

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 生物溶出法處理受重金屬污染底泥之研究 (3/3) Microbial Solubilization of Heavy Metals from the Contaminated River Sediment (3/3)

計畫類別：C 個別型計畫      1/2 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2211-E-009-061

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：林志高

計畫參與人員：陳勝一、李靜怡

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

中華民國九十年七月三十一日

# 行政院國家科學委員會專題計畫成果報告

## 生物溶出法處理受重金屬污染底泥之研究 (3/3)

### Microbial Solubilization of Heavy Metals from the Contaminated River Sediment (3/3)

計畫編號：NSC 89-2211-E-009-061

執行期間：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：林志高 國立交通大學環境工程研究所

計畫參與人員：陳勝一、李靜怡 國立交通大學環境工程研究所

#### 一、中文摘要

本研究主要是探討添加不同濃度之銀離子對底泥中重金屬生物溶出之影響，以瞭解所添加之銀離子催化生物溶出反應之成效。結果顯示，當銀離子添加濃度低於 15 mg/L 時，其對底泥酸化與重金屬溶出速率並無促進效果。而當銀離子添加濃度高於 15 mg/L 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。整體而言，以銀離子添加濃度為 15 mg/L 之生物溶出程序之結果為最佳。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。銀離子對銅、鋅、鎳與鉻溶出速率之促進效果最為顯著。由此可知，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。

關鍵字：生物溶出法、銀離子、底泥、重金屬

#### Abstract

Because of the affinity to the environment, low costs of treatment and ease of operation, bioleaching is increasingly paid attention. The reason why it is not commercially applied is that it needs more reaction time than that of chemical reaction. It is necessary to improve electrochemical mechanism for accelerating the leaching of heavy metal. In this study, the effects of catalyst on bioleaching of heavy metal from contaminated sediment were investigated.

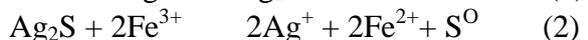
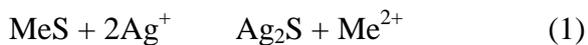
Adding silver ions could accelerate the rates of acidification, sulfate production and metal solubilization. The optimal concentration of silver added in the bioleaching was 15 mg/L. When adding 30 mg/L of silver ion to the bioleaching, inhibition of acidification, sulfate production and metal solubilization were found. The rate and efficiency of metal solubilization from contaminated sediment is in the decreasing order: Cu > Zn > Mn > Ni > Cr > Pb. It was concluded that the kinetics of metal solubilization was catalyzed by addition of silver ion in the bioleaching process.

**Keywords:** Bioleaching, heavy metal, sediment, silver ion

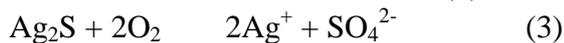
#### 二、緣由與目的

台灣地區河川水質惡化，污染物經由沈澱、吸附等反應沈積於河川底泥，導致河川底泥中含有大量重金屬。然而，底泥中之重金屬可能因水質特性改變而再度釋出至河水中，進而影響水體生態之品質。同時於進行河川整治時，含高濃度污染物之底泥必需自河川中移除，因此，可以預見未來底泥的處理與處置將是重要的環保議題與重點工作之一。傳統底泥重金屬之處理技術以酸劑萃取最具效率，但其處理成本較高且有時處理效率不佳。重金屬生物溶出法 (Bioleaching)，因對環境較具親和力，且處理處理成本低且操作容易，因此漸受重視。然而生物溶出法並未被實際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，

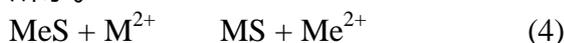
若欲達一定處理效率則需較長之反應時間 [1]。若欲提高重金屬之生物溶出速率，則需改善重金屬溶解時之電化學機制，以加速硫化物之溶解。目前在生物溶出之研究上，認為若欲提高重金屬之溶出效率，則需改善重金屬溶解時之電化學機制，因此已有研究採用添加陽離子做為催化劑來促進重金屬之溶出 [2]。在以銀離子作為催化離子之生物溶出中，銀離子催化可能發生之反應機制，如式 (1) 所示。首先銀離子將與金屬硫化物置換形成硫化銀，導致金屬硫化物中金屬之溶出。當反應溶液中含有足量之三價鐵時，三價鐵可將硫化銀氧化，進而使銀離子再釋出至溶液中以供催化反應的循環利用，如式 (2) 所示。



上述之反應中，同時形成之元素硫可供溶液中存在之硫氧化菌利用，氧化元素硫而酸化溶液，導致重金屬的溶出。而在反應過程中所形成之硫化銀，在生物溶出系統中可被硫氧化菌氧化而釋出，再度回到液相，而被循環使用，如式 (3) 所示。



