



行政院環境保護署

107 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

製備多硫化鈣及應用於地下水重金屬污 染整治技術研發

期末報告(定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：朝陽科技大學／環境工程與管理系所

專案主持人：程淑芬 教授

專案執行期間：107 年 01 月 10 日起至
108 年 11 月 30 日止

中華民國 107 年 12 月 印製





目 錄

專案基本資料表

107 年度專案成果績效自評表

期末報告審查意見回覆對照表

期中報告審查意見回覆對照表

申請計畫書審查意見回覆對照表

一、 前言-----	1
1.1 研究目的-----	2
二、 文獻回顧-----	4
三、 研究方法-----	13
3.1 研究內容-----	13
3.1-1 多硫化鈣藥劑製備技術的開發精進-----	13
3.1-2 多硫化鈣適合應用之重金屬作用機制及最佳操作條件建立-----	14
3.1-3 現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術-----	14
3.2 研究步驟-----	15
四、 執行成果-----	17
4.1 石灰、硫磺不同配比製備之多硫化鈣成分與處理效率-----	17
4.2 多硫化鈣對各種重金屬之去除效率-----	23
4.3 大里光正路場址之地下水文模擬結果-----	36
4.4 試驗場址大里光正路 1533 地號監測井設置及監測-----	39
4.5 模場現地跨孔地電阻(CHERT)測定-----	45
4.6 結論與未來工作重點-----	52



五、 研究進度及預期完成之工作項目-----	54
5.1 研究進度甘特圖-----	54
5.2 成果績效-----	56
六、 參考文獻-----	57

圖 目 錄

圖 2.1-1 台中市大里光正路地下水污染管制區-----	7
圖 2.1-2 大里光正路場址 94~100 年所設置之監測井分布位置-----	9
圖 2.1-3 場址地質剖面圖-----	10
圖 2.1-4 民國 97 年場址水位高程圖-----	11
圖 2.1-5 場址監測井分布情形-----	12
圖 4.1-1 製備之產品外觀-----	17
圖 4.1-2 不同配比之多硫化鈣不同施用率對水樣 ORP 之影響-----	18
圖 4.1-3 不同配比之多硫化鈣不同施用率對水樣 pH 之影響-----	18
圖 4.1-4 不同配比之多硫化鈣不同施用率對水樣 DO 之影響-----	19
圖 4.1-5 不同配比之多硫化鈣不同施用率對水樣六價鉻之去除效率-----	19
圖 4.1-6 多硫化鈣施用率對水質特性之影響-----	21
圖 4.2-1 多硫化鈣對鎘、銅、鎳、鉛、鋅之去除效率-----	23
圖 4.2-2 多硫化鈣對鎘之去除效率-----	24
圖 4.2-3 多硫化鈣與鎘水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果-----	25
圖 4.2-4 多硫化鈣與鎘反應沉澱物 XRD 圖普及硫化鎘特徵峰分布位置-----	26
圖 4.2-5 多硫化鈣與鎘反應沉澱物 XRD 圖普及硫特徵峰分布位置-----	26
圖 4.2-6 多硫化鈣對銅之去除效率-----	27
圖 4.2-7 多硫化鈣與銅水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果-----	28
圖 4.2-8 多硫化鈣對鎳之去除效率-----	29
圖 4.2-9 多硫化鈣與鎳水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果-----	30



圖 4.2-10 多硫化鈣對鉛之去除效率-----	31
圖 4.2-11 多硫化鈣與鉛水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果-----	32
圖 4.2-12 多硫化鈣對鋅之去除效率-----	33
圖 4.2-13 多硫化鈣與鋅水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果-----	34
圖 4.3-1 多硫化鈣注入後隨時間分布情形模擬結果-----	37
圖 4.4-1 現地試驗場址整地及設井情形-----	40
圖 4.4-2 現地試驗場址設井及監測情形-----	41
圖 4.5-1 試驗模場井位示意圖-----	45
圖 4.5-2 AB、BC 地電阻率剖面-----	47
圖 4.5-3 AD、DC 地電阻率剖面-----	48
圖 4.5-4 AC、DB 地電阻率剖面-----	49
圖 4.5-5 三維逆推地電阻率切面-----	50
圖 4.5-6 單井電阻率比較圖-----	51

表 目 錄

表 2.1-1 大里光正路地下水污染管制區管制歷程-----	8
表 2.1-2 大里光正路場址 94~100 年設置之監測井資料-----	10
表 2.1-3 監測井 B00113、L00065 歷年鉻濃度監測結果彙整表-----	12
表 4.1-1 不同硫磺/石灰比率所製備之多硫化鈣成分-----	17
表 4.3-1 模式模擬參數摘要表-----	36
表 4.4-1 監測井構造紀錄表-----	42
表 4.4-2 第一次四口井水質監測結果-----	43
表 4.4-3 四口井不同深度土壤鉻含量-----	43
表 4.4-4 第二次四口井水質監測結果-----	44
表 4.5-1 地下水分層採樣分析結果-----	51





專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別 (單選)		☐ 研究專案 ☒ 模場試驗	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		朝陽科技大學環境工程與管理系					
機構地址		台中市霧峰區吉峰東路 168 號					
計畫主持人		程 淑 芬		職等／職稱		教 授	
協同主持人		周 奮 興		職等／職稱		富立業公司董事長	
專案 名稱	中文	製備多硫化鈣及應用於地下水重金屬污染整治技術研發					
	英文	Preparation of calcium polysulfide and remediation technology research of heavy metal contaminated groundwater by calcium polysulfide application.					
	關鍵字	groundwater, polysulfide, heavy metal, reduction, stabilization					
執行期程		自民國 107 年 01 月 10 日起 至民國 108 年 11 月 30 日止					
計畫主持人		姓名：程淑芬		Email：shufen@cyut.edu.tw		專線：04-23323000-4237 手機：0952601977	
專任助理		姓名：洪湘閔		Email：bluejaemi@gmail.com		專線：04-23323000-4592 手機：0985106445	
經費 分析 總 表	專 案 預 估 經 費		第一年 金額		第二年 金額		編列說明
	1.	人事費用		554,000	604,000	(1~5 項相加之 50%為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費		0	0	(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用		912,000	1,156,000	(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用		25,000	25,000	(差旅與租賃費用)	
	5.	雜支費用		35,000	35,000	(1~6 項相加之 5%為限)	
	6.	行政管理費		144,000	180,000	(1~5 項相加之 10%為限)	
		專案計畫申請總金額		1,670,000	2,000,000	總金額：3,670,000	

專案主持人(簽名及蓋章)：_____

日期：_____





行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

107 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：107 年 10 月 29 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☐ 研究專案 ☒ 模場試驗
研究主題	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		
申請機構系所	朝陽科技大學環境工程與管理系	計畫主持人	程淑芬
專案名稱	製備多硫化鈣及應用於地下水重金屬污染整治技術研發		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。（僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數）

（一）學術面

項目 \ 目標達成程度			申請 預估 數	第一年 工作進 度達成 數	第一年 期中 達成數	第一年 期末 達成數	第一年 結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 學術產出發表名稱)
A 學術 產出 及 活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文						
		(2)研討會論文	2	1	0	1	100%	『多硫化鈣處理 銅、鉛污染地下水 之可行性』
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1(2)	1	0	1	100%	Simple Calcium Polysulfide Preparation Method for Remediating Copper- and Lead-Contaminated Groundwater
		(2)研討會論文	1	1	0	1	100%	『Preparation of Calcium Polysulfide to Remediate Groundwater Contaminated by Cr(VI)』
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告						
		(2)研究報告						
	4.專著 (本數)							
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會						
		(2)成果發表會						



項目 \ 目標達成程度			申請 預估 數	第一年 工作進 度達成 數	第一年 期中 達成數	第一年 期末 達成數	第一年 結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 學術產出發表名稱)
		(3)論壇						
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
(2)技術平台								
B 人才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	8	5	5	5		
		(2)博士						
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊						
		(2)跨機構團隊						
		(3)形成研究中 心						
		(4)形成實驗室						
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						



(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智 慧 財 產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申 請 中	發明						
			新型/設計	(1)		0	0		專利申請或SCI期刊論文
			合計						
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	3.技術移轉 (專利)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	4.技術移轉 (應用技術)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟元)							
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)							
(2)品種/系(件數)									
C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數							
		金額(仟元)							
	7.促成投資	件數							
		投資金額(仟元)							
	8.促成取得 業界科專	件數							
		業界投資金額(仟元)							
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)							



(三) 政策面

項目 \ 目標達成程度		申請預估數	工作進度達成數	期中達成數	期末達成數	結案達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
		(3)規範					
		(4)標準					
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)						
	5.獲得獎項(件數)						
	6.提升能源效率(%)						
	7.節能減碳效率(%)						
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。(簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限)

本研究之成果及應用價值包括三個部分：第一部分為多硫化鈣藥劑的開發精進，針對不同添加劑以及原料配比對於藥劑反應性的影響進行研究，使藥劑的成效能再進一步優化，並建立產品的品質驗證程序，自行開發國內整治所需藥劑。第二部分為多硫化鈣適合施用之重金屬污染物研究與最佳操作條件建立。確定多硫化鈣對銅、鋅、鎳、鉛、鎘等各種重金屬污染地下水整治的適用性，以及最佳操作條件，分析多硫化鈣對各種重金屬之去除產物，建立多硫化鈣去除各種重金屬之反應機制，提升多硫化鈣技術的應用範圍。第三部分為現地模場試驗計畫，以台中市大里區光正路地下水污染管制區進行現地模場試驗，藉由自製藥劑施用與成效評估，建立多硫化鈣現地還原穩定法之整治技術。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		主持人：程淑芬
計畫名稱	製備多硫化鈣及應用於地下水重金屬污染整治技術研發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. S/石灰不同比例製作多硫化鈣成份之成份穩定性及效果，目前以 2：1 作為後續執行之依據。 2. 反應後之 S 化物(eg CdS)及 S 之 XRD 圖譜與多硫化鈣反應物之 XRD 同時示出。 3. 反應後物質及反應對地下水質(pH、DO、ORP)長期影響？ 4. 建議不宜用地下水 Cu(100mg/L)來作研究，實際上不可能發生這種污染場址。		1. 從目前研究結果顯示，硫磺與石灰添加比例 2：1 時，未反應之殘留物仍有硫磺，顯示硫磺施用率不是限制因子，主要應受溶解度所限制，因此後續仍以 2：1 比例進行配製。 2. 本計畫沒有購買各種金屬硫化物之標準品，沒有檢測各種金屬硫化物之 XRD 圖譜。但從資料庫可以比對各種硫化物之圖譜，已補充於修正報告中。 3. 反應後物質及反應後對地下水質長期影響，於 108 年度將以管柱試驗及現地試驗進行探討。 4. 感應委員建議，目前國內對於銅地下水污染案件確實還未看到濃度有高達 100 ppm 的情形，但對六價鉻在台中工業區以及台中大里光正路都有出現將近 100 ppm 的情形。考量高濃度重金屬污染一般不建議使用現地穩定法，108 年度會針對濃度低於 5 ppm 的情形進行試驗。	
委員二 1. 實驗室測試重金屬濃度在 100mg/L 左右，與實際地下水污染之水質在 0.5mg/L 左右，如何能適用現場？ 2. 鉻地下水超標中之鉻以三價、六價來表達是否與實際狀況相符，宜探討。 3. 所配置之多硫化鈣之型式為固體或液體，如何施用。另重金屬為保守性物		1. 目前以 100 ppm 進行試驗，主要想先了解多硫化鈣對各種重金屬之去除效率。現地穩定法一般建議在低濃度污染時使用，後續 108 年度會針對低濃度情況再進行試驗。 2. 目前主要以總鉻及六價鉻兩種方式來表示地下水中的鉻。從目前幾個鉻污染場址地下水分析結果顯示，總鉻中有 90% 以上的鉻都屬於六價鉻。經	



質，宿命如何？	多硫化鈣處理後六價鉻及總鉻濃度都可以降低。 3. 所配製的多硫化鈣為液體，水溶性高。未來灌注試驗，第一階段將稀釋大約 100 倍後進行灌注，監測水質變化情形。若強度可再加強，第二階段將採用原液灌注後再注入清水加速擴散。重金屬不會分解，現地穩定法即是讓其穩定在地質中，因此其產物在地下水環境之穩定性是後續要再探討的部分。
委員三 1. 完成精進多硫化鈣裝備技術，提升產品反應性及延長產品的作用時效。 2. 建議未來可以進行成本效益分析。 3. 建議就加入硫化鈣後之反應後之產物，確認成分，並探討長久的時間後對土壤地下水之影響。 4. 建議就抽出與注入方式在模場測驗的影響評估。	1. 本計畫第一年針對原料配比進行試驗，結果顯示硫磺與石灰之配比 2：1 已足夠。從研究顯示多硫化鈣之穩定性會隨時間變化，後續會針對產品穩定性再進一步確認，並探討是否有延長產品穩定性之方法。 2. 感謝委員建議，成本效益在研究完成時會進行分析。 3. 從 XRD 分析結果，多硫化鈣與鉛、鎘、銅之反應生成物主要為硫化物，但鋅、鎳與鉻成分比較複雜，後續須再進行探討。反應產物在地下環境中之穩定性是本技術最關鍵的重點。後續會再透過管柱試驗探討長久時間，一般地下水環境條件下，生成物之穩定性。 4. 本計畫曾針對大里光正路及新北市二個鉻污染場址抽取地下水進行多硫化鈣處理試驗，去除效果皆相當好。未來在現地模廠試驗將探討多硫化鈣在地下水中的流佈情況，以及對地下水質之影響，評估現地施用劑量範圍。
委員四 1. 研究進度符合規劃。 2. 報告誤植處：第 15 頁 [1]「1：4」、第 48 頁「視電阻」。 3. 第 15 頁研究內容 1.[3]多硫化鈣產品成分與功效檢驗之確認方法？[4]添加不	1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員指正。第 15 頁「1：4」應為「1：5」；第 48 頁「視電阻」應為「地電阻」已修正。 3. 本研究藉由產品成分組成及反應生成物分析來確認產品的成分。但結果發現產品中並非只有多硫



同界面活性劑之研究成果？ 4. 實驗成果均為添加於試劑水中，但現地水、土中有 buffer 存在，對成效之影響？用現地水試驗？ 5. 多硫化鈣與不同金屬之反應速率不同，長時間之反應測試，及反應產物之安定性確認很重要，以提升實場應用性。	化鈣成分，且產品中的多硫化鈣成分並不穩定，此結果也從文獻得到證實。因此成分確認不太可行。直接量化產品處理功效較容易。目前改變界面活性劑添加率，結果顯示，不同添加率對處理成效並未有顯著差異。後續會再比較不同成分界面活性劑之影響。 4. 感謝委員指導。本研究目前有採取現地地下水與試劑水進行比較，處理效率並未有顯著差異。土壤的影響後續會再設計試驗進行探討。 5. 感謝委員指導。後續會以管柱進行試驗，探討長時間及一般地下水環境條件下，不同金屬生成物之穩定性。
委員五 1. 建議補充整治場址中的六價鉻含量。 2. 第 17 頁指出，單純調整硫磺與石灰的添加比例無法有效提升多硫化鈣中硫的含量，建議補充說明改善策略。 3. 根據表 4.1.1，當硫磺與石灰添加比例為 2：1 時，所得到的多硫化鈣的 S/Ca 莫爾比為 0.92 顯然不是報告中所提到的 CaS_5，請補充說明。 4. 圖 4.2.1 及 4.2.2 所指的去除率應該是指液相中重金屬的去除率，是否是由於重金屬與硫形成沉澱的結果。如此，重金屬仍然存在系統中(只是以不同的形式)，建議對於現場整治的效益宜補充說明。 5. 本案重點重金屬之一為六價鉻，建議補充多硫化物還原六價鉻的相關數據。	1. 大里光正路污染控制場址近一年地下水六價鉻濃度曾經測得高達將近 90 mg/L，本計畫模廠試驗區鄰近監測井 B00113 及 L00065 近一年濃度最高值分別大約在 1.5 mg/L 及 0.5 mg/L 左右。本計畫所鑿設之 4 口井，鉻濃度最高為 0.351 mg/L。各口井各主要以六價鉻為主，約占總鉻含量 80~90%。 2. 增加硫磺比例無法提升多硫化鈣中硫的含量，主要因反應殘留沉澱物中仍有許多硫磺存在，顯示，硫磺量是足夠的。本研究認為硫的溶解度應該是主要限制因素，要增加多硫化鈣中硫的含量，必須提升硫的溶解度，改變酸鹼值可能是方法之一，但是否可行還必須有更多試驗才能了解。 3. 從文獻中了解，產物中硫與鈣並非只以多硫化鈣型態出現，還包括硫、硫酸鈣、硫代硫酸鈣及硫化氫等，因此 S/Ca 含量莫爾比無法代表多硫化鈣 CaS_x 中 x 的數值。 4. 多硫化鈣穩定法之目的即是希望重金屬形成穩定之沉澱物從地下水中去除。因此沉澱物之穩定性



