

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

## 以生物淋溶方式處理受重金屬污染之底泥時 底泥顆粒性質及化學因子之變化

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV92-10

執行期間：92年1月1日至92年12月31日

計畫主持人：余光昌

共同主持人：

計畫參與人員：凌慧紋

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程科學系

中華民國93年2月15日

## 摘要

二仁溪下游河段為台灣南部地區污染最嚴重之河段之一，其底泥中更富含歷年來累積而成之高濃度重金屬。本研究主要探討四種不添加基質或減不減菌的試程，(1)添加基質且減菌，(2)不添加基質但減菌，(3)不添加基質也不減菌，(4)添加基質但不減菌，對由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時，底泥顆粒性質及各種化學因子(pH 及 ORP)之影響。結果顯示，在同時有基質及微生物兩項條件下，比缺其中一項條件或兩種項條件之情況下之 pH 值降低速度明顯降很多。此外，也可看出硫基質添加與否對 pH 值降低之單獨影響比底泥中是否有原生硫氧化菌來得大。而在淋溶過程中，pH 值隨之降低，但底泥質地中各組成並未有明顯之變化。

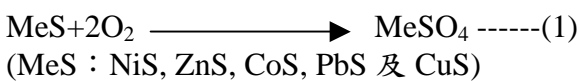
**關鍵詞：**底泥顆粒、生物淋溶、硫氧化菌、化學因子

## 一、緣由與目的

在以往之研究中[1, 2, 3, 4, 5, 6]，生物淋溶的方法最早係發現在酸礦排水中，為一種自然發生之現象，其他地方也可發現此現象，如土壤酸化或污水管之冠狀腐蝕皆導因於此。但生物淋溶也有正面之作用，例如從礦物質中溶出金屬，從硫礦中回收金屬以及工業廢棄物或廢水廢棄污泥中去除重金屬等。

生物淋溶之原理可由下列反應式來說明：

### direct mechanism



leaching bacteria :

*Thiobacillus(T.) ferrooxidants*

*T. thiooxidants*

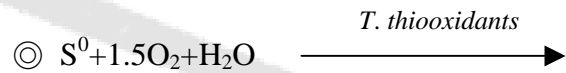
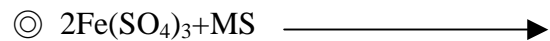
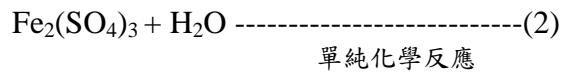
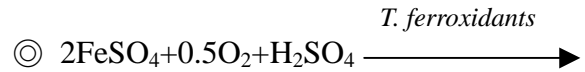
*T. prosperus*

*T. cuprinus*

*Leptospirillum ferrooxidants*

藉此機制來溶出重金屬，需時較長。

### indirect mechanism



(2)式及(3)式反應係循環反應，持續地溶出重金屬。此二反應中係加入 FeSO<sub>4</sub> 做為基質，在 pH 值酸性(溶礦:pH 2.3 ;溶污泥:pH 4.0)下，以鐵氧化菌進行生物淋溶作用。而(4)式則加入硫粉做為基質，以硫氧化菌進行生物淋溶，且無需調整 pH 值。

硫氧化菌在應用上除了 pH 值無需調整而節省費用外，尚有其他優點，包括：縮短反應時間(由 8-30 天左右降至 40 小時以下)；淋溶效果較佳；費用節省；操作上較容易；可在室溫下(20~30 °C)操作等等。

影響底泥或污泥進行生物淋溶之因素很多，包括下列各項：

1. 底泥(或污泥)特性
2. 底泥(或污泥)之起始 pH 值
3. 生物接種百分率
4. 反應停留時間
5. 基質添加率
6. 操作溫度
7. 底泥(或污泥)中 AVS 含量高低
8. 底泥(或污泥)中重金屬種類及其鍵結型態分佈
9. 營養質(N, P)之添加情形

## 10. 底泥(或污泥)氧化還原狀態

大部份之生物淋溶方法用在環保方面之研究，多著重於在廢水或生活污水(sewage)處理後，所產生之污泥的重金屬脫除處理，以便有利於後續掩埋之處置。

而關於河川底泥利用生物淋溶方法來除去重金屬之研究較為缺乏，僅有 Seidel H.等(1997)，利用德國萊比錫當地馴養之硫氧化菌來進行研究。其結果發現，剛疏浚起來之厭氧性底泥，生物淋溶效果不佳，若將其久置一段時間，形成的好氧狀態，就可以有較高之效率。因此，以生物淋溶法脫除河川污染底泥重金屬之研究，急待加強，以便提出更好之菌種及最佳之操作條件。以生物淋溶方法處理工業廢水或生活污水污泥時，一般Cd、Cu、Zn溶出效率較高，Ni次之，對Pb及Cr溶出效率最差。因此，河川底泥中Pb、Cr溶出效率能否提高，也是本研究之重點。