另外，催化離子將可進入金屬硫化物晶格中，而與晶格的金屬離子進行交換 [3]，添加催化劑之反應機制通式如式 (4) 所示。



其中 Me 為重金屬，MeS 為金屬硫化物，M 則為添加之催化離子。

本研究之目的為以銀離子當作催化劑，添加至生物溶出反應中，藉此探討添加催化劑對底泥重金屬生物溶出之影響。並探討最佳適合添加之催化劑濃度。

### 三、研究材料與方法

#### (一) 底泥樣品來源

本研究中底泥樣品係取自二仁溪南荳橋附之河段，因二仁溪為受重金屬污染最典型且最嚴重之河川，為國內急需整治的重要河川之一，具最有研究之必要。所採得的底泥樣品，先將其中之石塊及雜物去

除，置入經酸洗過之塑膠瓶中，將密封之底泥樣瓶置於冰箱中低溫保存。

#### (二) 生物溶出實驗

分別取 1% (v/v) 對數生長期之菌種，一同植入 500 ml 之底泥 (固體物含量為 2%) 及 0.5% (w/v) 元素硫之環境中混合馴養。馴養期間同時監測底泥 pH 值，當底泥 pH 值下降至 2 左右即判定馴養完成。進行生物溶出實驗時，首先將 5% (v/v) 已經馴養後植種與 0.5% (w/v) 元素硫加入 3 l 之底泥中，然後再加入不同濃度之銀離子 (1、8、15、30、40 mg/l)，於溫度 30℃、攪拌強度 200 rpm 下進行實驗。

### 四、結果與討論

#### (一) 生物溶出中 pH 值與 ORP 之變化

圖 1 為重金屬溶出實驗中底泥 pH 值之變化情形。從圖中發現，未添加銀離子之控制組中，底泥 pH 值於五天的反應時間內自 7.02 下降至 2.08。因此，本研究中所有的生物溶出實驗，皆設定反應時間為五天。而當添加銀離子濃度為 8 mg/l 時，溶液 pH 值則能於第四天即下降至 1.95，當銀離子濃度提高至 15、30 mg/l 時，則於第二天便能下降至 2 左右。但銀離子濃度繼續提高至 40 mg/l 時，反應至第五天時 pH 僅下降至 2.13，底泥 pH 值下降趨勢無法較控制組更為快速。由此可知，當添加催化銀離子至生物溶出程序系統中，銀離子濃度為 30mg/l，pH 值下降速率可達最大值。

生物溶出程序中底泥 pH 值的下降，主要是因為硫氧化菌代謝金屬硫化物與元素硫時，產生硫酸而導致。另外，已知使用銀離子作為催化劑時將形成硫化銀，硫化銀覆蓋於固體顆粒表面將影響元素硫形成之導電度與其形成之型態，將使形成之元素硫具有較多的孔隙，致使因銀離子作用而形成之元素硫較易被氧化而形成硫酸根，進而促進重金屬之溶出速率。因此，銀離子添加濃度提高時，將形成較多易氧化的元素硫而導致生物溶出反應中酸化速率加快 [4-5]。

圖 2 為表示添加不同銀離子濃度時，生物溶出程序中底泥 ORP 隨時間變化之

結果。未添加銀離子時，氧化還原電位由 24.2 mV 在反應時間五天內，隨著元素硫被氧化與重金屬之溶出而上升至 476.5 mV。一般而言，生物溶出程序達終點時，底泥氧化還原電位需達 450 mV，如此才有利於生物溶出程序中重金屬之溶出[6]。由圖 2 中可發現，生物溶出程序中，受到銀離子存在之影響，氧化還原電位變化之趨勢與 pH 值相似。