	是重要關鍵。此外土壤中重金屬濃度不能因沉澱物而超標，因此現地化學穩定法適合低濃度重金屬污染地下水的整治。 5. 感謝委員建議。本計畫今年度主要以鉻以外之重金屬銅、鋅、鎳、鎘及鉛為主。下一年度會以低濃度條件進行試驗，會先以鉻之成效進行試驗。
土污基管會 本計畫為兩年期計畫，建議第二年期之實際研究成果可發表至國內外期刊或研討會。	感謝建議，遵照辦理，



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		主持人：程淑芬
計畫名稱	製備多硫化鈣及應用於地下水重金屬污染整治技術研發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 期中報告對計畫執行現況、流程及方法已具體說明。		1. 感謝肯定。	
2. 本計畫無自籌款。		2. 本計畫確定無自籌款。	
3. 期中報告對本計畫後續執行工作項目已說明(p.36)。		3. 感謝肯定。	
4. 計畫執行進度與預定進度相符，並未落後。		4. 感謝肯定。	
5. 期中報告顯示計畫研究內容與原計畫目的相符。		5. 感謝肯定。	
6. 期中報告的初步成果顯示，依據原計畫設計與初步成果所提出之討論與建議合理。 (1) 供試藥劑的開發已在之前的計畫中完成(計畫目標(一) 3.則相對具有意義)。 (2) 5.1 節，機制? 建議討論。 (3) 5.1 節，關鍵影響因子?建議討論。		1. 感謝肯定。針對 5.1 節多硫化鈣對各種重金屬之去除機制，後續將進行沉澱物分析鑑定，從沉澱物能較明確推測反應機制。針對關鍵影響因子，目前正在進行試驗，結果將於期末報告中探討。	
7. 期中報告的初步成果顯示，目前的研究成果符合原計畫書所預期的成果。		7. 感謝肯定。	
8. 期中報告的初步成果顯示，本計畫已有初步研究成果，報告中說明已有多位碩士研究生助理或工程師參與試驗，培育土水整治相關人才。		8. 感謝肯定。	
9. 期中報告已有初步成果，本成果是否可獲得專利或技術轉移，尚待未來期末報告中說明。		9. 感謝肯定。本計畫之成果規劃將彙整成論文投稿於國際期刊。	
		10. 感謝肯定。	



10. 期中報告已有初步成果，本研究可提升國內土壤與地下水污染整治技術與應用，符合政策。也可提升國內土水整治事業的發展，對社會經濟發展有助益。	
委員二 1. 請補充說明多硫化鈣之特性分析結果，相關製備試驗之結果並未說明於期中報告。 2. 圖 5.1.1~5.1.6 呈現之數據不宜判讀，建議宜重新繪製，以利討論與分析。 3. 5.3 節之模擬分析結果，建議宜更加清楚與討論。 4. 5.4 節之現地試驗，建議針對場址現況以及相關背景資料予以敘明；同時選點注藥之評估基準，建議亦應詳加說明，以確認場址及選點之代表性。	1. 目前針對不同硫磺/石灰比例所製備之多硫化鈣，其組成及對六價鉻之去除效率差異不大，相關結果皆已呈現於 5.2 節。 2. 感謝委員指導，後續將改以彩色呈現以利判讀。 3. 感謝委員指導，目前 5.3 節之模擬僅作為設井配置之參考，後續注藥結果將與模擬結果比對探討。 4. 場址現況及相關背景資料已整理於第三章。
委員三 1. 表 5.4.2 所列 D1 及 D2 井於深度 28 公尺之土壤鉻含量大幅上升，且兩次量測數值之差異甚大，原因為何，應加以說明。 2. 表 5.2.1 所列製備之多硫化鈣成分是否正確？以硫磺/石灰=2/1 為例，含水率 94.84%，S 含量為 56.92%，兩者相加以超過 100%，殊不合理，宜在確認數據之正確性。 3. 報告中提及多硫化鈣對銅，鎘，鉛亦有不錯的去除效果，建議應說明其去除機制。	1. 鑽井過程每 2 公尺深度之土壤收集成一個樣品，推測應在某一深度之土壤樣品鉻濃度較高，此部分將再與地球物理針對地質探測結果相互比對，再確認原因。 2. 感謝委員指導。硫含量百分比是針對固體部分，報告中未說明清楚，後續會修正說明。 3. 多硫化鈣對各種重金屬之去除機制，後續將進行沉澱物分析鑑定，從沉澱物能較明確推測反應機制。
委員四 1. 建議宜對配製多硫化鈣再提昇硫比例之規劃與預期可能效益進行相關試驗。 2. 建議宜對提昇 Cr、Ni、Pb 之去除率作為試驗後續模場操作基礎。	1. 目前針對不同硫磺/石灰比例所製備之多硫化鈣，其組成及對六價鉻之去除效率差異不大，後續將針對其它可控制的條件，如酸鹼度、界面活性劑添加率等再試驗看看。 2. 感謝委員指導。後續將先釐清反應機制，再進一步探討提升去除效率之可行性。



委員五 1. 多硫化鈣對不同重金屬去除效果差異大，宜探討原因。 2. 硫磺/石灰比例倍數增加，但成品含 S 量提升僅<5%。可再優化的方向為何？ 3. 進度符合預期規劃。	1. 多硫化鈣對各種重金屬之去除機制，後續將進行沉澱物分析鑑定，從沉澱物能較明確推測反應機制，才能了解去除效率不同之原因。 2. 感謝委員指導。提升硫磺/石灰比例所製備之多硫化鈣，其組成及對六價鉻之去除效率差異不大。後續將針對其它可控制的條件，如酸鹼度、界面活性劑添加率等再試驗看看。 3. 感謝肯定。
委員六 報告中於實驗室之初步試驗為針對銅、鋅、鎳、鉛及鎘 5 項重金屬進行去除效率分析，惟未提及本次模場現地試驗待去除之主要污染物質重金屬鉻之相關去除效率分析，請補充說明。	多硫化鈣對鉻之去除效率試驗主要在去年度執行，本年度主要針對不同硫磺/石灰比例所製備之多硫化鈣進行六價鉻去除試驗，結果如圖 5.2.2 所示。多硫化鈣施用率體積比達百分之一時，六價鉻之去除率可達 100%。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：程淑芬	NO：05
計畫名稱	製備多硫化鈣及應用於地下水重金屬污染整治技術研發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 本場址之預警井之 Cr 濃度已明顯下降，是否需作相關模場試驗，另只對一監測井作注藥是否達相關效應。 2. 本研究多硫化鈣 pH11~12，是否對風險及影響需評估。 委員二： 1. 本計畫為延續性計畫，前期研究已有初步成果，本年度以模場試驗為主。 2. 穩定性(再溶出)的說明。 3. 具實務應用潛力。 4. 經費編列過高。 5. ALK 是否列入評估。 6. 經濟性(產品)評估。 委員三：		1. 本場址從發現至今已歷經 18 年，B00113 監測井鉻濃度持續都有超標情形。本計畫區隔目前進行整治中的三個控制場址，從其下游光正路 212 巷開始進行注藥圍堵，防止污染物往下游擴散並進行改善，以 B00113 監測井做為監測標的，並非只針對一監測井注藥。 2. 感謝委員指導，試驗過程會特別針對多硫化鈣對水質的影響進行評估。目前有相關文獻指出，在整治後 1 年內水質 pH 可回到背景值。 1. 感謝委員支持模場試驗。 2. 感謝委員指導，穩定性是計畫要探討的重點之一。目前透過管柱試驗，鉻有微量的釋出，原因及型態為何，是否有抑制方法，也是後續要持續研究的重點。 3. 感謝委員肯定。 4. 因現地試驗所需要的經費較難掌控，本計畫會樽節使用經費，若有充裕經費將擴大試驗改善範圍。 5. 感謝委員指導，鹼度的問題在試驗加藥過程會謹慎，隨時監測，並避免水質的過度異常情形。 6. 感謝委員指導，產品經濟性待製程確認後會詳細評估。	



1. 目前欲做試驗之範圍是否屬於已公告之場址？ 2. 多硫化鈣的備製將來欲申請專利，如何與已商品化之區隔。 委員四： 1. 本計畫對於製備多硫化鈣之方法，係為實驗室之規模，未來如何提升為現地應用之規模？建議應予說明。 2. 自行製備之多硫化鈣與商業規格之性質特性比較，應有具體之評估機制。 3. 如何評估現地地下水之整治成效？操作條件與添加劑量，以及欲達成之目標或查核指標，建議應於計畫書中敘明。	1. 目前試驗範圍屬於地下水污染管制區。但不在控制場址及控制場址改善範圍，不會影響控制場址的整治情形。 2. 目前研發之產品主要用於地下水重金屬的整治。目前的商品主要用於果樹的病蟲害防治，用途不同，配比及添加劑不同。 1. 目前製備多硫化鈣之設備簡單，且藥劑添加量不會太多，要提升至現地應用規模在實驗室製備仍能負荷。 2. 感謝委員指導，自製多硫化鈣特性，以及與商業產品的比較為本計畫重點之一，本計畫會研究出較具體的評估機制。 3. 整治成效從下列幾個角度評估：1.藥劑的流佈監測。2.藥劑施用前、後對水質影響。3.藥劑施用前、後銻濃度的變化。4.因此地下水污染管制區範圍相當大，將以 B00113 監測井的改善做為標的。
本署審查意見	計畫單位回覆
1. 本案之施作地點是否於控制場址中，責任之區分為何，目前是否已在整治？ 2. 是否有替代之試驗場址？ 3. 本年度研究為 106 年度研究成果之延續，是否可以加速進行模場之作業，不需進行兩年期之研究？ 4. 本計畫所研究之多硫化鈣與市售之差異為何？ 5. 請說明本研究預計申請之專利項目為何？	1. 目前試驗範圍屬於地下水污染管制區。但不在控制場址及控制場址改善範圍，不會影響控制場址的整治情形。 2. 其他替代場址如台中工業區，但因台中工業區的地下水位非常深，若要鑿井，每口井的單價非常高，較不建議做為試驗場址。 3. 106 年度模場研究計畫主要為研究性質，著重在藥劑的開發、功能測試及探討水質參數的影響。對於現地應用還有許多現場參數須調查；設井、灌注方式等皆須再試驗，需要較多的時間才能進行。 4. 目前的商品主要用於果樹的病蟲害防治，本計畫開發之產品主要用於地下水重金屬的整治，用途不同，配比及添加劑不同。 5. 申請專利項目包括兩個部分，一個是針對藥劑的研發；另一個是地下水重金屬的整治技術。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☒修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	☐ 研究計畫 ☒ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：程淑芬 NO：05	
計畫名稱	製備多硫化鈣及應用於地下水重金屬污染整治技術研發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 多硫化鈣已有多項商品以商業化且用於實際地下水整治場址，建議對實驗室開發之多硫化鈣之穩定性、品質及與水環境反應影響需長時間評估。 2. 本試驗之實場已積極進行整治，而近期成果報告在下游監測井汙染物濃度有下降，顯示目前整治已有相關成效，是否需投入此規模之試驗宜考量。 3. 本研究第一年主要為實驗室多硫化鈣製備，且應用實場之灌注井只有 1 口，建議經費應大幅調降。		1. 感謝委員指導，本計畫會遵照委員建議，針對多硫化鈣施用後對污染物之長期穩定性及水質影響進行探討。 2. 依台中市環保局之監測資料顯示，本試驗區域長期以來地下水污染物鉻經常都仍呈現超標情況。因經費核定未補助原先規劃規模試驗，目前試驗範圍縮減至監測井 L00065 局部區域。 3. 本計畫原先規畫第一年設置一排注入井約需 15 口井，攔截污染物往下游擴散。因核定經費未補助，本次修正灌注井調整為 2 口，成效監測井 2 口。若只有 1 口灌注井所注入之藥劑難以形成足夠之處理區域，難以進行試驗成效評估。若要以地電阻進行藥劑流佈監測，至少須從新配置 4 口井才能施測。	
委員二： 1. 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫。 2. 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳。 3. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明(本計畫屬於模場試驗計畫，補助經費較高，研究成果在實務應用性的說明應更具體完整)。 4. 本專案預估之成果績效包含論文發表(研討會或期		1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員對本計畫的期許。原規劃現地試驗規模未獲補助，目前在現地試驗方面規模已大幅縮減。本計畫會在現有的現地試驗規模下，加強建立實務應用技術。 4. 感謝委員的指導。未來研究成果在實務應用性方面會加強。	



刊論文)(本計畫屬於模場試驗計畫,研究成果的實務應用性相對關鍵)。 5. 本研究計畫書撰寫具體。 6. 本研究計畫書所擬定的研究方法可行。 7. 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果,對未來土壤或地下水污染場址調查整治(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體,有待未來執行成果的說明)。 8. 本研究計畫書的文獻蒐集尚完整,對國內外本研究領域的現況了解。 9. 本研究專案執行期限合理。 10. 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明,但對實務應用性的說明卻不具體。 11. 本研究專案經費編列過高。 12. 本計畫屬延續性計畫。 13. 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表、專利取得為主。 14. 本研究計畫已依原計畫構想書時的審查意見修正。	5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定。 7. 預期研究成果的實場應用性,因還未完成研究試驗,問題還未釐清,較難具體說明。未來計畫完成後會遵照委員建議,再更完整、具體說明。 8. 感謝委員肯定。 9. 感謝委員肯定。 10. 感謝委員指導。對實場應用性的預期成果,因還未完成研究試驗,問題還未釐清,較難具體說明。未來計畫完成後會遵照委員建議,再更完整、具體說明。 11. 感謝委員建議。經費已大幅刪減。 12. 感謝委員肯定。 13. 感謝委員肯定。 14. 感謝委員肯定。
委員三： 1. 應說明協同主持人周奮興是以個人身份或是專業技術顧問公司協辦模場試驗中之部分工作。 2. 本計畫之模場係屬有明確污染行為人之案場,因此不得有角色利益衝突的情事。	1. 協同主持人周奮興先生主要是以個人身份擔任協同主持人,負責指導現場設井、採樣及藥劑灌注等工作。整體試驗工作除設井外皆由朝陽科大來執行。 2. 本模場計畫之進行皆在公告場址之整治範圍外,完全不涉及整治場址。
委員四： 1. 本計畫自行製備之多硫化鈣,相關產品之品質驗證與作業檢驗方式,應於計畫執行前予以確認。	1. 感謝委員指導。產品驗證與作業方式已有規劃,是否可行,要待試驗後才能確認。 2. 原規劃第一年即要進行 15 口藥劑灌注井的設置及施灌藥劑。目前因經費未獲補助,重新規劃第一年仍保留 2 口注藥井的設置,以及



2. 本計畫第一年度仍為實驗室測試，第二年度方進行現地模場試驗，故第一年之計畫經費應予以調整。 3. 未來現地模場試驗，當多硫化鈣添加於地下水，其餘與 Cr^{+6} 反應外，其他重金屬之競爭反應，勢必影響添加量，如何評估施用藥劑之數量及其施用方式？另反應生成之沉澱物，對後續地下水之影響為何？亦應有一併之評估與說明。 4. 與商業化之多硫化鈣之比較，除產品品質特性外，未來商業化發展之成本效益分析亦宜列入為佳，以利後續技術推廣之參考	初步的藥劑灌注試驗。 3. 感謝委員指導。地下水中除非有其他重金屬污染，否則其他重金屬的含量相當的低，若屬於背景濃度範圍，其他重金屬含量對藥劑的用量影響相對較小，前期研究已有採集現地地下水進行試驗，影響不顯著。若屬於高濃度重金屬污染情形，前期研究顯示，多硫化鈣對其他重金屬亦具有穩定成效。透過本年度研究，可了解各種重金屬對藥劑的需求比例，在藥劑施用量上可併入估算。反應生成物穩定性，及對水質的影響，本計畫一直都持續列入監測範圍。 4. 感謝委員指導，遵照辦理。
本署審查意見	計畫單位回覆
本署意見 1. 經費編列合理。 2. 請於計畫書修定稿中補充說明與協同主持人之合作方式。	1. 感謝肯定。 2. 協同主持人係以個人方式擔任協同主持人。主要提供現地試驗工作的指導。試驗工作除鑿井外皆由朝陽科技大學親自執行。



