與底泥中之鉛反應，形成硫酸鉛沉澱物，進而使底泥中鉛之殘餘態含量增加。另一方面，若以生物溶出程序處理後殘留於底泥中之重金屬總含量來計算重金屬去除效率時，可以發現在處理後之重金屬去除率，分別為銅 26%、鋅 51% 及鎳 60%，其與由液相中重金屬含量所計算之溶出效率相互比後可知，其計算結果相差不大。

而在採用硫酸鹽配方 (S 配方) 時，由圖中可以發現，底泥中各重金屬鍵結型態之變化情形與採用氮鹽配方 (C 配方) 相類似，然而因為淋洗液採用 S 配方時，其重金屬溶出效率較低，因此其底泥中重金屬鍵結型態變化之程度相較之下比較不明顯。

綜合以上結果可以發現，在經過生物溶出程序之處理過程中，由於底泥需經淋洗液之反覆淋洗，而使得底泥中移動性較高之可交換態重金屬，再度自淋洗液中被吸附回去，所以仍然可以檢測到處理後之底泥中還有可交換態之重金屬存在。整體而言，在生物溶出程序之處理後，底泥中各重金屬之可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態等前四個鍵結型態均能有效地溶出，其以中鎳、鋅與銅最為明顯；銅及鉛則在殘存態則有些微增加之情形。其中藉由屬於穩定態之有機物/硫化物結合態之減少情形，更加確認其主要為生物溶出機制中，硫氧化菌直接與固體物中之硫化物反應，所進行直接氧化作用之機制所致。而在不同淋洗液營養配方案之比較方面，在淋洗液配方採用氯鹽 (C 配方) 之情況下，在生物溶出反應後底泥中各鍵結型態之重金屬變化較硫酸鹽配方 (S 配方) 更為明顯。