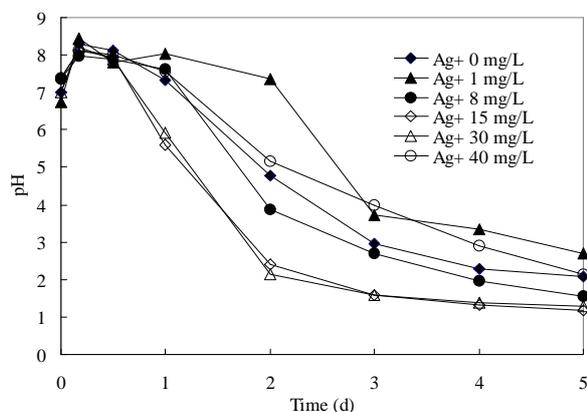


圖 1. 生物溶出法中 pH 值之變化情形

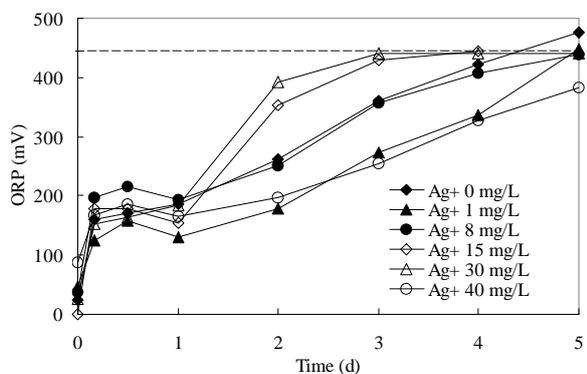


圖 2. 生物溶出法中氧化還原電位之變化情形

## (二) 生物溶出中硫酸根生成之情形

圖 3 為生物溶出實驗中硫酸化菌產酸之情形。首先，控制組隨反應時間的增加呈現線性增加，反應終點時反應溶液中約有 1420 mg/l 濃度之硫酸根存在。而當銀離子濃度之增加至 15 mg/l 時，則硫酸根濃度即已增加至 2316 mg/l，之後即快速增加，在反應終點增加至 6610 mg/l。當銀離子濃度增加至 30 mg/l 時，硫酸根濃度於反應終點第五天增加至 8943 mg/l。而硫酸根濃度增加的主要原因即如前所述，與 pH 變化之原因相同。

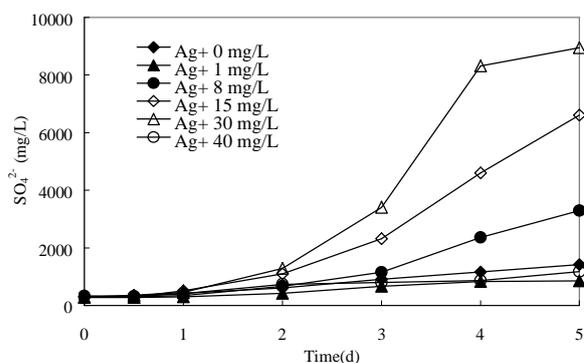


圖 3. 生物溶出法中硫酸根離子之生成情形

## (三) 生物溶出中重金屬溶出之情形

圖 4 為生物溶出法中重金屬之溶出情形。由圖中可知，底泥中銅之溶出於第一天內有遲滯的現象發生，但反應至第三天時溶出效率即可達 86%，第四天更達 100% 左右。當銀離子濃度提高至 8 mg/l 以上，則發現銅之溶出速率隨銀離子濃度之增加而提高。但是，當銀離子添加濃度增加至 40 mg/l 時，卻發現銅溶出之速率變慢，溶出效率於反應第四天方能達到 95%。但對於銅溶出效率而言，最終之溶出效率並不受添加銀離子濃度之影響，這是因為未添加銀離子時，銅於經五天之生物溶出程序後，溶出效率已達 100% 左右，但達到銅最佳溶出效率的反應時間確實因銀離子之添加而縮短。

另外，在底泥中鋅之溶出方面，控制組中鋅之溶出趨勢與銅之溶出情形相似，第一天內有遲滯的現象發生，而第三天溶出效率便接近 100%，在相同的 pH 值下，相對於其他的金屬鋅之溶出較為迅速[7]。當銀離子濃度提高至 8 mg/l，鋅溶出之速率有促進之情形，溶出效率於反應第四天即接近 100%。銀離子濃度提高為 15、30 mg/l 時，鋅溶出的遲滯期縮短，溶出效率於反應第二天也已即接近 100%。而當銀離子濃度增加至 40 mg/l 時，則發現鋅溶出之速率卻發現明顯的較緩慢，於反應第四天才能達到 95%，與銅的溶出結果相同，對於最終之溶出效率未因受銀離子之添加濃度而受影響，銀離子主要影響生物溶出程序中重金屬之溶出速率。而底泥中重金屬鎳與鉛之溶出結果如圖 4 (c)-(d) 所示。底