一、前言

重金屬污染地下水的案例國內時有所聞，如台中大里光正路、台南永康煜林企業、桃園大園三府實業的鉻、鎳污染；台中工業區、漢翔公司台中一廠、瑞昌彩藝公司、新北三重頂崁段、彰化芳苑學一企業、桃園八德永華機械的鉻污染；台南順翔工業、桃園觀音佶鼎公司、彰化和美榮通工業的鎳污染；桃園揚寶實業的銅污染；台南永康的台灣杰士、桃園八德泰鋒染化工的鉛污染，以及高雄永安佑盟工業的鋅、鎳污染等等。地下水重金屬污染處理是一個棘手的問題，因重金屬無法分解，可以應用之整治技術相當有限，且一旦污染擴散，污染的範圍相當的廣，整治經費也相對遽增。地下水重金屬污染目前最主要處理方式為抽出處理。抽出處理可以移除重金屬污染物，但當地下水污染分布範圍廣時，所需抽出處理的地下水量相當的多，不僅抽出處理費用龐大，若處理水無法回注，也會造成地下水資源的浪費。對於污染源不明確、污染擴散範圍大之場址，採用現地處理技術相對較具有經濟效率。

目前國內地下水重金屬污染以六價鉻的案例最多，六價鉻具有高毒性及高移動性，若能將其還原成三價鉻，三價鉻是人體必需之微量元素，不僅毒性降低，也會形成移動性較低的三價鉻沉積物如 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。因此對於六價鉻，甚至其它重金屬如鎳、鉛的污染，採用化學還原穩定法有其應用性。藉由化學還原反應降低污染物毒性或以形成沉澱物的方式降低重金屬移動性或減少地下水中重金屬濃度，是地下水重金屬污染較經濟可行的整治技術之一。

化學還原、穩定法經常所使用的藥劑包括：多硫化鈣(calcium polysulfide)、奈米零價鐵、石灰、硫酸亞鐵(ferrous sulfate, FeSO_4)、亞硫酸氫鈉(sodium hydrogen sulfite, NaHSO_3)、硫代硫酸鈉(sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、二硫亞磺酸鈉(sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)等(Chrysochoou and Ting, 2011)。在國內目前也有搭配生物厭氧還原技術來達到六價鉻還原穩定的嘗試。多硫化鈣還原穩定法，可同時搭配於抽出處理或現地處理的整治工法。近年在國外應用於處理鉻鐵礦砂殘渣，證實有還原六價鉻的處理能力。此外，國外多個六價鉻污染場址也嘗試以多硫化鈣進行處理，皆顯示對六價鉻的還原及穩定具有顯著的成效。



在 106 年度環保署的模廠試驗計畫，研究團隊探討多硫化鈣對六價鉻的還原去除反應，證實在實驗室中多硫化鈣確實能在短時間內去除地下水質中的六價鉻。研究團隊也自行研發多硫化鈣的製備技術，產品經實驗證明較市售產品有較佳的反應性。本計畫延續 106 年度模廠試驗計畫成果，精進藥劑的製備技術，拓展藥劑的應用範圍，並藉由現地模廠試驗，建立多硫化鈣還原技術之現地施作技術。

1.1 研究目的

地下水重金屬如鉻、鎳、鉛、鋅等污染的問題近年在國內時有所聞，國內過去對於地下水整治技術的開發與研究多著重於總石油碳氫化合物及含氯有機物的污染問題，對於重金屬污染整治技術的開發與研究相對較缺少。目前國內許多地下水重金屬污染場址的整治主要都以抽出處理為主，但對於污染來源不明確、污染擴散範圍廣大的場址，面臨技術缺乏的困境，亟需開發本土適用之整治技術。多硫化物還原法在實驗室對於六價鉻確實具有相當高的還原效率，但目前在國內藥劑的取得不易、價格相對較高，限制整治技術的發展性。

本研究目的包含三個部分：第一部分為藥劑的開發精進；第二部分為多硫化鈣適合處理之重金屬項目與最佳操作條件建立；第三部分為現地模場試驗，建立多硫化鈣現地整治技術。

第一部分為藥劑的開發精進。本計畫針對不同添加劑以及不同原料配比製備多硫化鈣，探討不同配比所製備之多硫化鈣之反應性，進一步優化藥劑的成效。另外，目前所使用之多硫化鈣在地下水中反應及流失速度相當快速，是否可以製備成緩釋型的型態，讓多硫化鈣緩慢而長時間的釋出，達到長效型的作用也是接下來要精進的方向之一。目前所製備的多硫化鈣，產品品質尚未驗證，接下來要尋找適當的方法來檢測產品的品質，做為藥劑成分檢驗方式，建立產品的品質檢測程序。

第二部分為多硫化鈣適合處理之重金屬項目與最佳操作條件建立。目前多硫化鈣大多使用於六價鉻的還原穩定，從 106 年度環保署的模場試驗計畫初步試驗



結果顯示，多硫化鈣對於其他列管的重金屬包括銅、鎘、鉛、鋅、鎳等也具有移除的作用。因此透過本計畫進一步確定多硫化鈣對各種重金屬的去除效率，以及最佳操作條件，分析多硫化鈣對各種重金屬之去除產物，建立多硫化鈣去除各種重金屬之反應機制，提升多硫化鈣技術的應用範圍。

第三部分為現地模場試驗，建立多硫化鈣現地整治技術。本計畫以台中市大里區光正路污染場址進行現地模場試驗，藉由藥劑施用方式與成效評估，建立多硫化鈣現地還原穩定之整治技術。

透過本計畫將建立多硫化鈣之製備技術，降低藥劑取得的成本。確認多硫化物適合整治之重金屬種類及作用機制，並建立現地施用技術，對於國內重金屬污染地下水整治技術之開發具有創新性及發展性。



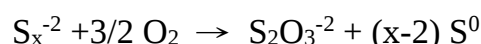
二、文獻回顧

多硫化鈣之主要成分為五硫化鈣 (CaS_5)，五硫化鈣是一種強還原劑，也是一種鹼劑，其水溶液之 pH 值大約在 11~12 之間。將五硫化鈣水溶液添加到六價鉻污染的土壤或地下水中，五硫化鈣在厭氧環境下與六價鉻接觸後可產生還原反應，六價鉻可被還原成三價鉻，形成氫氧化鉻 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉澱物或更穩定的礦物態，反應如下列反應方程式所示(Wazne et al., 2007；Chrysochoou and Ting, 2011)。

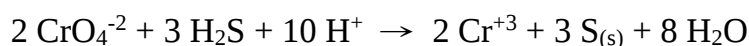
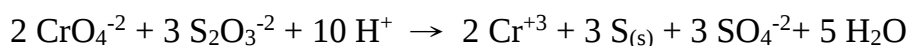


Wazne et al.(2007)指出，此反應式為一可逆的反應，然而在一般自然的地下水環境下，此一反應趨向於往右邊平衡。

在好氧環境中時，多硫化物會產生氧化反應，硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$)是主要物種之一，反應如下所示(Avrahami and Golding, 1968；Chrysochoou and Ting, 2011)：



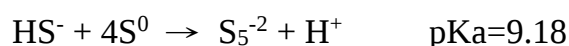
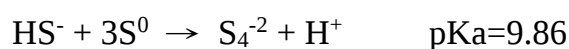
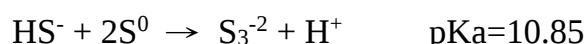
硫代硫酸根也是一種還原劑，Buisman et al.(1990)及 Yahikozawa et al.(1978)指出硫代硫酸根也具有還原六價鉻的能力；Aratani et al.(1978)指出硫代硫酸鈣及硫化氫也具有還原六價鉻成三價鉻的能力，其反應如下所示：



Dhawale(1993)指出多硫化物中硫代硫酸根的含量比例與溶液中之含氧量及 pH 值有關。Chrysochoou and Ting(2011)研究指出，當溶液 pH 值增加時越有助於硫代硫酸根的形成，當 pH 值為 6 時溶液中主要之物種為 S^{-2} ；pH 值為 7 時溶液中主要之物種為 S^{-2} 和硫代硫酸根；pH 值為 8 時溶液中主要之物種只有硫代硫酸根。Chrysochoou and Ting(2011) 研究指出，硫代硫酸根要將六價鉻還原必須在非常強酸的環境下才會發生反應；Baldea and Niac (1970)研究指出，當 pH 高於 2.5 以上時，硫代硫酸根對六價鉻的反應動力常數幾乎是零。IETEC(2005)報告也指出，硫代硫酸鈉在中性 pH 下，經過 3 小時對六價鉻沒有產生還原反應。



Chrysochoou and Ting(2011)指出，多硫化物對六價鉻的還原反應受到 pH 值及含氧量所影響。在厭氧環境下，pH 值在 6.5~8.5 之間，反應速率隨 pH 值越高而越慢。Chrysochoou and Ting(2011)指出多硫化物在水溶液中是易揮發且不穩定的，大部分長鏈的多硫化物在高 pH (pH>9)的情況下才容易穩定(Gun et al., 2004)，當 pH 值低於 pKa 值時會分解成較短鏈的物種的。各種多硫化物之 pKa 值如下所示(Chrysochoou and Ting, 2011；Chen and Morris, 1972；Maronny, 1959)：



Kamyshny et al.(2004)研究指出，在 pH 值 12 的情況下，多硫化物中只有 10%左右的總硫，其中五硫化物約佔 6%；六硫化物約佔 4%；其它硫化物物種約佔 1%不到。當 pH 值低於 8 的情況下， HS^- 及 H_2S 為主要物種。

以多硫化鈣進行土壤及地下水六價鉻污染整治，文獻上多以 29%的多硫化鈣水溶液進行使用，Chrysochoou et al.(2010)以多硫化鈣處理電鍍廠鉻污染土壤，使用 1~2 倍化學計量的多硫化鈣進行處理。pH 從原先的 6.0 迅速上升到 11.5 左右，經過 1 年 pH 值大約回降到 8-8.5 左右。以 1 倍化學計量的多硫化鈣進行處理，其維持高還原環境的時間大約 21 天；以 2 倍化學計量的多硫化鈣進行處理，其維持高還原環境的時間大約 180 天。Wazne et al.(2007)指出，以五硫化鈣處理受六價鉻污染的地下水，在初期的 6 個月約可還原 70%的六價鉻；到 18 個月時，約可還原 99%的六價鉻。Graham et al.(2006)研究指出，採用 5 倍化學計量比率的五硫化鈣進行處理，pH 值快速上升到 8~12.5，六價鉻含量可以低於偵測極限。Moon et al.(2008) 研究指出，土壤 pH 控制在 6~9 之間，氫氧化鉻或礦物態物質在此 pH 範圍內可以穩定存在，經過 18 個月的監測，鉻之穩定化率可以高於 99.9%以上。大陸北京建工環境修復股份有限公司認為，五硫化鈣與 Cr(VI)的理論比應為 5.8：1，對應施用 29%的多硫化鈣水劑的理論，多硫化鈣施用比應為 19.9：1，考慮藥劑增量，建議多硫化鈣水劑與 Cr (VI)實際比值應在 19.9：1~47.5：1 之間較適當。

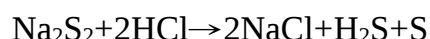


多硫化物特性及其製備方法

多硫化物(polysulfide)係指含多硫離子的化合物，一般以 MS_x 表示， x 值在 2~6 之間，一般 x 值越高，多硫化物的顏色越深，可由黃色加深到紅色。常見的有多硫化鈣，是農藥的主要成分；多硫化銨用作殺蟲劑和分析試劑；多硫化鈉用於製造聚硫橡膠和硫化染料。文獻上(Chrysochoou and Ting, 2011；Moon et al., 2008；Chrysochoou et al., 2010、2012；Wazne et al., 2007)用於六價鉻還原穩定之多硫化物主要以多硫化鈣為主。多硫化鈣一般以生石灰、硫磺粉及水混合加熱而成，因此稱為石灰-硫磺合劑，簡稱石硫合劑，是農業上經常使用的一種天然殺菌劑。石硫合劑中以五硫化鈣(CaS_5)成分所佔的比例最高。

多硫化鈣，為深紅色透明液體，有硫化氫氣味，可溶於水，呈強鹼性，對皮膚和金屬有腐蝕作用。其鹼性狀可侵蝕害蟲表皮蠟質層，因此能殺死蟬、蚜、介殼蟲及其卵。存留在作物表面上的多硫化鈣，與空氣中的氧和二氧化碳作用下形成硫磺微粒，氣化產生硫蒸氣，可干擾病原菌或害蟲呼吸過程中氧的代謝而起毒殺作用。主要用於防治多種白粉病、麥類鏽病、果樹的黑星病、炭疽病、縮葉病和紅蜘蛛、粉蚧、銹壁虱、薊馬、矢尖蚧、桑蚧等，也可用於防治畜禽寄生蟎(台灣 Wiki)。

金屬多硫化物與酸作用時析出硫，反應如下所示，可用於鑑定多硫化物。多硫化物遇空氣易生成游離的硫磺和硫酸鈣，因此須密封貯存。



目前國際文獻包括 Chrysochoou and Ting(2011)、Moon et al.(2008)、Chrysochoou et al.(2010)、(2012)、Wazne et al.(2007)等，用於六價鉻還原穩定試驗之多硫化物都是來自於美國 Best Sulfur Products (BSP Cascade)之產品。Best Sulfur Products 公司所生產之多硫化鈣含有 29%(重量比例)之五硫化鈣。

本團隊 106 年模廠試驗計畫以生石灰、硫磺粉及水混合加熱自行研究多硫化鈣之製備技術，並以自行製備的多硫化鈣進行六價鉻的還原穩定研究，結果顯示多硫化鈣對六價鉻具有相當高的去除效率，且自製產品比市售產品之去除效率高。目前研究所製備之多硫化鈣生石灰、硫磺粉及水以 1:2:10 的比例混合加熱。



從反應方程式檢視，製備五硫化鈣，生石灰、硫磺粉之重量比至少應達到 1：3 的比例，才能獲得五硫化鈣最佳產率；且五硫化鈣含量越多，其外觀顏色會越深紅。從目前製備之多硫化鈣顏色及原料配比，顯示目前的製備技術確實還有再精進的空間。因此，本計畫進一步從原料配比進行試驗，精進藥劑配製技術。

模場試驗場址背景資料

台中市大里區光正路之地下水鉻、鎳污染源起於民國 88 年九二一地震後，民眾發現古井出現水質呈現黃色情形，環保局於民國 93 年先以民井進行採樣分析，結果顯示地下水鉻污染濃度高達將近 9.0 mg/L。民國 94 年開始設井調查，結果顯示多口地下水之鉻濃度有超過管制標準情形，鉻濃度高達 8.8 mg/L。後續環保署及環保局進行污染來源追查，歷經多年的調查結果，於 101 年底公告光正路 221 巷之正佑公司、保勁公司為土壤及地下水污染控制場址；擇億公司為地下水污染控制場址，並公告地下水污染管制區如圖 2.1-1 所示，範圍包括仁化路 223 號至 243 號；仁化路 221 巷全部；光正路 228 號；光正路 189 號至 251 號；光正路 195 巷全部；光正路 209 巷全部；光正路 235 巷全部。大里光正路污染場址從民國 88 年發現迄今大約 18 年，管制歷程如表 2.1-1 所示。