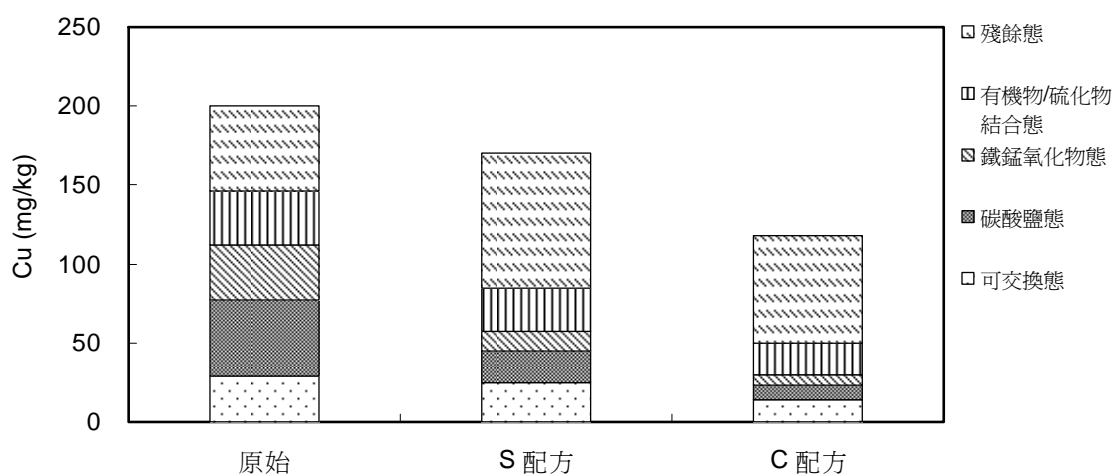


圖 4.22 營養鹽配方對生物溶出程序中銅鍵結型態變化之影響

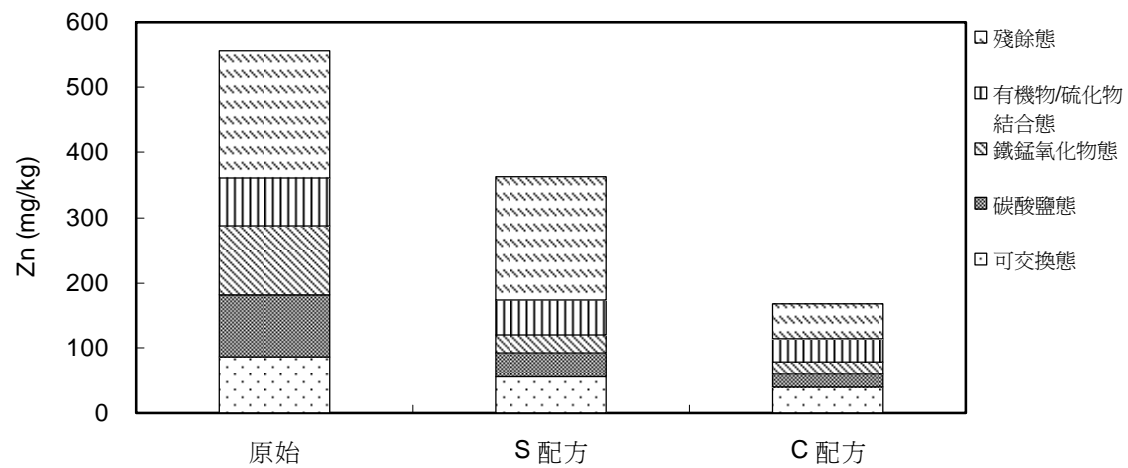


圖 4.23 營養鹽配方對生物溶出程序中鋅鍵結型態變化之影響

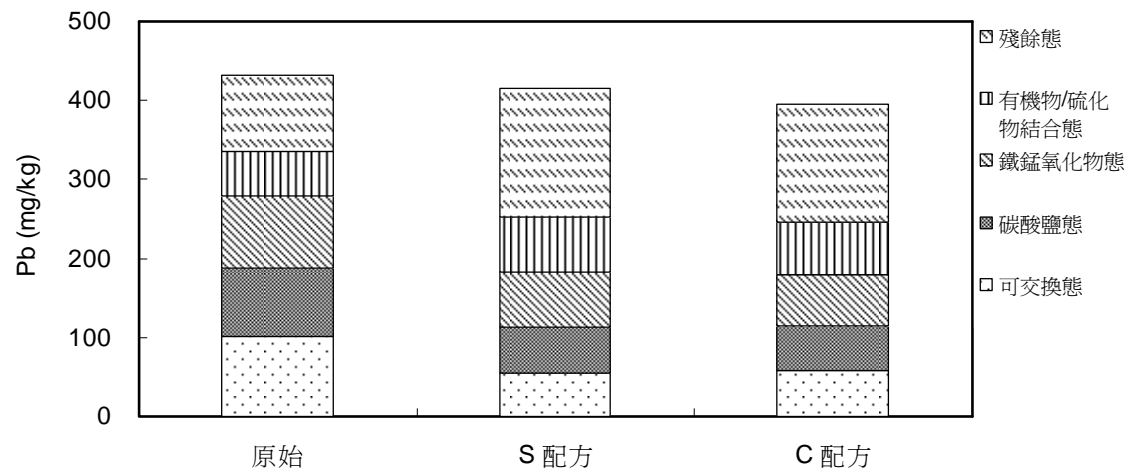


圖 4.24 營養鹽配方對生物溶出程序中鉛鍵結型態變化之影響

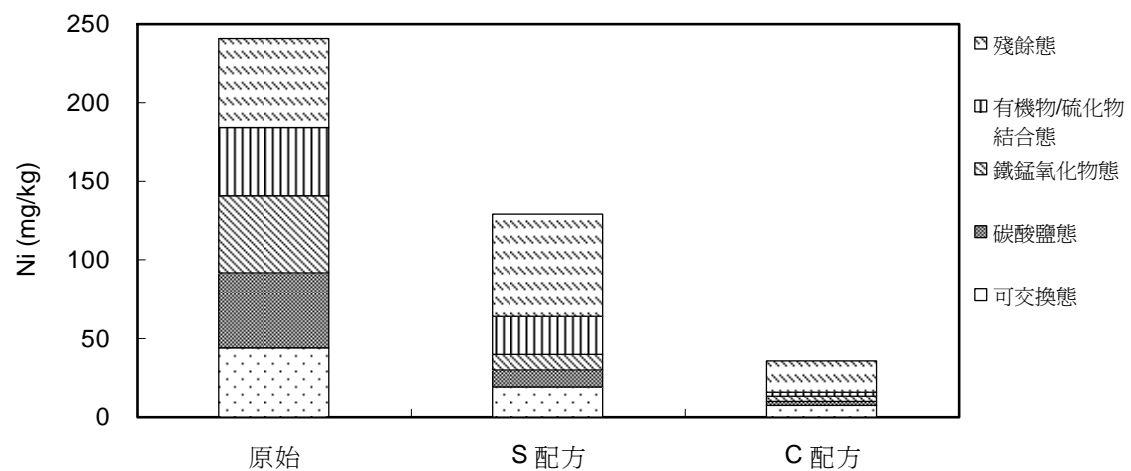


圖 4.25 營養鹽配方對生物溶出程序中鎳鍵結型態變化之影響

#### 4.7.2 淋洗流量之探討

圖 4.26 至圖 4.29 為淋洗流量對固體床式重金屬生物溶出程序中底泥重金屬鍵結型態變化之影響。由圖出可以看出，在高淋洗流量之實驗組 (225 L/day) 中，在經過生物溶出程序之處理後，底泥中各重金屬之可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態及有機物/硫化物結合態皆有明顯減少之趨勢。除此之外底泥中殘存態之銅及鉛則有增加之情形。而至於在低淋洗流量之實驗組 (30 L/day) 中，由於其底泥中重金屬之溶出效率較低，雖然底泥中各重金屬鍵結型態之變化程度比較不明顯，但是大致上其底泥中重金屬鍵結型態之變化趨勢則與高淋洗流量之實驗組相類似。

整體而言，而在淋洗流量改變之情況下，生物溶出程序中重金屬鍵結型態分佈之變化情形與前一小節中營養鹽配方之探討試驗中有相似之結果，意即在經淋洗液之反覆淋洗過程中，而溶出至淋洗液中之重金屬亦可能再度被吸附回去，因此，底泥中可交換態之重金屬含量之差異較小；而同時因為有金屬沉澱物之產生使得底泥中銅及鉛殘餘態之含量有明顯增加情形。總而言之，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。由此可知，生物溶出程序除能有效地去除底泥中重金屬外，亦可減少殘留於底泥中重金屬之移動性及為害性。