本研究之目的，乃欲探討四種添不添加基質或減不減菌的試程，(1)添加基質且減菌，(2)不添加基質但減菌，(3)不添加基質也不減菌，(4)添加基質但不減菌，對由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時，底泥顆粒性質及各種化學因子(pH及ORP)之影響。

## 二、研究方法

本研究方法可分為下列各項：

### 1. 底泥樣品的採集

本研究將在二仁溪下游污染河段以Ekman-Birge採泥器採取泥樣，取0~10cm泥樣混合均勻，以供生物淋溶試驗用。混合泥樣將以冰盒冷藏攜回實驗室，先測其含水率，假密度後，一部分底泥在手套箱內缺氧風乾。風乾後先將硬塊搗碎，再以2mm細篩去除粗顆粒(dp>2mm)，混合均勻後放入乾燥器中等待測定其物化特性，而其他混合泥樣則供硫氧化菌馴養及生物淋溶試驗用。

### 2. 底泥顆粒之物化特性分析

(1)分析顆粒中之鍵結相成分(如Mn-oxides

及Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)之含量。

(2)以Walkley-Black method測定顆粒中有機物含量。

(3)以approximate gravimetric method測定顆粒中碳酸鹽含量。

## 3. 反應槽

取120.0g二仁溪底泥(濕重)放入有4L培養基之圓柱形反應槽中進行硫氧化菌之馴養。

培養基之組成為：

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 5.16gS/L (視有無添加基質而定)；

NH<sub>4</sub>Cl 1g/L

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1g/L；

MgCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0.5g/L

## 4. 生物淋溶試驗

生物淋溶試驗，係以控制四種添不添加基質或減不減菌的試程來進行，(1)添加基質且減菌，(2)不添加基質但減菌，(3)不添加基質但減菌，(4)添加基質但不減菌，對由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時，探討對底泥顆粒性質及各種化學因子(pH及ORP)之影響。反應槽控制在室溫及120 rev/min攪動速度下培養，每2至3日取出5mL樣品，經10000g，10min之離心後，上澄液供pH、氧化還原電位(ORP)之分析。底泥顆粒則觀查粒徑之變化，以雷射粒徑分析儀(Coulter LS200)進行分析，可得知其各種粗細顆粒的含量百分比，並依美國農業部之質地三角形方式比對後予以定義。減菌則於高壓滅菌釜中進行，每次30分鐘，連續3次。

## 三、結果與討論

### 1. 原底泥之化學型態

如表1所示，底泥含水率為24.30%，碳酸鹽含量較高達11.70%，有機物及鐵氧化物含量次之，分別為1.77及1.37%，錳氧化物含量較少僅0.02%。

## 2. 添加基質且滅菌下，pH 及 ORP 之變化

如圖 1 所示，在添加基質且滅菌下，亦即底泥中無原生硫氧化菌之下，但有硫基質時，底泥 pH 隨著淋溶時間增加而降低，29 天後 pH 可達 2.0 以下。在 5 天至 16 天間，pH 值降低速度最快，16 天以後，pH 值降低速度已非常緩慢。ORP 則隨著 pH 值降低而隨之上升。

## 3. 不添加基質但滅菌下，pH 及 ORP 之變化

如圖 2 所示，在不添加基質且滅菌下，亦即底泥中無原生硫氧化菌之下，也無硫基質時，底泥 pH 值隨著淋溶時間增加而僅能小幅地自 8.0 降至 6.5 左右，但 ORP 則可隨著時間增加而隨之明顯上升至 300 多 mV。此結果顯示，在無添加硫基質也無原生硫氧化菌時，產酸之效果明顯差很多。

## 4. 不添加基質也不滅菌下，pH 及 ORP 之變化

如圖 3 所示，在不添加基質也不滅菌下，亦即底泥中有原生硫氧化菌之下，但無硫基質時，底泥 pH 值隨著淋溶時間增加而也僅能小幅地自 8.0 降至 6.5 左右，和不添加基質且滅菌下之結果很接近。而 ORP 則也可隨著時間增加而隨之明顯上升至 300 多 mV。此結果顯示，在無添加硫基質但有原生硫氧化菌時，產酸之效果也是明顯低很多。此外，和圖 1 結果比較，也可看出硫基質添加與否對 pH 值降低之單獨影響比底泥中是否有原生硫氧化菌來得大。