圖 2.1-1. 台中市大里光正路地下水污染管制區



表 2.1-1. 大里光正路地下水污染管制區管制歷程

項次	時間	內容
1	88 年 9 月	◇大里市光正路 129 巷民眾陳情，921 地震後民生用古井出現水質呈黃色及黃綠色。懷疑受到上游電鍍工廠污染。
2	93 年 7 月~94 年 1 月	◇環保局於光正路 129 巷採取民井分析地下水質，水質呈黃色，總鉻濃度 3.0-8.8mg/L，超過地下水管制標準。
3	94 年 3 月~10 月	◇設置 GZR-W1、GZR-W2、GZR-W3，3 口標準監測井，總鉻濃度均超過地下水管制標準。
4	96 年 7 月~97 年 9 月	◇共設置 8 口簡易井(GZR-W4、GZR-W5、GZR-W6、GZR-W7、GZR-W9、GZR-W10、GZR-W12、GZR-W13)，GZR-W13 監測井總鉻濃度均超過地下水管制標準。 ◇2 口標準井(GZR-W8、GZR-W11) ◇進行大里仁化路 221 巷周邊可疑工廠之土壤調查，土壤總鉻超過管制標準有 6 點次，鉻濃度主要位於擇億實業廠內。
5	97 年 12 月 26 日	◇環保局會同相關單位進行會勘，並要求擇億實業針對土壤調查之高污染區(擇億實業與亞東製罐相鄰牆邊)採緊急措施，並進行廠區調勻槽液密測試。
6	98 年 1 月	◇環保局核定擇億實業提出土壤緊急清除計畫書。
7	98 年 2 月	◇設置 2 口簡易井(GZR-W14、GZR-W15)。
8	98 年 4 月~5 月	◇環保局會同環保署土污基管會及學者、專家進行大里光正路地下水總鉻污染區域現勘；並舉行本場址後續污染調查工作會議。
9	98 年 7 月	◇環保署委託瑞昶公司完成本場址緊急應變工作，增設 3 口標準監測井(MW9713-01~03)並進行地下水檢測。
10	101 年 4 月	◇正佑公司：廠內土壤重金屬鉻及鎳測值皆超過土壤污染管制標準 3.08 及 56 倍、地下水(MW-2)鉻及鎳檢測值亦超過第二類地下水污染管制標準。 ◇保勁公司：廠內土壤重金屬鉻測值超過土壤污染管制標準 3.96 倍，地下水(MW-5)鉻檢測值超過第二類地下水污染管制標準 2.06 倍。 ◇擇億公司：廠內地下水(MW-3)鉻及鎳檢測值超過第二類地下水污染管制標準。 ◇控制場址公告：101 年 9 月 27 日公告正佑公司、保勁公司為土壤及地下水污染控制場址、擇億公司為地下水污染控制場址。101 年 11 月 15 日公告為污染管制區。 ◇地下水受污染限制使用地區公告範圍：仁化路 223 號至 243 號；仁化路 221 巷全部；光正路 228 號；光正路 189 號至 251 號；光正路 195 巷全部；光正路 209 巷全部；光正路 235 巷全部。
11	102 年~	◇增設控制場址外圍預警監測井



本區域在民國 94 年至 100 年間陸陸續續共設置 9 口標準監測井及 10 口簡易井，另外也將 3 口民井納入監測範圍。各井之位置分布如圖 2.1-2 所示，所設監測井的相關資料如表 2.1-2。



圖 2.1-2. 大里光正路場址 94~100 年所設置之監測井分布位置

從『臺中縣 97 年度土壤及地下水暨大里光正路地下水總鉻污染調查及查證工作計畫』調查資料顯示，本場址地質剖面如圖 2.1-3 所示，於地表下 14~18 公尺普遍發現一黏土層，其厚度平均大約 2 公尺。本區域地下水水位豐水期約在地表下 9.5~17.5 公尺之間（絕對高程 60~63 公尺）；枯水期約在地表下 15~25 公尺之間（絕對高程 53~58 公尺），圖 2.1-4 為民國 97 年場址水位高程圖，區域地下水流向大致為東北向西南。水力傳導係數（Hydraulic conductivity, k ）大約為 $1.0E-02(\text{cm/s})$ (假設值)；水力坡度($\text{GZR-W1} \sim \text{W3}$)約 0.013(計算值)；地下水流速每



年大約 40.9 公尺 ($V=k \times i$) (不考慮抽水行為之情行下)。

表 2.1-2. 大里光正路場址 94~100 年設置之監測井資料

項次	井編號	座標 X	座標 Y	井頂高程 (M)	井深 (M)	井篩區間 (M)	井徑 (吋)	設置時間	地理位置
1	GZR-W1	220935	2665248	75.186	25.9	19.4-25.4	2	940316	光正段 1531 地號)
2	GZR-W2	221043	2665415	75.771	23.5	17.4-23.4	2	940614	光正段 1327 號
3	GZR-W3	220666	2665051	70.321	20.2	13.5-19.5	2	940829	仁城段 0174 地號
4	GZR-W4	221003	2665374	75.446	28.0	-	2	951022	練武段 232 地號
5	GZR-W5	221285	2664994	79.526	23.3	-	2	951023	光正段 1372 地號
6	GZR-W6	221097	2665341	77.856	23.0	17.0-23.0	2	970708	光正段 1316 地號
7	GZR-W7	221148	2665307	77.971	17.5	11.5-17.5	2	970709	光正段 1151 地號
8	GZR-W8	221065	2665400	75.941	21.7	15.7-21.7	2	970709	光正段 1327 地號
9	GZR-W9	220887	2665482	74.366	22.3	16.3-22.3	2	970710	光正段 1300 地號
10	GZR-W10	220992	2665094	75.611	21.0	15.0-21.0	2	970710	練武段 225 地號
11	GZR-W11	220760	2665290	74.311	19.5	13.5-19.5	2	970917	光正段 1509 地號
12	GZR-W12	220499	2664960	68.646	17.4	11.4-17.4	2	970917	仁城段 1428 地號
13	GZR-W13	221070	2665393	75.866	35.0	26.0-35.0	2	970918	光正段 1327 地號
14	GZR-W14	221086	2665290	77.796	27.6	21.6-27.6	2	980212	光正段 1324 地號
15	GZR-W15	221273	2665651	78.801	27.5	21.5-27.5	2	980212	光正段 308 地號
16	MW9713-01	221063	2665362	73.319	21.5	15.5-21.5	2	980627	光正路 228 地號
17	MW9713-02	221152	2665313	75.334	25.5	19.5-25.5	2	980612	仁化路 221 巷 37 號
18	MW9713-03	220990	2665261	72.762	23.5	17.5-23.5	2	980612	光正路 195 巷巷口
19	L00092	221129	2665465	79.170	27.5	18.5-27.5	2	990711	漢盛工業停車場

註：灰底為標準監測井；GZR-W 為簡易井；GZR-M 為民井

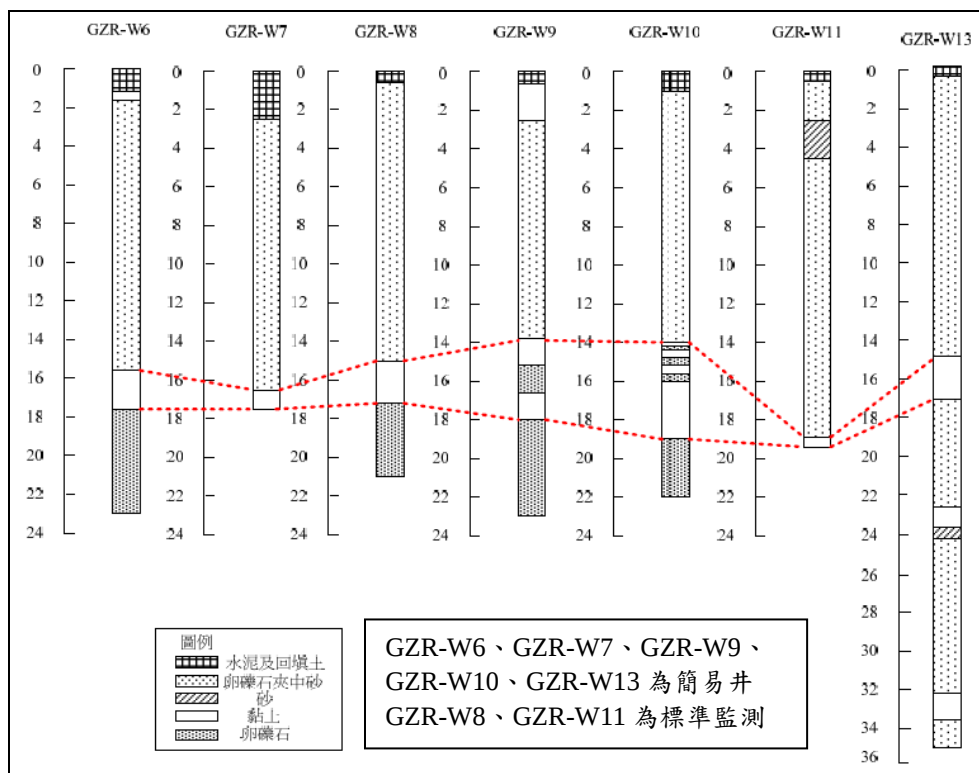


圖 2.1-3 場址地質剖面圖

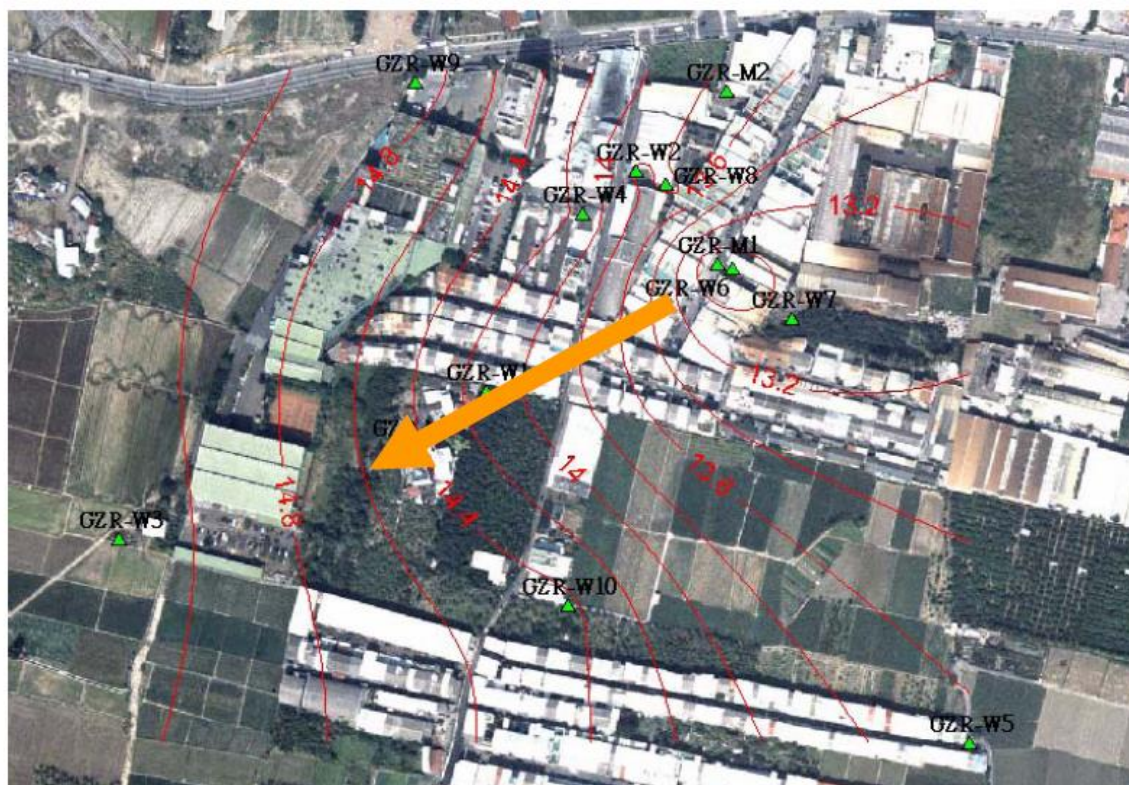


圖 2.1-4 民國 97 年場址水位高程圖

民國 93~94 年時，鉻污染濃度最高出現在民井 GZR-M3，濃度為 8.98 mg/L；其次在監測井 GZR-W1，最高濃度為 5.81 mg/L。地下水鉻污染範圍主要在仁化路以南，仁化路 221 巷以西至 GZR-W3 區域。97 年 GZR-W1 鉻濃度約 2.10~3.10 mg/L 左右，雖較 94 年檢測時低，但仍高於管制標準。98 年度 GZRW1~W4、MW971301 與 MW971303 地下水中總鉻皆超過管制標準，其中以 MW971301 測值 3.36mg/L 為最高。99 年地下水鉻測值最高為 MW971303 測值為 4.34 mg/L，另 GZR-W1、GZR-W2、GZR-W4 以及 MW971301 地下水鉻皆超過管制標準。99 年 MW971301 首次檢出重金屬鎳高過管制標準，測值為 1.42 mg/L。100 年 MW971301 測值最高，鉻測值為 5.34 mg/L；鎳測值為 6.92 mg/L，其餘監測值也大都超過管制標準。

101 年台中市環保局公告正佑、擇億及保勁三家公司為土壤及地下水污染控制場址，並要求提出改善計畫。正佑公司目前地下水改善工法為抽出處理法，依據正佑公司於民國 106 年 4 月所提出之進度報告，場內地下水重金屬鉻與鎳濃度分別維持在 1~2 mg/L 以及 2~4 mg/L 左右，無下降趨勢。目前抽出處理之地下水因放流水超過標準而停止抽水作業。擇億公司目前區內施用硫化鈉還原穩定，區內鉻、鎳濃度控制在管制標準之內。保勁公司於 106 年 4 月環保局進廠稽查結果顯示，廠內作業區旁的地下水總鉻濃度高達 40~80 mg/L。

目前三家公司僅就廠區內的污染提出控制計畫，對於擴散至場外的污染物並



無相關作為，使下游監測井 B00113、L00065 位置分布如圖 5 所示，鉻濃度監測值持續皆有超標。B00113、L00065 監測井歷年鉻濃度監測結果彙整如表 2.1-3 所示。在為避免污染持續擴散，除須要求三家公司積極整治外，針對擴散出廠區之污染物需要適當的攔截圍堵作為，避免污染物往下游區域持續擴散。

表 2.1-3. 監測井 B00113、L00065 歷年鉻濃度監測結果彙整表

B00113		L00065	
採樣日期	鉻 (mg/L)	採樣日期	鉻 (mg/L)
2017/08/07	0.777	2017/11/2	0.548
2017/03/23	0.818	2016/8/29	0.213
2016/08/29	1.240	2015/8/26	0.188
2016/04/21	0.658	2015/3/11	0.629
2015/08/21	1.43	2014/5/28	0.5209
2015/03/09	1.95	2013/8/28	0.055
2013/08/28	1.13	2013/4/26	0.404
2013/04/26	1.58	2012/7/11	0.636
2012/07/09	1.23	2012/4/18	1.27
2012/04/16	1.25	2011/11/8	1.11
2011/11/11	3.58	2007/4/17	2.38



圖 2.1-5 場址監測井分布情形



三、研究方法

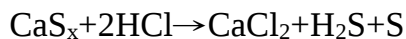
3.1 研究內容

本計畫共分為三個部分，包括：1.多硫化鈣藥劑製備技術的開發精進；2.多硫化鈣適合應用之重金屬項目、作用機制及最佳操作條件建立；3.現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術。三個部分之研究方法與過程，說明如下：

3.1-1 多硫化鈣藥劑製備技術的開發精進

本計畫針對多硫化鈣藥劑製備技術的開發精進主要從三方面著手：

- (1).目前製備多硫化鈣使用生石灰與硫磺粉以 1:2 的比例進行調製。但從化學劑量計算，要產生五硫化鈣，生石灰與硫磺粉的比例至少需要達到 1:3 以上。研究指出，多硫化鈣之含硫量越高，色澤越深紅，還原能力越強，因此，本計畫將生石灰與硫磺粉以不同比例包括 1：3、1：5 等製備多硫化鈣，比較不同配比所製備之多硫化鈣對六價鉻之還原去除能力，使藥劑的成效能再進一步優化。另外也探討添加不同種類、劑量的界面活性劑對產品反應能力之影響。
- (2).建立多硫化鈣產品品質的驗證技術。目前所製備的多硫化鈣，產品組成尚未確認，後續要尋找適當的方法來檢測產品的組成，以提供未來藥劑商品化之成分檢驗方式，建立產品的品質標準。產品品質檢測方法首先從產品的組成份分析開始，分析產品中所含有的各種陰、陽離子含量以及水分含量，藉此了解產品之成分組成。文獻指出，金屬多硫化物與酸作用時析出硫，反應如下所示：



可用於鑑定多硫化物。本研究將嘗試藉由上述反應，分析產品的組成。另外也藉由產品與六價鉻標準液的滴定反應以及沉澱物鑑定，建立產品品質的驗證方式。

- (3).目前所使用之多硫化鈣為液態狀，在地下水中反應及流失速度相當快速，是否可以應用含氯有機物生物還原試劑的原理，添加乳化油，一方面消耗水中溶氧，另一方面降低藥劑的流動性，延長多硫化鈣在地下水中停留的時間。