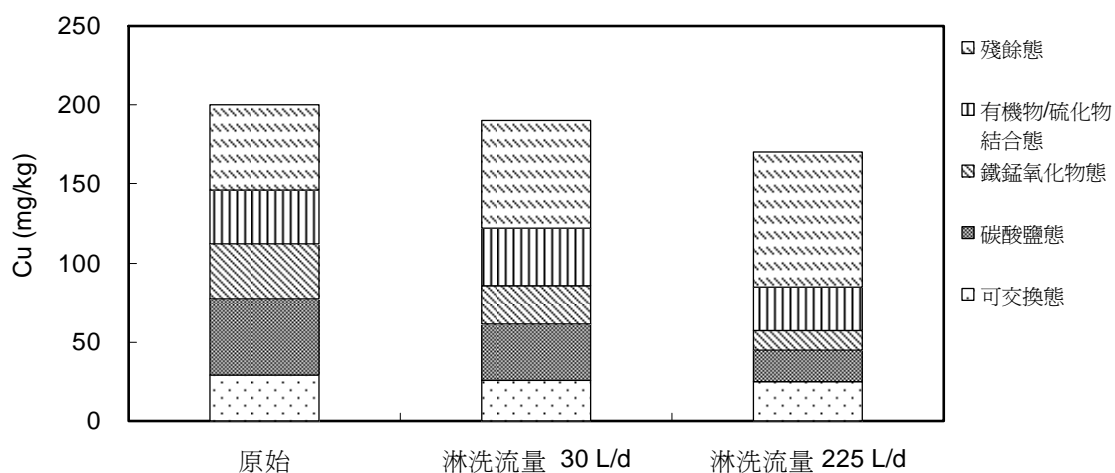


圖 4.26 淋洗流量對生物溶出程序中銅鍵結型態變化之影響

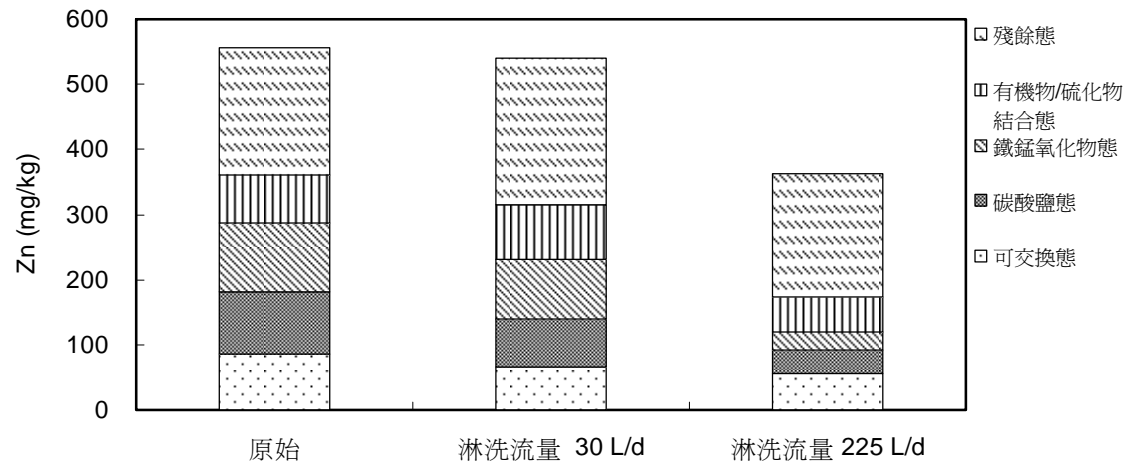


圖 4.27 淋洗流量對生物溶出程序中鋅鍵結型態變化之影響

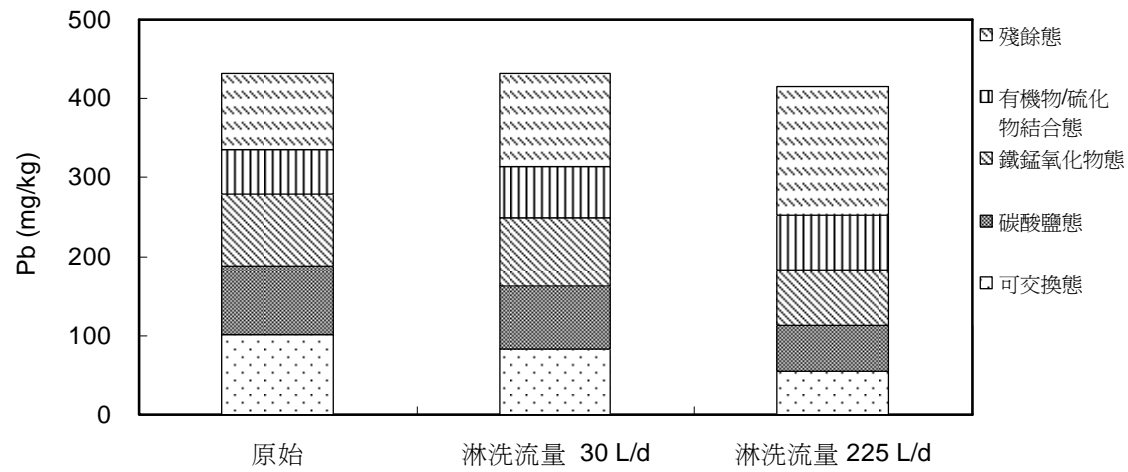


圖 4.28 淋洗流量對生物溶出程序中鉛鍵結型態變化之影響

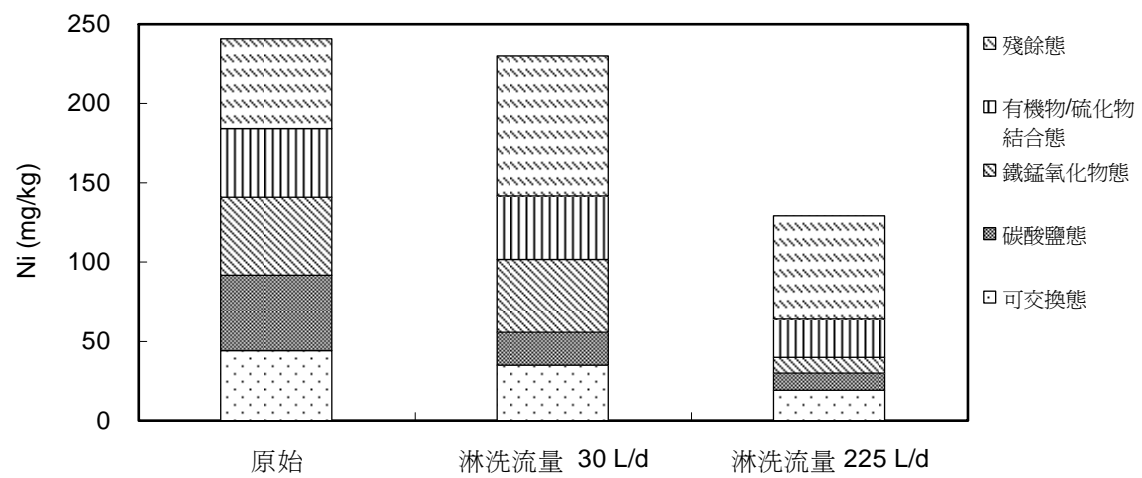


圖 4.29 淋洗流量對生物溶出程序中鎳鍵結型態變化之影響

#### 4.7.3 硫基質添加量之探討

圖 4.30 至圖 4.33 為硫基質添加量增加時 (同時添加 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉), 固體床式重金屬生物溶出程序中底泥重金屬鍵結型態變化之影響。由圖可以看出, 在同時添加 2% 硫片及 1% 硫代硫酸鈉之實驗中, 雖然底泥中重金屬之溶出速率皆低於 10%, 但在經過生物溶出程序之處理後, 底泥中各重金屬之可交換態、碳酸鹽結合態及鐵錳氧化物結合態皆有明顯增加之趨勢。除此之外底泥中有機物/硫化物結合態與殘存態之重金屬則有減少之情形。由此可知, 雖然在固體床式生物溶出程序中具黏土性質之底泥重金屬溶出效率不佳, 但由底泥中各重金屬鍵結型態之變化程度可以看出, 生物溶出程序中確實可以造成底泥中鍵結較強 (有機物/硫化物結合態及殘存態) 之重金屬含量減少或溶出。