## 5. 添加基質但不滅菌下，pH 及 ORP 之變化

如圖 4 所示，在添加基質但不滅菌下，亦即底泥中有原生硫氧化菌之下，但有硫基質

時，底泥 pH 隨著淋溶時間增加而較為快速地降低，14 天後 pH 即可達 2.0 以下，比添加基質且滅菌下之 pH 值降低速度快 1 倍。而 ORP 則也可隨著時間增加，於第 10 天明顯上升至 600 多 mV。此結果顯示，在同時有基質及微生物兩項條件下，比缺其中一項條件或兩種項條件之情況下之 pH 值降低速度明顯降很多。

## 6. 底泥質地隨 pH 之變化

如圖 5 所示，在淋溶過程中，pH 值隨之降低，但底泥質地中各組成並未有明顯之變化。粉粒約佔 60-80%，黏粒約佔 10-15%，極細砂約佔 10-20%，細砂約佔 5% 以下。

## 五、參考文獻

1. Seidel H., Ondrusch Ka. J., Morgenstern P. and Stottmeister U., 1997, Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Aquatic Sediments Using Indigenous Sulfur-Oxidizing Bacteria : A Feasibility Study, International Conference on Contaminated Sediments, preprints, Vol. I, pp. 420-427.
2. Tyagi R. D., Blais J. F., Auclair J. C. and Meunier N., 1993, Bacterial leaching of Toxic Metals from Municipal Sludge : Influence of Sludge Characteristics, *Wat. Env. Res.*, Vol. 65, No. 3, pp. 196-204.
3. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J.C. and Lavoie M. C., 1992, Indicator Bacteria Reduction in Sewage Sludge by a Metal Bioleaching Process, *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 4, pp. 487-495.
4. Couillard D. and Chartier M., 1991, Removal of Metals from Aerobic Sludges by Biological Solubilization in Batch Reactors, *J. Biotechnology*, Vol. 20, pp. 163-180.
5. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C., 1992, Bioleaching of Metals from Sewage Sludge by Sulfur-Oxidizing Bacteria, *J. Envir. Engrg.*, Vol. 118, No.5, pp. 690-707.
6. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C. and Huang C.P., 1992, Comparison of Acid and Micro bial Leaching for metal Removal from Municipal Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No.1-2 pp. 197-206.

表 1 原底泥之化學形態

Water Content (%)	Carbonates (% as CaCO <sub>3</sub> )	Fe-oxides (% as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Mn-oxides (% as MnO <sub>2</sub> )	Organic Matter (%)
24.30	11.70	1.37	0.02	1.77