3.1-2 多硫化鈣適合應用之重金屬項目、作用機制及最佳操作條件建立

目前多硫化鈣大多使用於六價鉻的還原穩定，文獻指出，多硫化鈣也可用於改善鎳污染的地下水，使鎳形成硫化鎳沉澱去除。本研究將自製的多硫化鈣施用於銅、鋅、鎳、鉛、鎘等不同重金屬溶液中，顯示多硫化鈣對於上述各種重金屬皆具有去除效果，其中以銅、鎘、鉛具有較佳的去除效果。進一步分析多硫化鈣對各種重金屬之去除產物，釐清多硫化鈣去除各種重金屬之反應機制，評估多硫化鈣技術的應用範圍，建立最佳操作條件。

3.1-3. 現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術

台中市大里區光正路的地下水鉻污染，從民國 88 年發現至今已歷經 18 年之久，鉻污染物濃度高高低低起伏不定。目前光正路 221 巷內公告的三個污染場址，所提出之改善計畫皆僅針對自己廠區內進行改善，在改善作為及成效不彰的情況下，污染物持續擴散至廠區外。目前廠外之污染物因污染來源眾多、污染責任不易釐清，且目前所公告的三個控制場址多屬小型電鍍廠，財力吃緊情況下，難以顧及廠外的污染改善。因此目前管制區中三個污染控制場址範圍外，持續維持在無整治作為的情況下。因此，本計畫擬以台中市大里光正路地下水污染管制區三個控制場址以外的範圍，做為模場試驗現地試驗場址。

本計畫以近期地下水鉻污染超標的 L00065 監測井作為模廠試驗區域。在 L00065 監測井附近，選擇大里區光正段 1533 地號作為試驗場址，參考本場址過去的水文地質資料以及過去地下水鉻污染物流布情況推測上游污染物之傳輸途徑，設置 2 口注藥井及 2 口監測井。此外，並挑選場址附近既有之監測井 B00113、L00065，進行鉻濃度、地下水水位及地下水流向的量測。本區域之地質多屬卵礫石夾中砂，地下水位豐水期約在地表下 9.5~17.5 公尺之間；枯水期約在地表下 15~25 公尺之間，因此必須以鑽堡進行設井作業，原規劃井深大約需要在 20~25 公尺左右，注藥井井篩大約開篩在 10~20 公尺之間，實際設井深度井深達 30.79 公尺。本計畫在設井過程順便採取不同深度土壤樣品，檢測土壤中重金屬濃度。

藥劑灌注第一階段先嘗試以重力流方式進行藥劑的灌注。藥劑灌注後於不同時間進行下游，監測井的採樣，分析水質的 pH、ORP、溶氧等參數，以及水中六價鉻及總鉻的含量，並嘗試透過地球物理技術，選擇跨孔式地電阻技術或是 NGST



技術進行測試，追蹤藥劑的傳輸情形。藥劑注入後，在不同時間評估注藥對水質參數的影響，評估注藥的成效，檢討注藥位置及注藥方法。若重力流注藥方式藥劑流佈情形不佳，進一步考慮改採用加壓灌注方式，或採用抽、灌循環方式進行注藥，持續精進注藥方式，透過本研究建立多硫化鈣現地整治施用技術

3.2 研究步驟

1. 多硫化鈣藥劑製備技術的開發精進

- [1] 以 1：2、1：3、1：5 不同生石灰及硫磺粉比例製備多硫化鈣。
- [2] 配製六價鉻 100 mg/L 溶液，調整 pH 在 2~8 之間，測試不同配比製備之多硫化鈣對六價鉻之去除能力。
- [3] 多硫化鈣產品成分與功效之檢驗，本計畫嘗試透過不同試驗方式，來釐清產品的成分與效用，如：(1)分析產品鈣、硫成分含量比例。(2)以六價鉻標準液或酸液進行滴定反應。(3)收集反應沉澱物進行物種鑑定。
- [4] 以不同界面活性劑及添加比例製備多硫化鈣，探討產品之還原效力。
- [5] 探討多硫化鈣調配乳化油之可行性，一方面營造污染場址的厭氧環境，一方面降低多硫化鈣的流失速率。

2. 多硫化鈣適合應用之重金屬項目、作用機制及最佳操作條件建立

- [1] 多硫化鈣對鎳、銅、鋅、鉛、鎘五種重金屬還原穩定之處理成效。探討藥劑施用率、反應時間、水質特性包括 pH、DO、ORP 等不同操作參數之去除效率與水質變化。
- [2] 多硫化鈣對鎳、銅、鋅、鉛、鎘五種重金屬反應機制之確定。針對不同 pH、DO、ORP 條件，多硫化鈣處理效率，產物、沉澱物採集，進行成分分析。
- [3] 採集不同重金屬污染場址之地下水進行試驗，探討不同水質地下水對反應之影響。

3. 現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術

- [1] 選擇大里區光正段 1533 地號作為試驗場址，進行注藥井及監測井設置。針對場址鄰近既有監測井 L00065、B00113 及場址設置之 4 口井，進行地下水水位、基本水質特性，包括 pH、DO、ORP；總鉻及六價鉻濃度監測。



- [2] 設井過程採集土壤樣品進行土壤特性及總鉻含量分析。
- [3] 第一階段先以重力流方式進行藥劑灌注。推估影響範圍水體體積，分階段以體積比千分之一、500 分之一、300 分之一、200 分之一，最多到 100 分之一之劑量進行藥劑灌注。藥劑灌注後以跨孔式地電阻或 NGST 進行藥劑流佈監測，並於下游的監測井量測 pH、DO、ORP，並採集樣品分析總鉻、六價鉻濃度。
- [4] 依重力灌注試驗結果，若藥劑流佈成效需再提昇時，第二階段改採用其他藥劑灌注方式，包括壓力灌注，或注、抽循環方式注藥。
- [5] 評估影響範圍、注藥間距、注藥頻率及注藥劑量。



四、執行成果

4.1 石灰、硫磺不同配比製備之多硫化鈣成分與處理效率

本計畫以不同硫磺、生石灰及水之添加比例，包括 2：1：10、3：1：10 及 5：1：10 製備多硫化鈣。測定產品比重、含水率、硫、鈣含量，結果如表 4.1-1 所示。不同配比所製備之多硫化鈣比重皆相當接近，大約皆為 1.13，其中水分含量約占 94~95%左右，硫含量在 33.16~40.79 g/L 之間，隨硫磺添加比例增加有略為增高情形，但差異不大；鈣含量約 43.71~45.23 g/L 左右。硫與鈣的莫耳比例在 0.92~1.16 之間，雖然隨著硫磺添加比例增加，硫與鈣的莫耳比例有增加情形，但差異不是很大。顯示，單純調整硫磺與石灰的添加比例無法有效提升多硫化鈣中硫的含量。

表 4.1-1 不同硫磺/石灰比率所製備之多硫化鈣成分

硫磺/石灰	比重	含水率%	S 含量%	S (g/L)	Ca (g/L)	S/Ca 莫耳比
2:1	1.13	92.84	2.94	33.16	45.23	0.92
3:1	1.13	92.05	2.99	33.75	43.71	0.97
5:1	1.13	92.08	3.61	40.79	43.83	1.16

從成份分析結果顯示，產品中硫含量平均每公升約 36 公克；鈣含量平均為 44 公克，製備時每公升分別添加 200 公克的硫磺(S)及 100 公克生石灰(CaO)，顯示硫磺只有 18%轉換至產品中；石灰則有 62%左右轉換到產品中。硫磺之利用率相對較低，原先的硫磺與石灰比例 2：1 應已足夠，無須再增加硫磺的比例。製備完成之多硫化鈣如圖 4-1.1 所示，底部仍殘留有沉積物，顯示應該還有部分反應物還未反應，可能受限於溶解度，此部分未