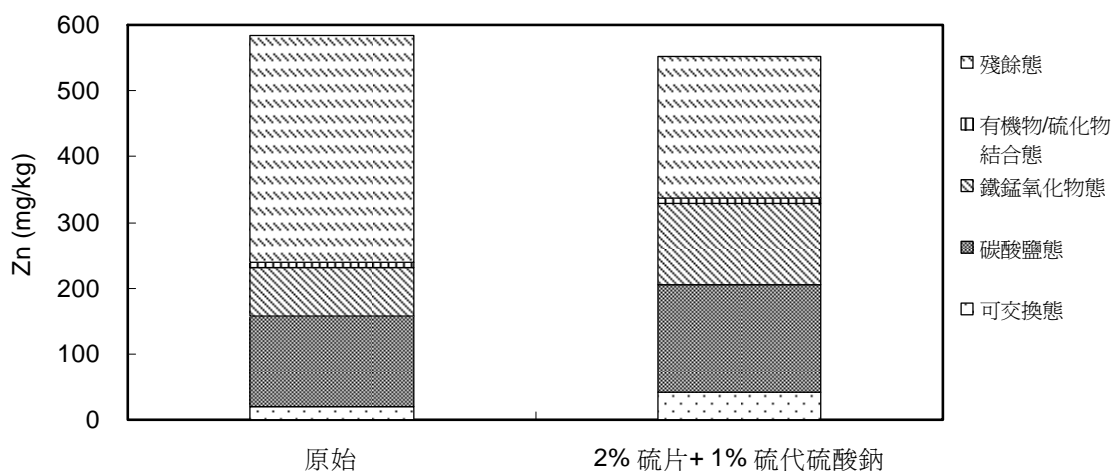


圖 4.30 硫基質添加量增加時對生物溶出程序中鋅鍵結型態變化之影響

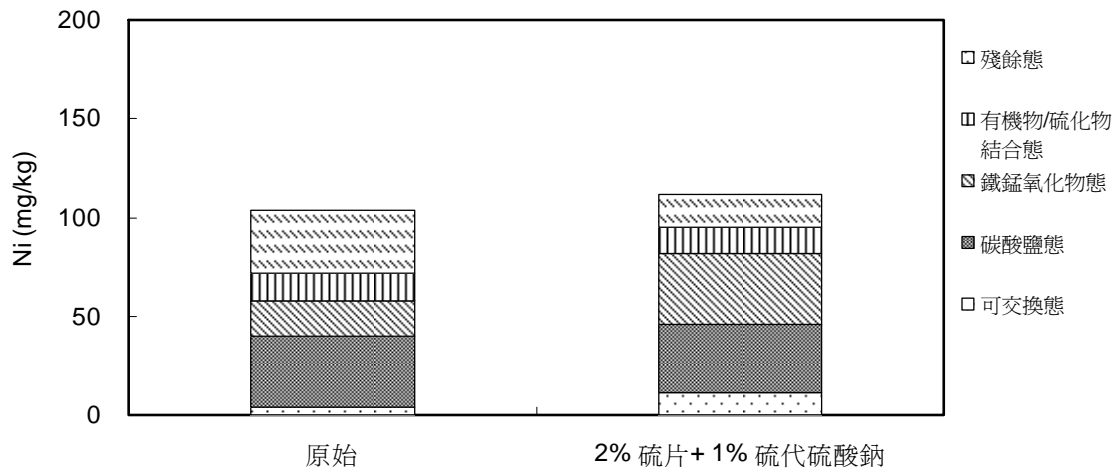


圖 4.31 硫基質添加量增加時對生物溶出程序中鎳鍵結型態變化之影響

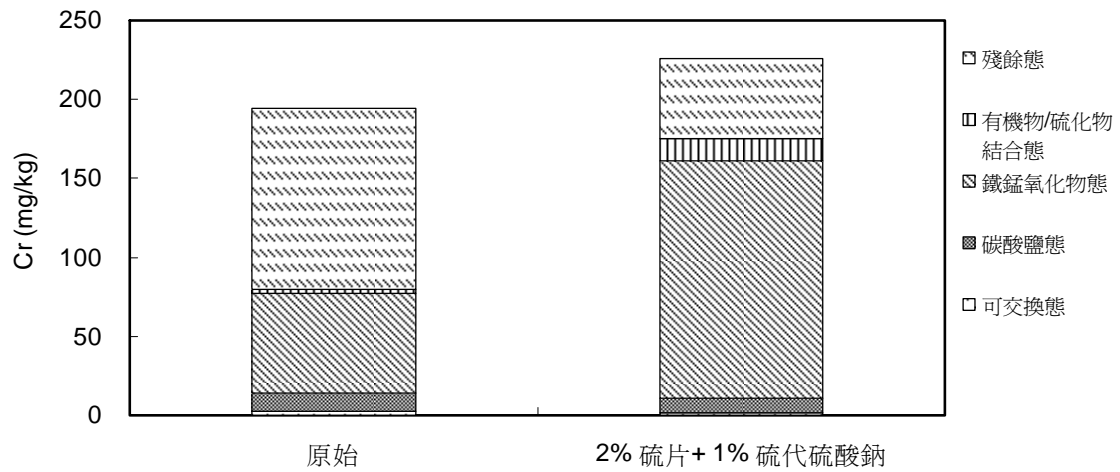


圖 4.32 硫基質添加量增加時對生物溶出程序中鉻鍵結型態變化之影響

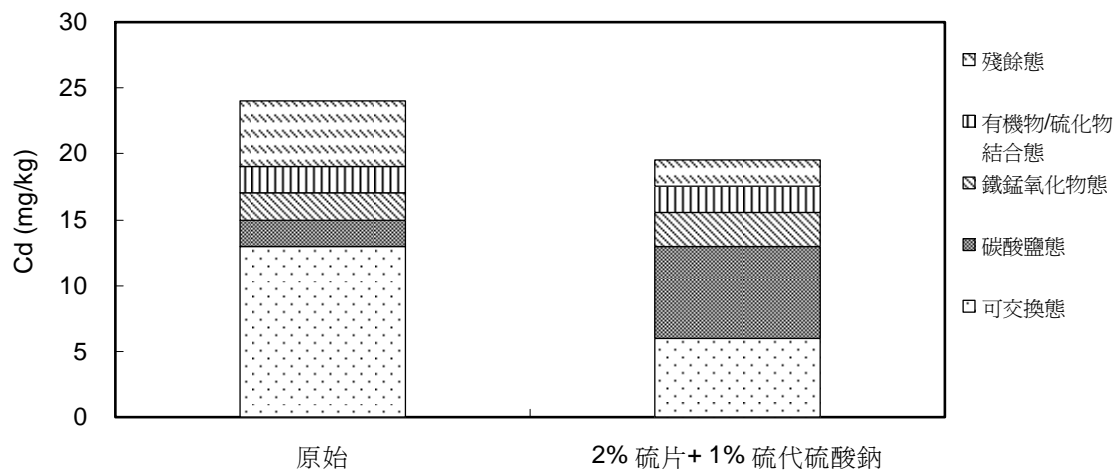


圖 4.33 硫基質添加量增加時對生物溶出程序中鎘鍵結型態變化之影響

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

1. 馴養實驗之結果顯示，藉由反覆進行馴養作業，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. 在固體床式生物溶出程序之操作過程中，淋洗液之 pH 值即呈現明顯下降之趨勢，經由 40 天之反應時間後，在以硫酸鹽為營養鹽配方主要成份 (S 配方) 之實驗中，淋洗液 pH 值可從 7.3 下降至約為 3.5；ORP 值則可自 160 mV 升高至 310 mV；硫酸鹽濃度由 440 mg/L 增加到 2190 mg/L。在氯鹽 (C 配方) 方面，經由 40 天之操作後，淋洗液之 pH 自 8.6 降低到 3.2；ORP 值由 170 mV 增加至 340 mV；硫酸鹽濃度則從 150 mg/L 升高為 2300 mg/L。
3. 在營養鹽配方之影響方面，採用氯鹽為主之營養鹽時，硫氧化菌具有較高之活性，系統中 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率因而加快，使得底泥中重金屬溶出具有較高之速率及效率。
4. 在固體床式生物溶出程序若採用低淋洗流量 (30 L/day) 之操作時，經由 40 天之反應時間後，淋洗液之 pH 值只自 7.7 降低至 6.0；ORP 值則自 54 mV 增加為 290 mV；硫酸鹽濃度可從 540 mg/L 升高為 1110 mg/L。由此可知，固體床式生物溶出程序在低量淋洗之條件下，在固體床反應槽內之硫氧化菌生物活性太低，無法有效進行氧化反應以達到酸化狀態。
5. 在淋洗流量之影響方面，採用高淋洗流量 (225 L/day) 之操作時，硫氧化菌之生物活性將可有效提昇，反應系統中之 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率則因此增快，造成底泥中重金屬之溶出速率與效率明顯升高。

6. 經過生物溶出程序之處理後，底泥中除殘存態的銅及鉛有增加之情形外，各重金屬之可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態與有機物/硫化物結合態等皆能有效地溶出，由此可知，生物溶出程序除能有效地去除底泥中重金屬外，亦可減少殘留於底泥中重金屬之移動性及為害性。
7. 固體床式生物溶出程序中，在固液比（即底泥量/淋洗液）為 1 kg/L，硫添加量為 2%，及採用氫鹽淋洗液配方時，底泥中鋅、鎳、銅及鉛之最高溶出效率分別為 50%、60%、22% 與 5%。然而對於微細顆含量較高（具黏土性質）之底泥可能較不適合以固體床式生物溶出程序進行處理，其底泥中重金屬之溶出效率皆低於 10%。
8. 由本計畫之結果可知，固體床式生物溶出程序適用於重金屬污染底泥之現場整治，可同時處理較多量之污染底泥，惟其所需操作時間較長（超過 30 天）。而懸浮式生物溶出程序雖可以較快（約 10-14 天）且較易去除底泥中之重金屬（>70%），但其可處理之污染底泥量較低，若欲採用於重金屬污染底泥之現場整治則需加大反應系統之處理容量。