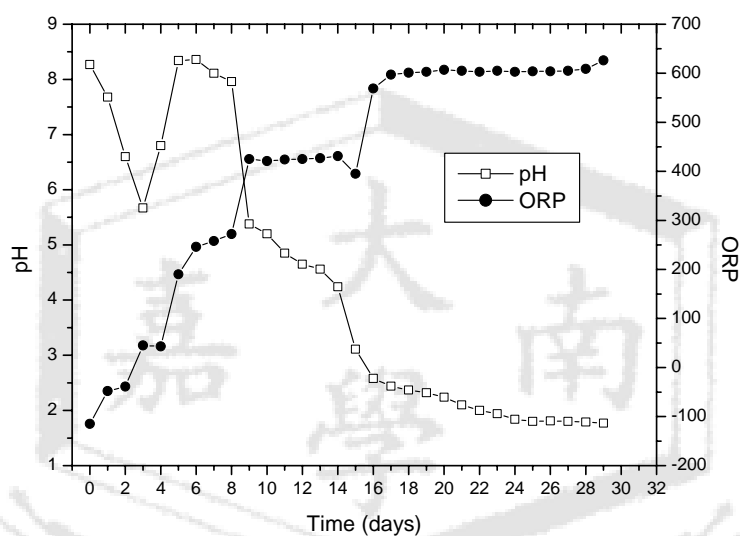


圖 1 添加基質且滅菌下，pH 及 ORP 之變化

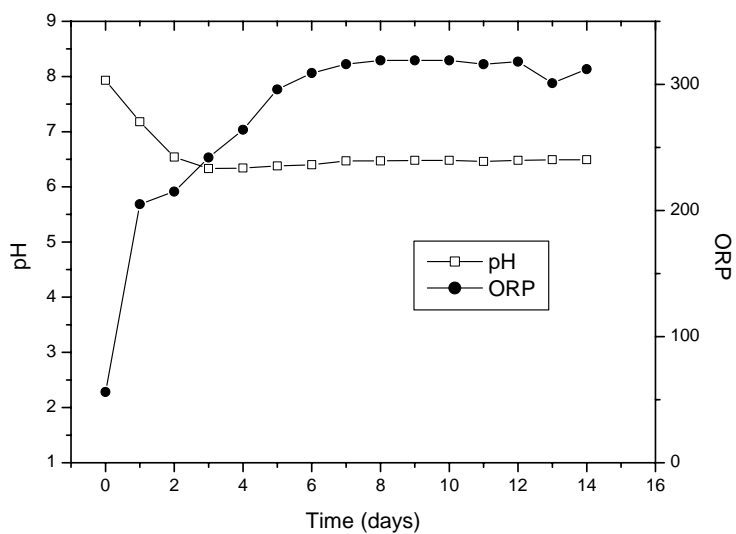


圖 2 不添加基質但滅菌下，pH 及 ORP 之變化

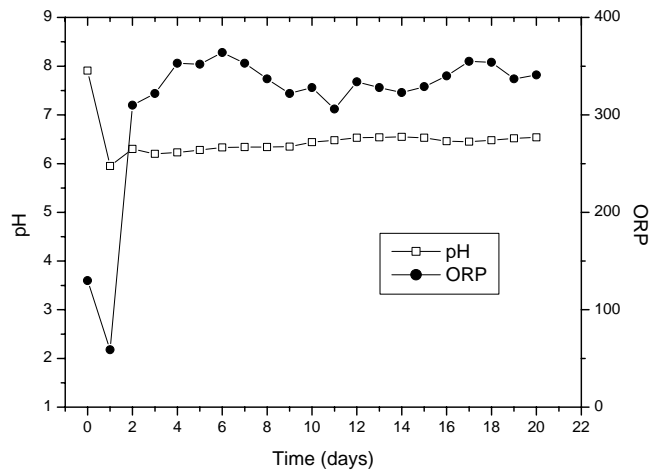


圖 3 不添加基質也不滅菌下，pH 及 ORP 之變化

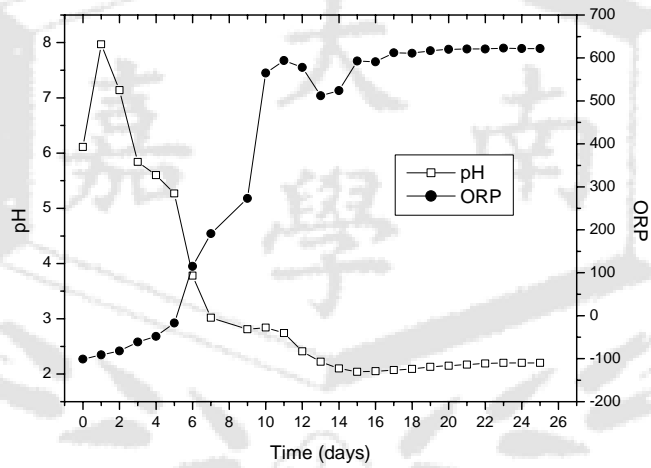


圖 4 添加基質但不滅菌下，pH 及 ORP 之變化

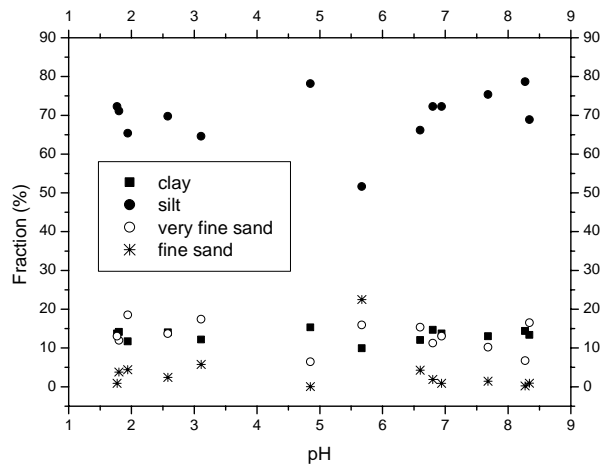


圖 5 底泥質地隨 pH 之變化