圖 4-1.1 製備之產品外觀

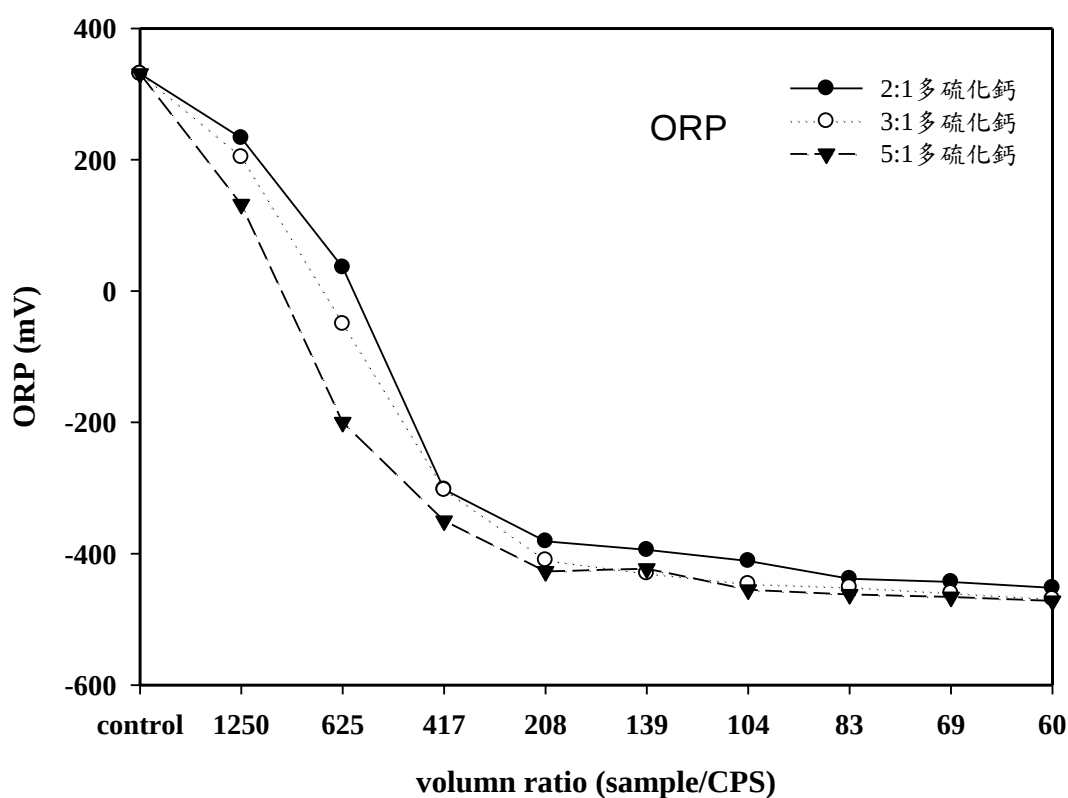


圖 4.1-2 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對水樣 ORP 之影響

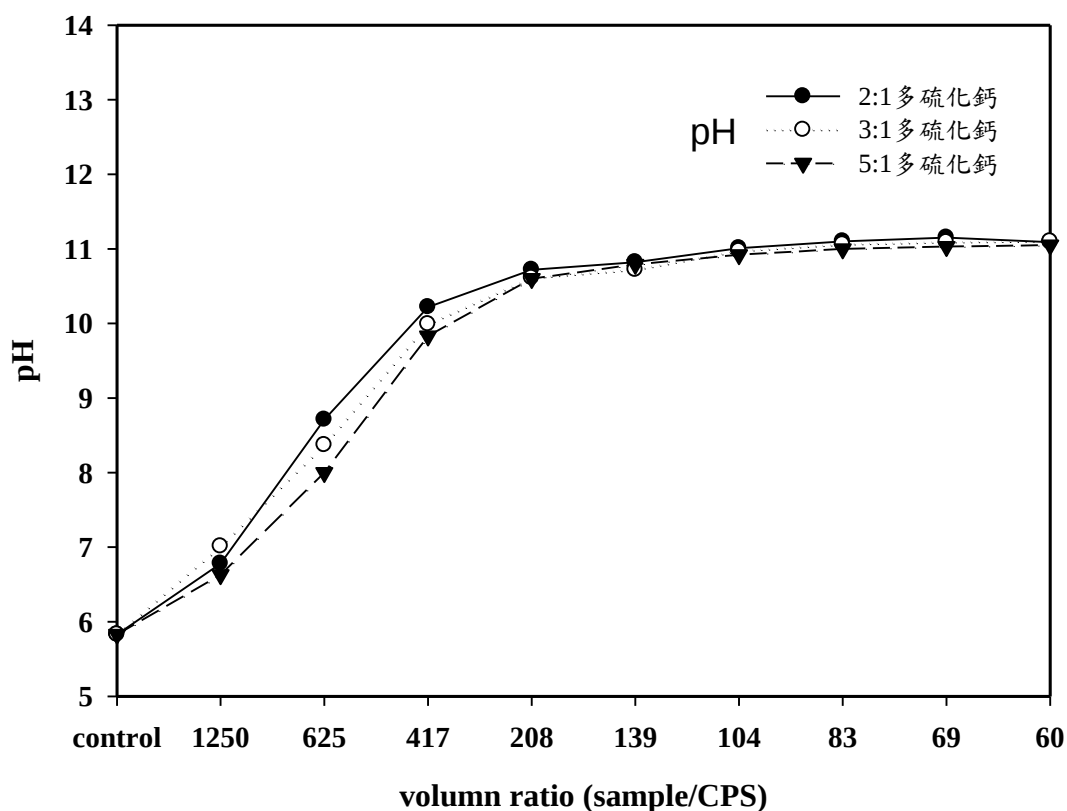


圖 4.1-3 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對水樣 pH 之影響

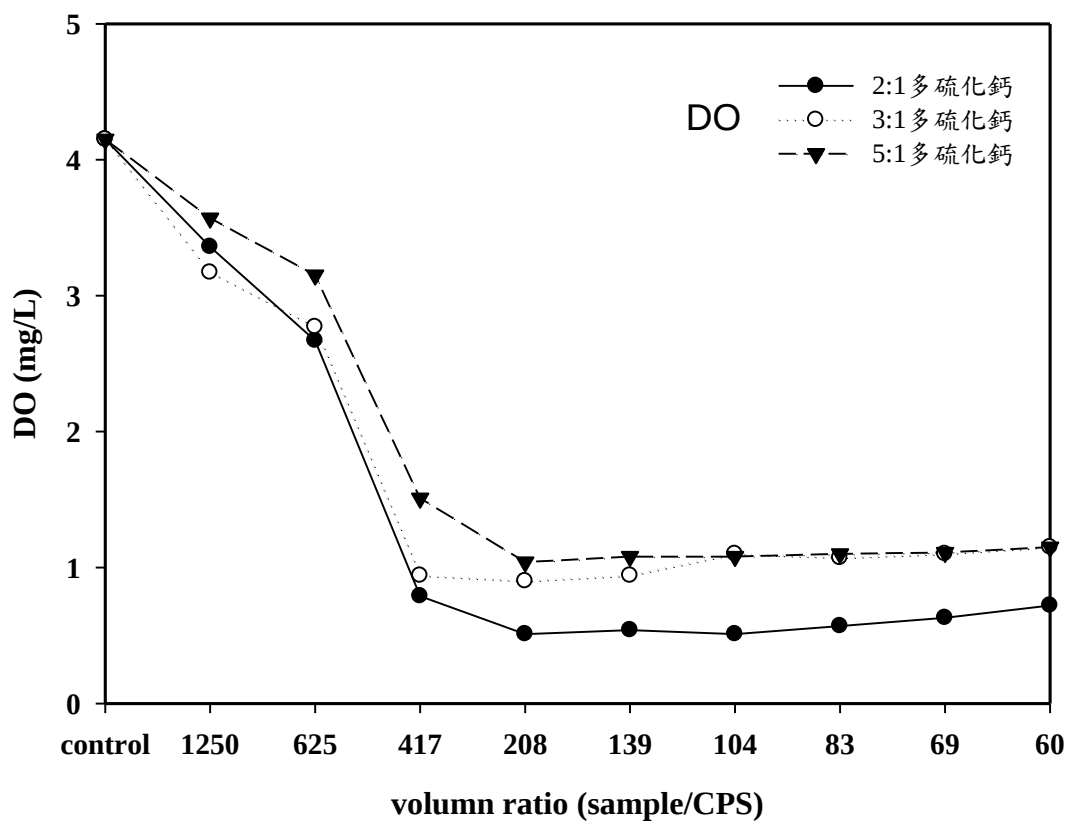


圖 4.1-4 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對水樣 DO 之影響

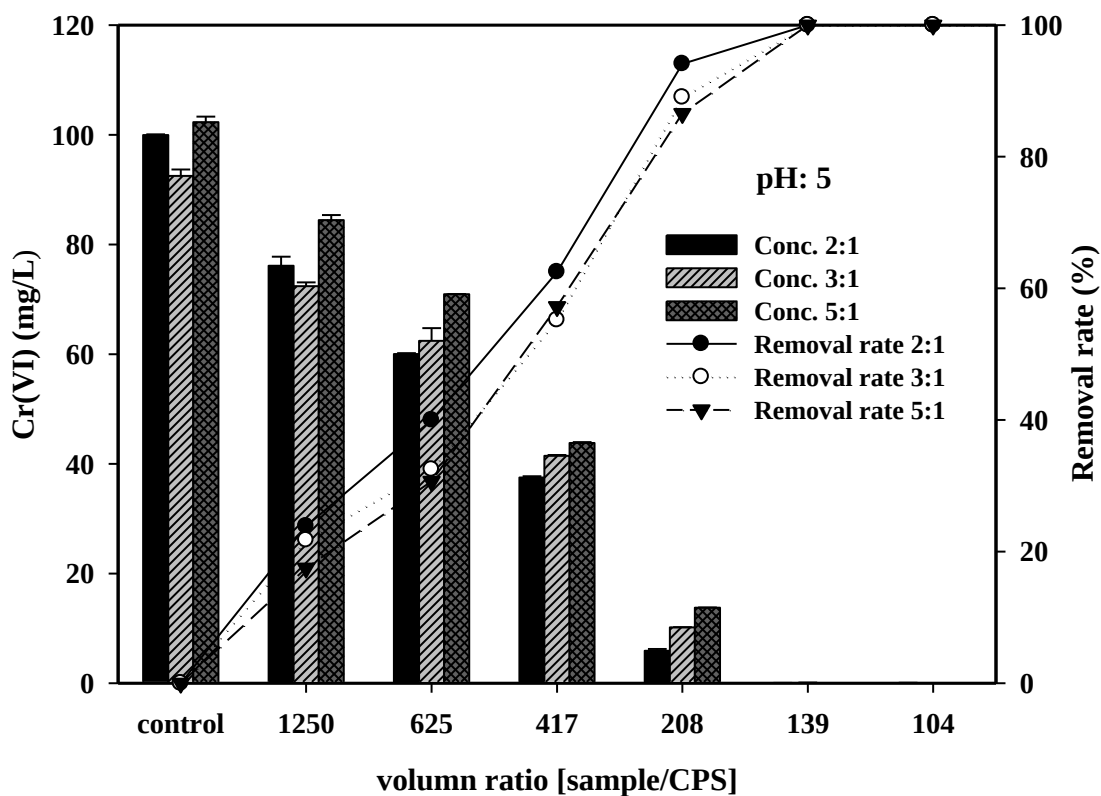


圖 4.1-5 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對水樣六價鉻之去除效率



來可以再增加水分比例，探討是否能夠提高產率。

將製備之多硫化鈣產品以不同的比例添加到實驗室配製之六價鉻水溶液中，濃度為 100 mg/L 六價鉻。不同添加率之水溶液其氧化還原電位測定結果如圖 4.1-2 所示。水樣初始之氧化還原電位大約在 330 mV 左右，添加多硫化鈣產品後氧化還原電位明顯下降。三種比例調配之多硫化鈣產品在相同添加率情況下，雖然硫磺/石灰比例 5:1 試驗組氧化還原電位有略低情形，但差異不大。每 100 毫升水樣添加 0.24 毫升多硫化鈣時，水樣體積大約是多硫化鈣的 417 倍，水樣 ORP 大約降到 -300~-350 左右。之後隨多硫化鈣施用率增加 ORP 之變化趨緩，不同試驗組之間也更接近，在多硫化鈣施用率提升到 83 分之一時，氧化還原電位維持在 -450 ~ -470 mV 左右。圖 4.1-3 為三種比例製備之多硫化鈣不同添加量對水樣 pH 之影響。水樣初始 pH 大約在 5.8 左右，隨著多硫化鈣施用率增加 pH 也逐漸上升。施用率 400 分之一時，水樣 pH 大約在 10 上下；施用率 100 分之一時，水樣 pH 大約在 11 左右，後續 pH 大約皆維持在 11 左右。

圖 4.1-4 為水樣溶氧的變化情形，初始水樣溶氧大約在 4.2 mg/L 左右，當多硫化鈣施用率達 400 分之一時，溶氧可降到 1 mg/L 左右。硫磺/石灰比例 5:1 試驗組之溶氧有略低情形。多硫化鈣施用率在 200 分之一左右溶氧大概可達到穩定。六價鉻去除情形如圖 4-1.5 所示，對 100 mg/L 六價鉻水溶液，多硫化鈣添加率達體積比 400 分之一時，六價鉻去除率約 60%；添加率達 200 分之一時，去除率約 90%；添加率達 140 分之一時，六價鉻幾乎可完全去除。

為建立多硫化鈣施用對水質之影響關係，以硫磺、石灰、水重量比例 2:1:10 所製備之多硫化鈣，添加到試劑水中，監測多硫化鈣添加率對水質 pH、導電度 (EC)、溶氧(DO)以及氧化還原電位(ORP)之變化情形，結果如圖 4.1-6 所示。試劑水初始 pH、ORP、DO 及 EC 分別為 6.64、183 mV、5.64 mg/L 及 58 μ S/cm。多硫化鈣添加體積比為 2000 分之一時 pH 上升到 9.51；千分之一時 pH 為 10.24，隨著多硫化鈣施用率增加，pH 上升緩慢上升，添加率達 50 分之一時 pH 上升到 11.51。多硫化鈣添加率為 2000 分之一時 ORP 降低至 -271 mV；千分之一時為 -316 mV；500 分之一時為 -400 mV，隨著多硫化鈣施用率增加，ORP 緩慢降低，添加率達 50 分之一時 ORP 下降到 -481 mV。

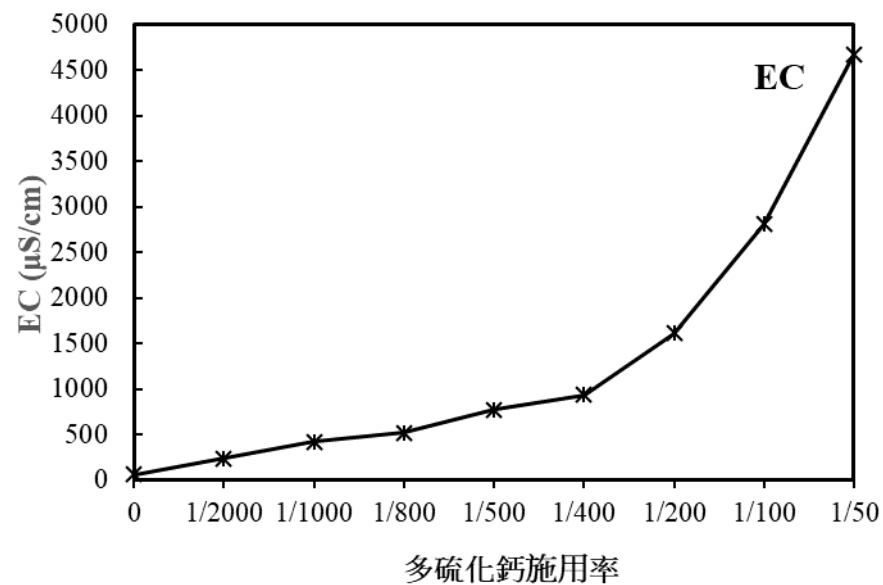
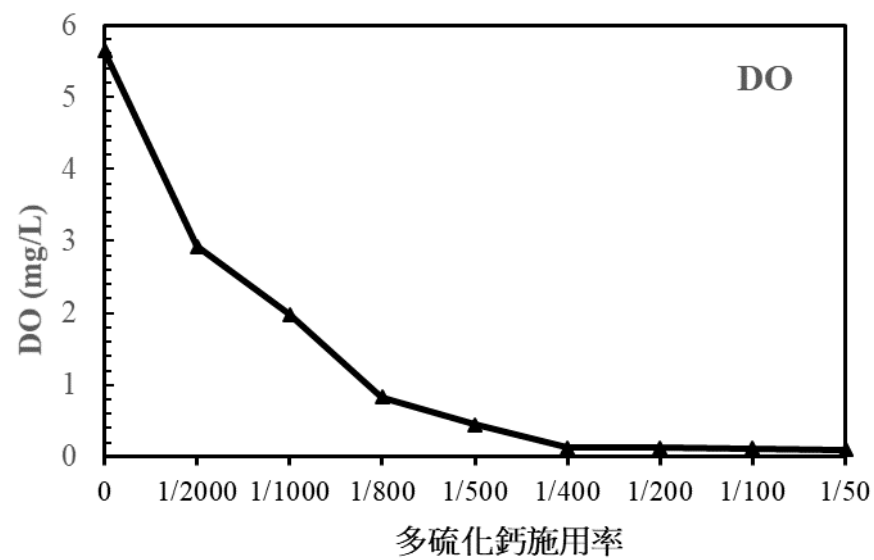
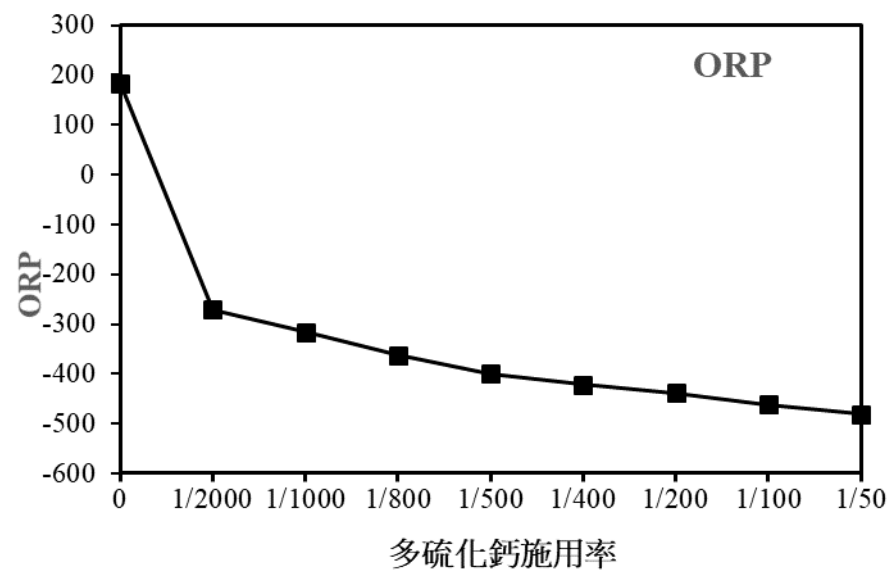
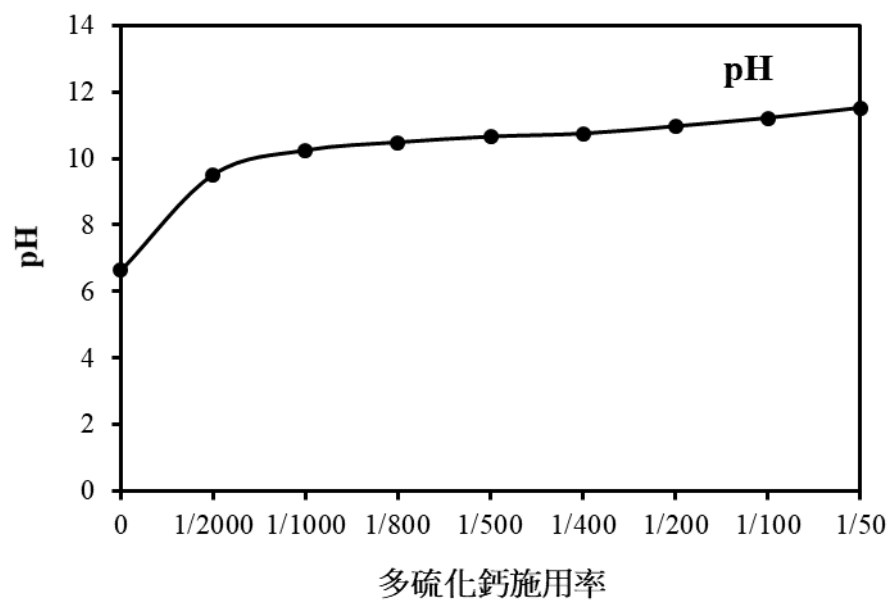


圖 4.1-6 多硫化鈣施用率對水質特性之影響



試劑水初始溶氧為 5.64 mg/L，多硫化鈣添加率為 2000 分之一時 DO 剩下約一半 2.92 mg/L；千分之一時為 1.98 mg/L；500 分之一時為 0.45 mg/L，多硫化鈣施用率達 400 分之一以上時，溶氧大致已達穩定約在 0.13~0.1 mg/L。

試劑水初始導電度約 58 $\mu\text{S/cm}$ ，多硫化鈣添加體積比為 2000 分之一時 EC 增加到 235 $\mu\text{S/cm}$ ；千分之一時為 423 $\mu\text{S/cm}$ ，隨著多硫化鈣施用率增加 EC 逐漸上升，添加率百分之一時，EC 為 2810 $\mu\text{S/cm}$ ；添加率達 50 分之一時 EC 上升到 4670 $\mu\text{S/cm}$ 。

建立多硫化鈣施用率與水質特性之相關性，可做為後續現地試驗藥劑灌注劑量之參考，避免藥劑灌注過量，造成地下水水質在試驗後無法在短期內回復背景水質條件。



4.2 多硫化鈣對各種重金屬之去除效率

多硫化鈣對銅、鋅、鎳、鉛及鎘五種重金屬之去除效率，首先分別配置各種重金屬濃度 100 mg/L 的水溶液進行不同劑量的加藥試驗，反應時間 24 小時，結果如圖 4.2-1 所示，以銅、鎘之去除效果最佳。施用率在體積比 400 分之一時，銅的去除率可達 100%；鎘可達 98.6%；鉛達 48.6%，鎳及鋅分別只有 6.5%及%。施用率 200 分之一時，鎘的去除率可達 99%以上；鉛的去除率達 57.3%。施用率 139 分之一時，鉛的去除率接近 99%。施用率 69 分之一時，鋅的去除率可達 90%以上。施用率 50 分之一時，鋅的去除率可接近 100%；鎳的去除率約 99%。從初步試驗結果顯示，多硫化鈣對銅、鎘、鉛三種重金屬具有較佳的去除成效。

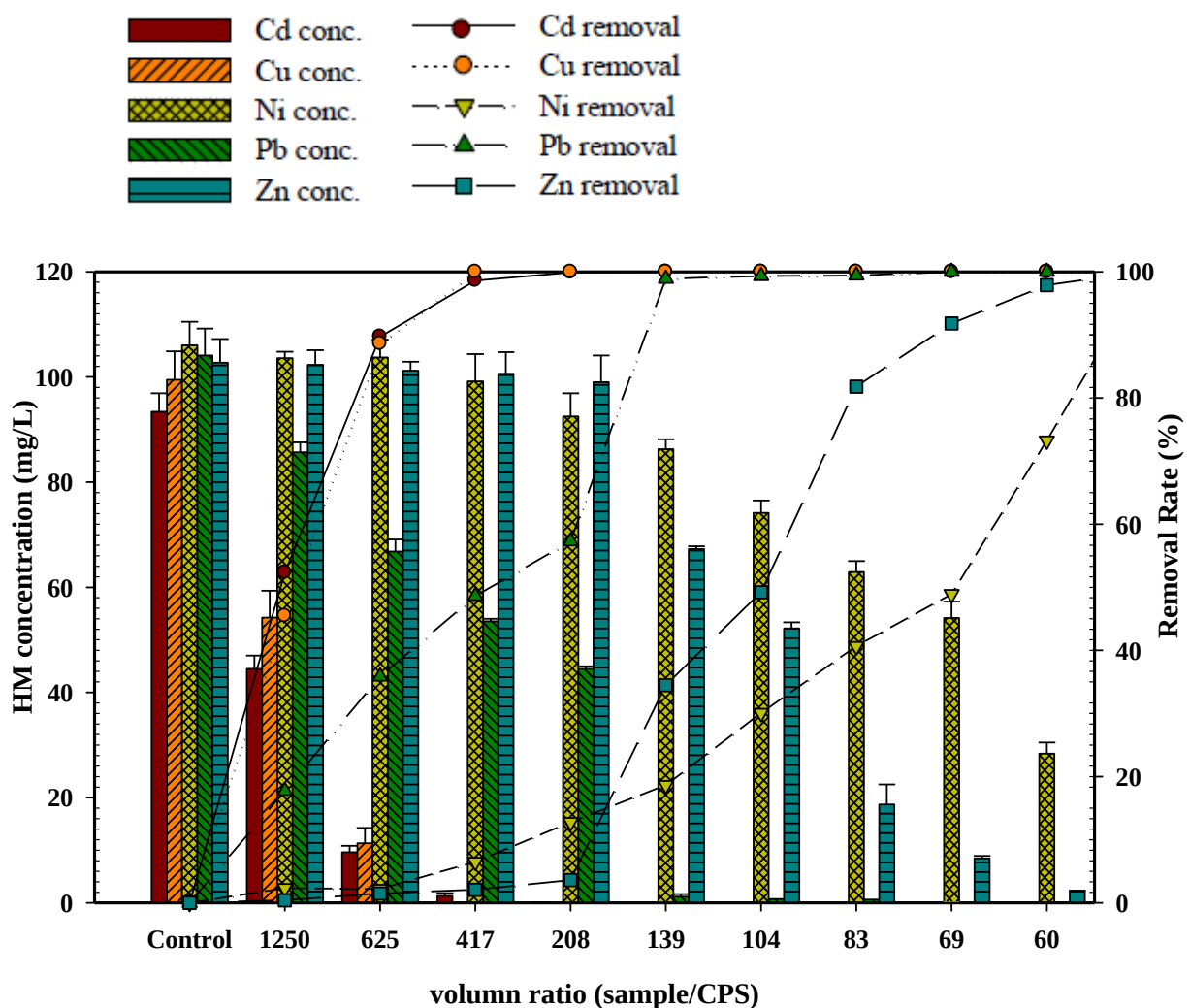


圖 4.2-1 多硫化鈣對鎘、銅、鎳、鉛、鋅之去除效率(反應時間 24 小時)