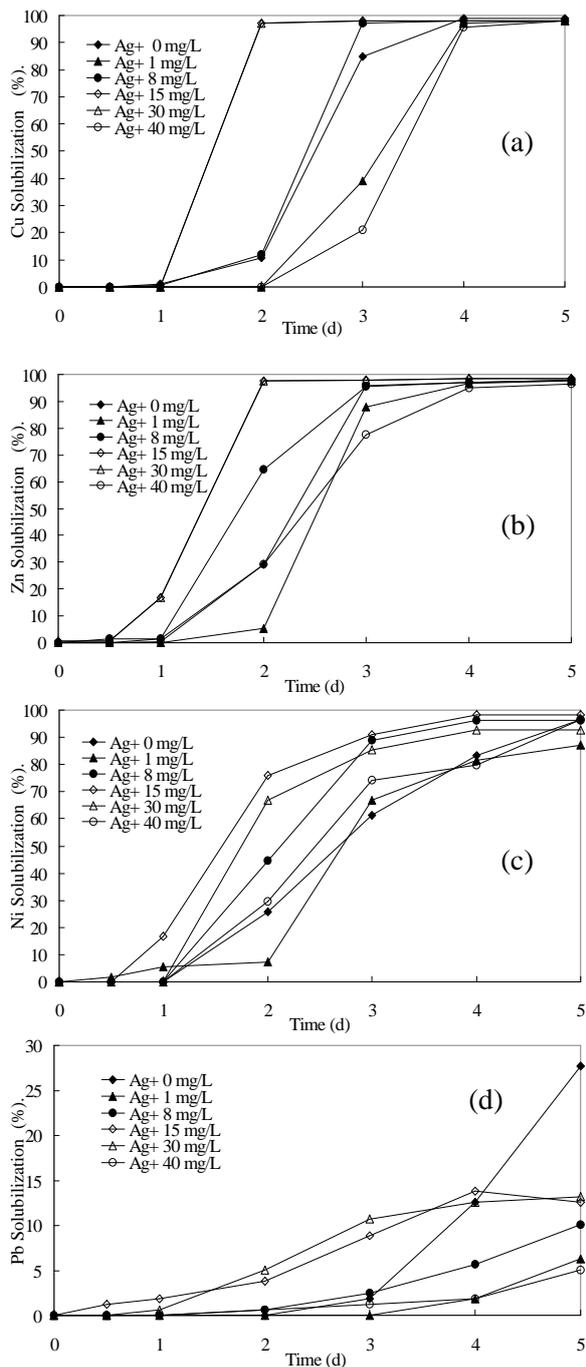


圖 4. 生物溶出法中重金屬之溶出情形

泥中鎳與銅、鋅極為相似。然而，因鉛為底泥中容易與有機物鍵結的重金屬。未添加銀離子的生物溶出程序中，發現鉛溶出趨勢的遲滯期長達二天，溶出效率至反應終點也僅達 28%。由於，本研究是使用元素硫為基質之生物溶出程序，因此反應中微生物代謝元素硫所產生之硫酸根，容易與底泥中溶出的鉛離子形成硫酸鉛

( $\text{PbSO}_4$ ) [8-9]。因此，在本研究反應溶液之硫酸根濃度較高之情況下 (圖 3)，即鉛之溶出效率則較低。然而，添加銀離子於生物溶出程序後，鉛之溶出結果也無法較佳，遲滯期延長至反應第三天，溶出效率至反應終點也僅達控制組的一半，當銀離子濃度分別為 1、8、15、30、40 mg/l 時，溶出效率分別為 6%、7%、13%、13%、13%。無論是對於溶出效率或是速率而言，添加銀離子對鉛底泥中溶出皆無明顯助益。

## 五、參考文獻

- [1] Carranza, F., I. Palencia, and R. Romero, "Silver Catalyzed IBES Process: Application to a Spanish Copper-Zinc Sulfide Concentrate", *Hydrometallurgy*, 44, pp. 29-42 (1997).
- [2] Ballester, A., F. Gonzalez, C. Blazquez, and J. L. Mier, "The use of catalytic ions in bioleaching", *Hydrometallurgy*, 29, pp. 145-160 (1992).
- [3] Gómez, E., E. Román, M. L. Blázquez, A. Ballester, and F. Gonzalez, "SEM and SEM Studies of a Lead Sulphide Bioleaching in Presence of Catalytic Ions", *Minerals Engineering*, 8, pp. 1503-1512 (1995).
- [4] Price D. W., and G. W. Warren, "The Influence of Silver Ion on the Electrochemical Response of Chalcopyrite and Other Mineral Sulfide Electrodes in Sulfuric Acid", *Hydrometallurgy*, 15, pp. 303-324 (1986).
- [5] Ahonen L., and O. H. Tuovinen, "Catalytic Effects of Silver in the Microbiological Leaching of Finely Ground Chalcopyrite-Containing Ore Materials in Shake Flasks", *Hydrometallurgy*, 24, pp. 219-236 (1990).
- [6] Couillard D., M. Chartier, and G. Mercier, "Bacterial Leaching of Heavy Metals from Aerobic Sludge", *Bioresource Technology*, 36, pp. 293-302 (1991).
- [7] Tyagi R. D., D. Couillard, and F. Tran, "Heavy Metals Removal from Anaerobically Digested Sludge by Chemical and Microbiological Methods", *Environmental Pollution*, 50, pp. 295-316 (1988).
- [8] Tyagi R. D., "Microbial Leaching of Metals from Municipal Sludge: Effects of Sludge Solid Concentration", *Process Biochemistry*, 27, pp. 89-96 (1992).
- [9] Chen S. Y., and J. G. Lin, "Influence of Solid Content on Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Sediment by *Thiobacillus* spp.", *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 75, pp. 649-656 (2000).