## 5.2 建議

1. 本計畫對於「硫氧化菌馴養方法」與「固體床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，惟仍需要後續更詳細及深入之計畫的推動與進行，以進一步且更完整地瞭解固體床式生物溶出處術於受重金屬污染底泥整治時之實際成效。
2. 未來可以針對不同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。

## 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.
- 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.
- Chan, L. C., Gu, X. Y. and Wong, J. W. C. (2003) Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria. *Adv. Environ. Res.* **7**, 603-607.
- 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, Y. X., Hua, Y. M., Zhang, S. H. and Tian, G. M. (2005) Transformation of heavy metal forms during sewage sludge bioleaching. *J. Hazard. Mater.* **123**, 196-202.
- 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.
- 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.
- 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.
- Lizama, H. M. (2001) Copper bioleaching behaviour in an aerated heap. *J. Miner. Proc.* **62**, 257-269.
- 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.
- 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.
- 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.
- Rawlings. D. E. (2002) Heavy metal mining using microbes. *Annual Review of Microbiology*, **56**, 5-91.
- Seidel, H., Loser, C., Zehnsdorf, A., Hoffmann, P. and Schmerold, R. (2004) Bioremediation Process for Sediments Contaminated by Heavy Metals: Feasibility Study on a Pilot Scale. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1582-1588.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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, metagenomicsand proteomics in bioming microorganisms. *Biotechnol. Adv.* **66**, 197-211

- 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.