圖 4.2-2 為不同多硫化鈣添加率在不同反應時間對鎘的去除效率，多硫化鈣與鎘的反應時間在 1 小時內之去除效率普遍較低，添加率達體積比 60 分之一時，去除率約 64%，增加反應時間，對鎘的去除效率可有效提升。添加率 600 分之一左右，反應時間 3 小時，鎘的去除效率可達到 60% 左右；若反應時間增加到 24 小時，鎘的去除效率可達到 90% 以上。添加率約 200 分之一時，反應 1 小時鎘的去除率為 27%；3 小時為 85%；6 小時為 90%；12 小時為 97%；24 小時幾乎可達 100%。添加率約 100 分之一時，反應時間 3 小時以上幾乎所有的鎘都可以去除。

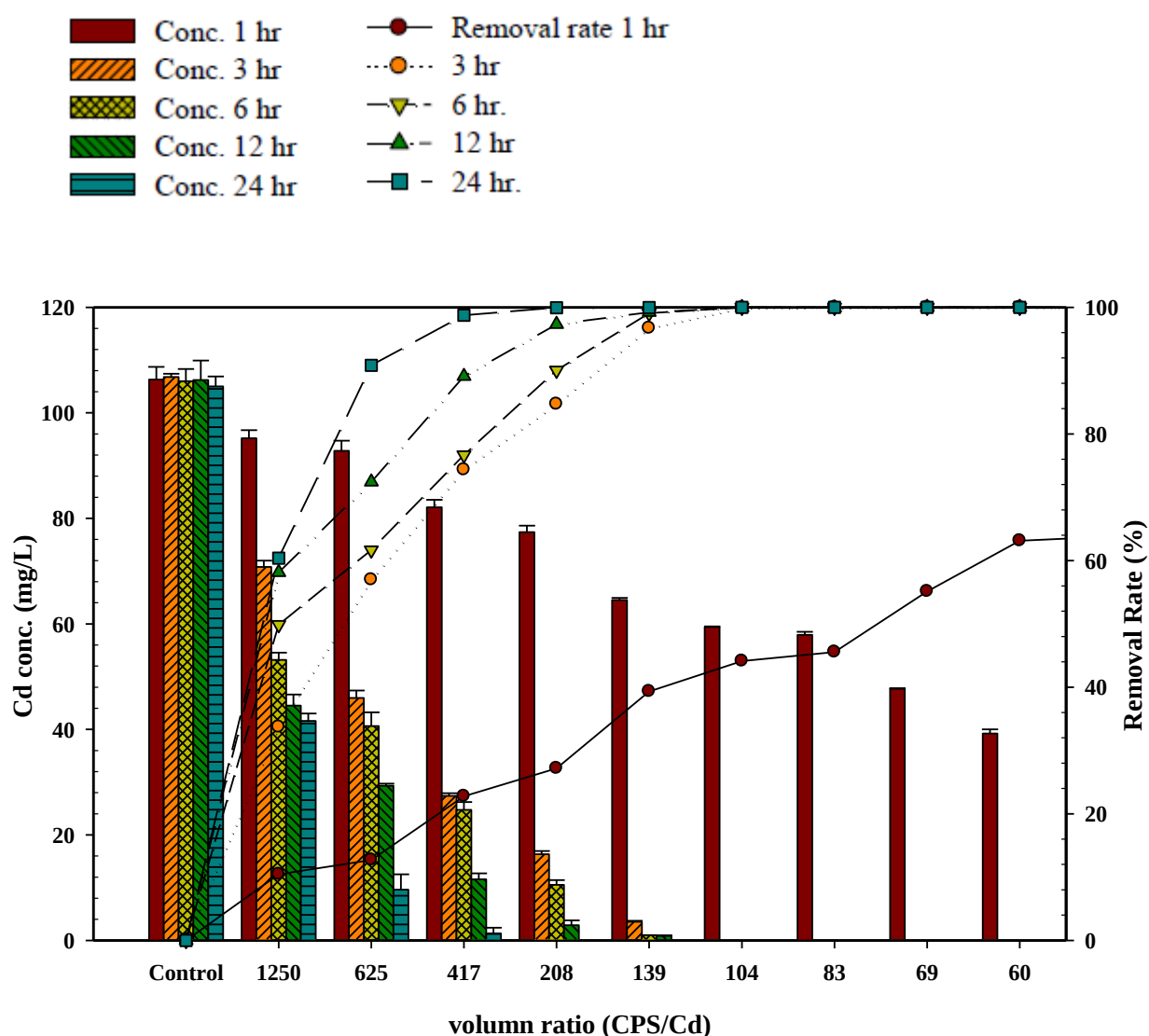
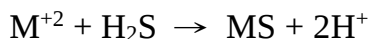
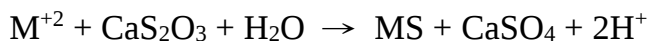
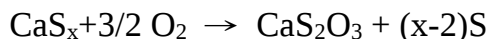


圖 4.2-2 多硫化鈣對鎘之去除效率

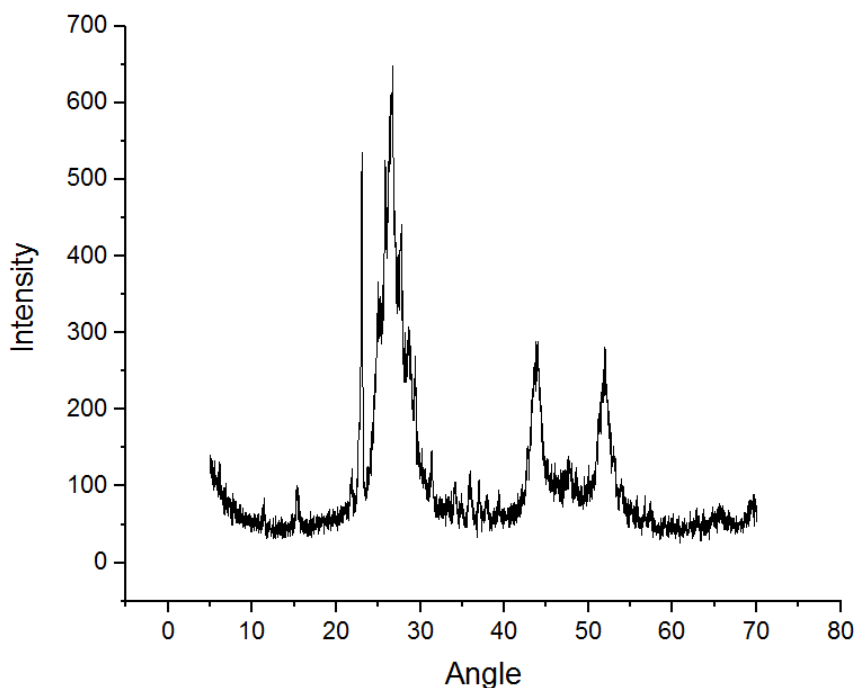


研究指出(Yahikozawa et al., 1978)多硫化鈣對重金屬鎘、銅、鋅等的去除機制主要包括下列反應：



本研究收集多硫化鈣與鎘水溶液之反應沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-3 所示，比對 CdS 及 S 的特徵圖譜結果如圖 4.2-4 及 4.2-5 所示，顯示主要成分包括硫(S)及硫化鎘(CdS)。

Cd



X 57 Hits Sorted on Figure-Of-M...								
	Chemical Formula	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/I	I%
☐ Sulfur	S	6.5	+	C	99-0066	0	150	77
☐ Sulfur, syn	S	8.9	+	F	08-0247	0	67	80
☒ Cadmium Sulfide	CdS	16.2	+	V	47-1179	0	41	34
☐ Carbon	C	16.3	+	C	26-1076	0	12	86
☐ Carbon	C	19.5	+	C	26-1080	0	11	87
☐ Graphite	C	22.2	C	C	75-2078	0	7	86
☐ Graphite	C	23.4	+	C	99-0057	0	8	87
☐ Graphite-3R, syn	C	23.8	+	C	26-1079	0	7	86
☐ Carbon	C	26.0	+	C	26-1077	0	13	93
☐ Cadmium Sulfide	CdS	29.5	C	C	80-0006	0	18	20
☐ Calcium Carbide	CaC2	30.1	C	C	75-1558	0	17	58
☐ Rosickvite, syn	S	45.0		X	13-0141	0	27	55

圖 4.2-3 多硫化鈣與鎘水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果



Cd-CdS

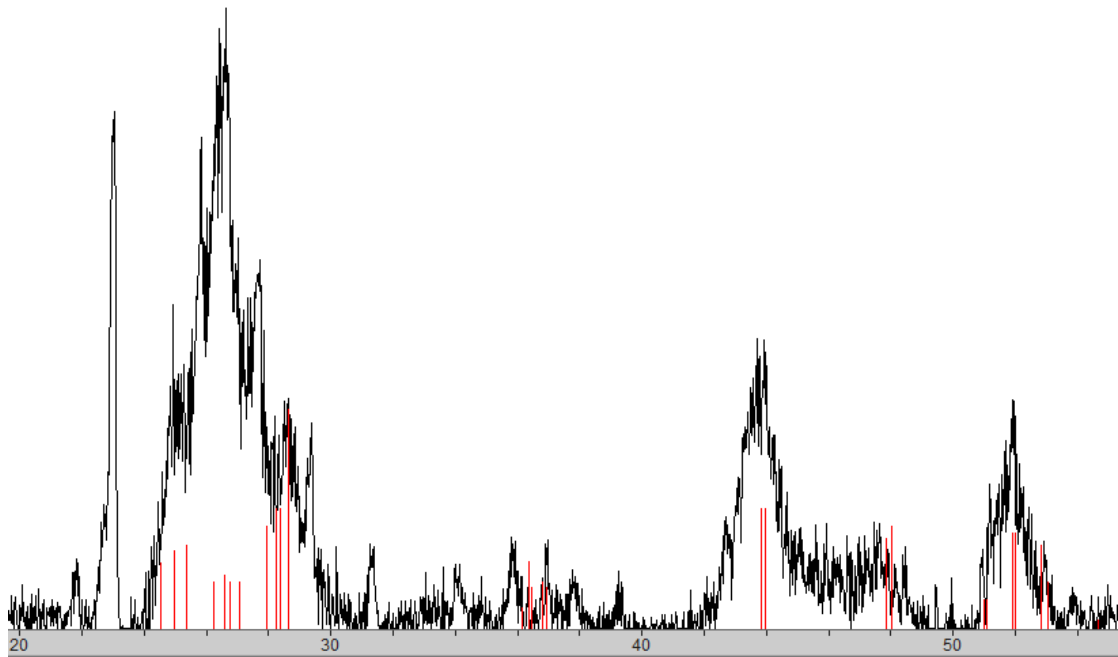


圖 4.2-4 多硫化鈣與鎘反應沉澱物 XRD 圖普及硫化鎘特徵峰分布位置

Cd-S

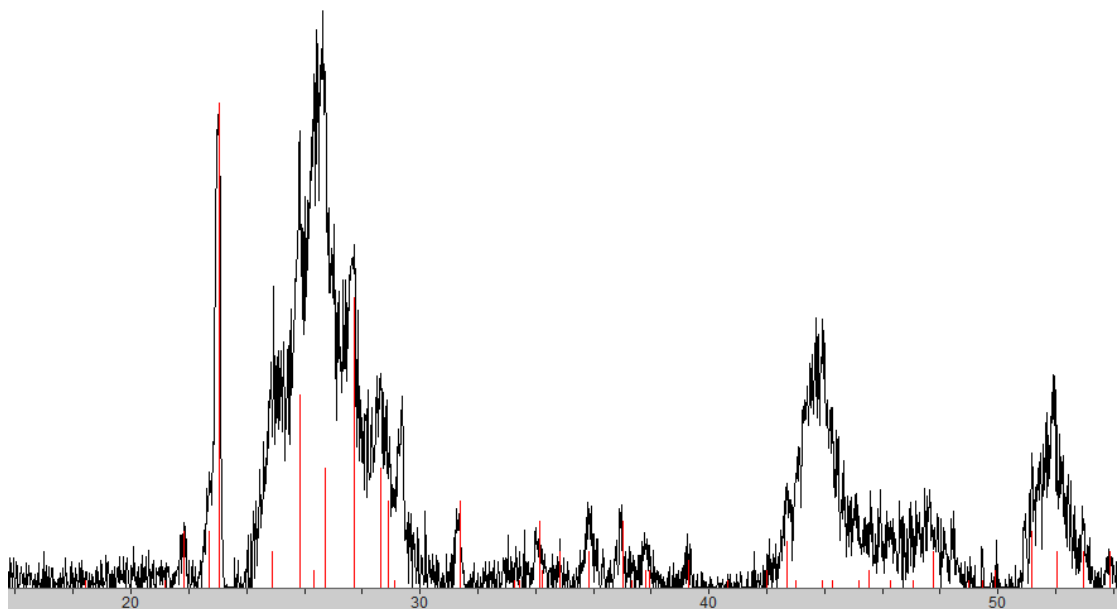


圖 4.2-5 多硫化鈣與鎘反應沉澱物 XRD 圖普及硫特徵峰分布位置



圖 4.2-6 為不同多硫化鈣添加率在不同反應時間對銅的去除效率，多硫化鈣與銅的反應時間在 1 小時內之去除效率也是普遍較低，添加率達體積比 60 分之一時，去除率可達 95%以上，增加反應時間，對銅的去除效率可有效提升。添加率大約 600 分之一時，反應時間 3 小時，銅的去除效率約 25%左右。若反應時間增加到 24 小時，銅的去除效率可達到 88%以上。添加率約 200 分之一時，反應 1 小時銅的去除率為 32%；3 小時為 35%；6 小時為 68%；12 小時為 74%；24 小時幾乎可達 100%。添加率約 140 分之一時，反應時間 3 小時以上幾乎所有的銅都可以去除。

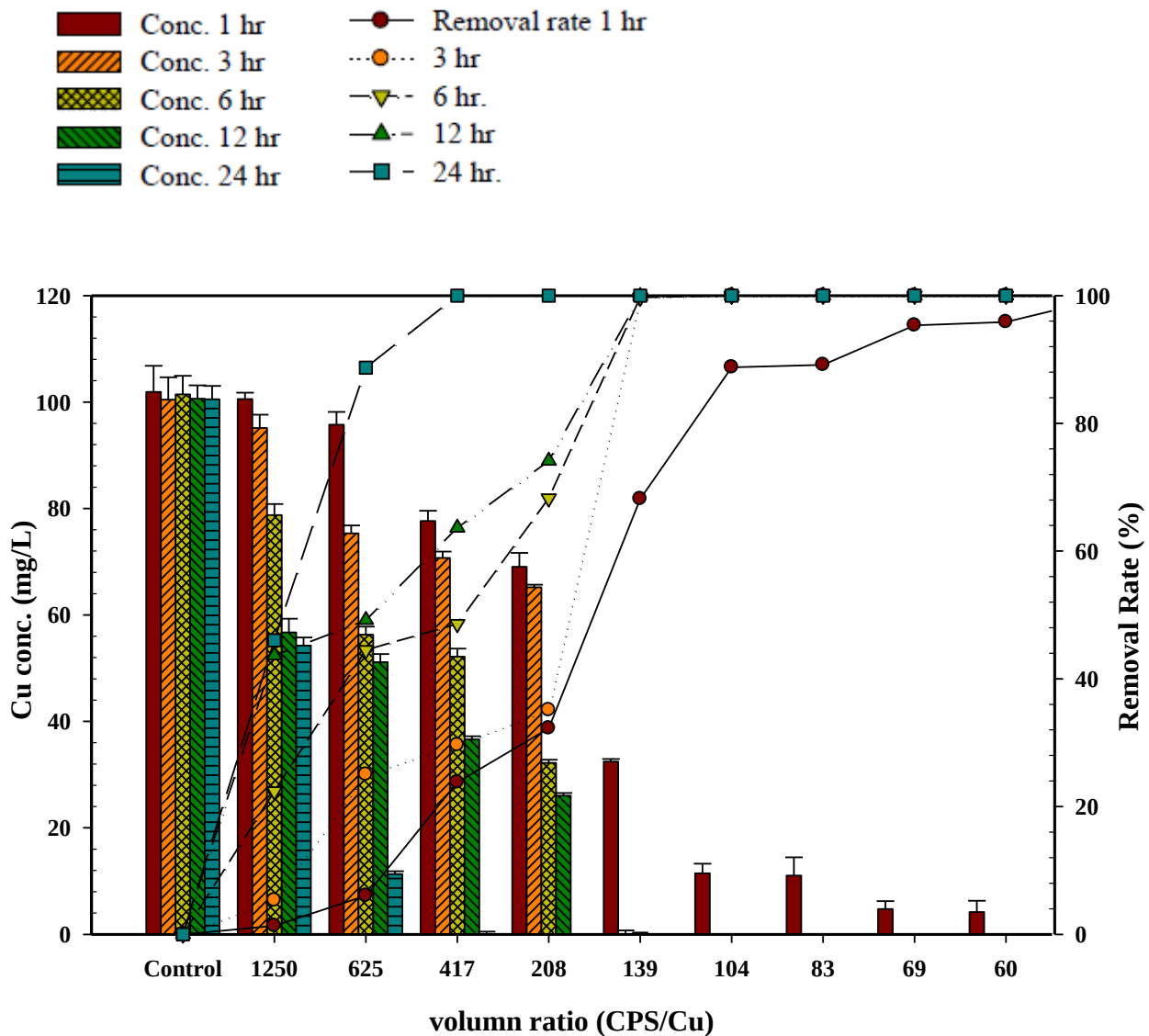
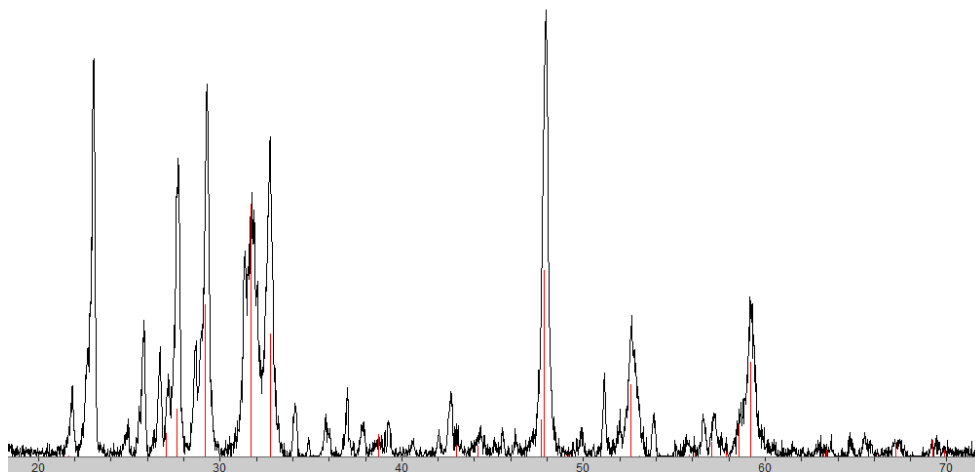


圖 4.2-6 多硫化鈣對銅之去除效率



多硫化鈣與銅水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-7 所示，比對結果顯示，主要成分包括硫(S)及硫化銅(CuS)。

Cu-CuS



Cu-S

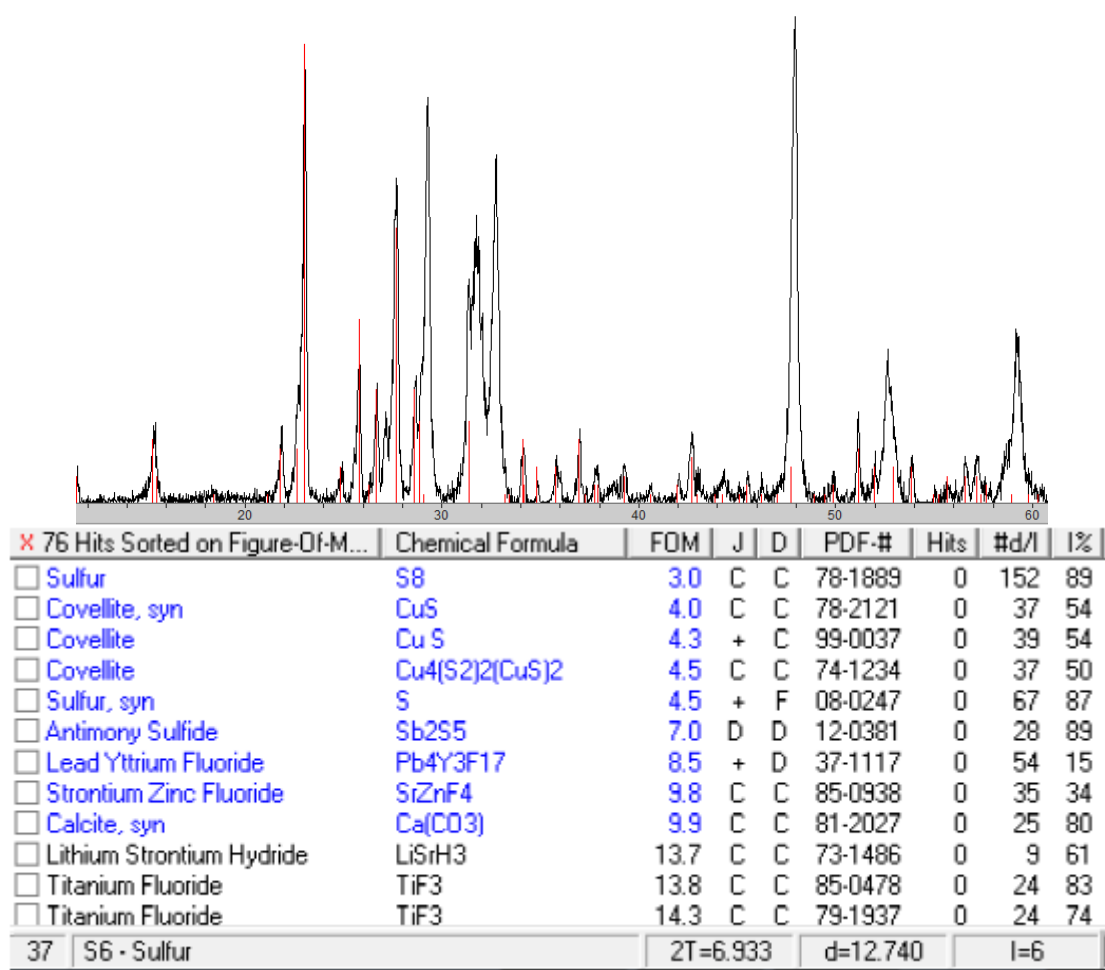


圖 4.2-7 多硫化鈣與銅水溶液反應沉澱物 XRD 圖譜，上圖紅色線為資料庫 CuS 之特徵峰；下圖紅色線為 S 之特徵峰



圖 4.2-8 為不同多硫化鈣添加率在不同反應時間對鎳的去除效率，多硫化鈣對鎳的去除效率普遍較差，添加率達體積比 60 分之一時，反應時間 24 小時，鎳的去除效率約 71%。多硫化鈣與鎳水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-9 所示，比對結果硫化鎳並非主要產物，研究指出(Mihara et al., 2008; Soya et al., 2010)多硫化鈣對鎳具有處理成效，後續須再進一步確認多硫化鈣對鎳的處理成效與影響因素。

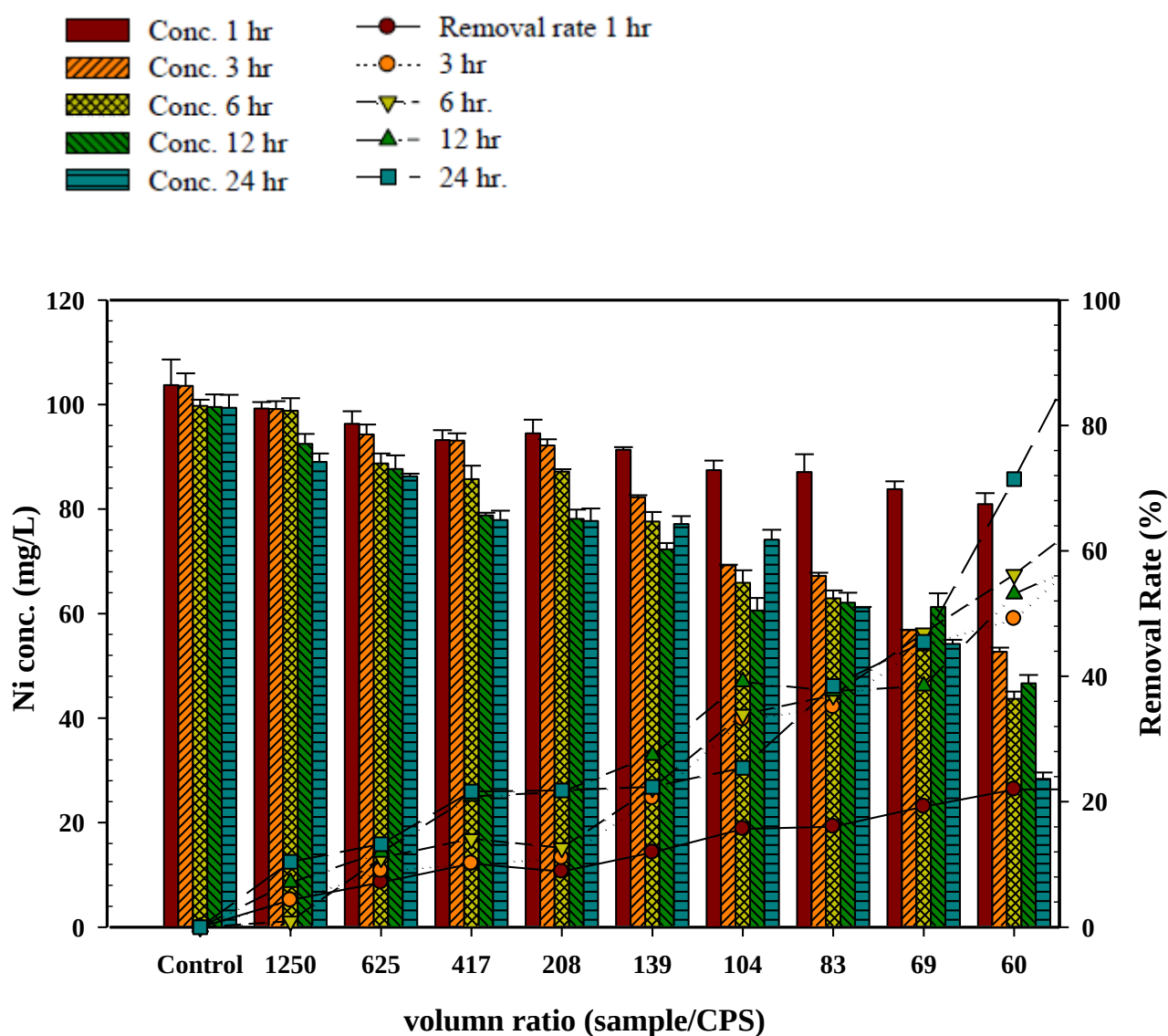
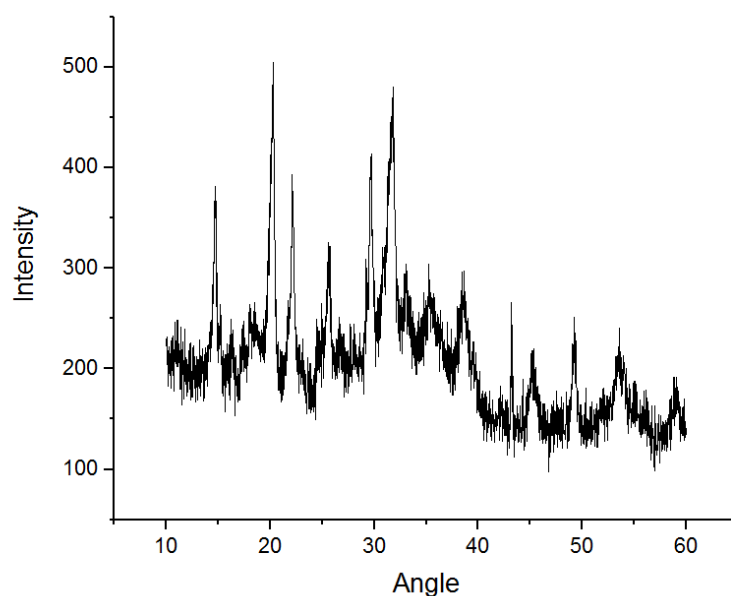


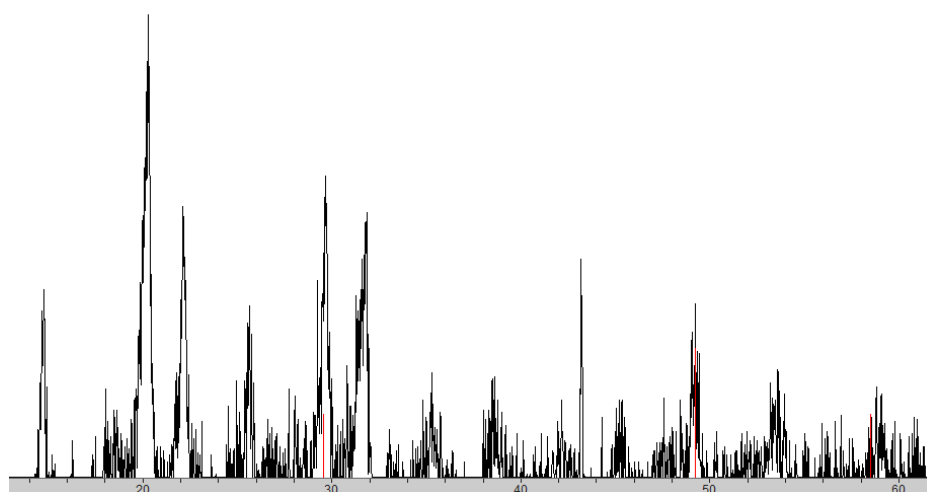
圖 4.2-8 多硫化鈣對鎳之去除效率



Ni



Ni-NiS



X 38 Hits Sorted on Figure-UI-M...									
	Chemical Formula	FUM	J	D	PDF-#	Hits	#d/I	I%	
☐	Magnesium Chlorite Hydrate	Mg(ClO ₂)2·6H ₂ O	3.1	D	X	02-0136	0	3	31
☐	Calcium Sulfate	Ca(SO ₄)	5.1	C	C	89-1458	0	45	25
☐	Calcium Sulfate	Ca(SO ₄)	6.0	C	C	83-0437	0	46	17
☐	Hydrazine Sulfate	H ₂ NNH ₂ ·H ₂ SO ₄	6.7	D	X	04-0377	0	3	34
☒	Gallium Phosphorus Sulfide	Ga _{0.67} PS ₃	9.4		D	39-0965	0	22	25
☐	Lithium Sodium Sulfate	LiNaSO ₄	11.6	?	V	31-0751	0	3	50
☐	Antimony Oxide Hydrate	Sb ₂ O ₅ ·4H ₂ O	12.6	+	D	32-0044	0	14	34
☐	Calcium Sulfate	CaSO ₄	14.3	?	D	45-0157	0	27	17
☐	Cadmium Mercury Tellurate	(Cd _{0.7} Hg _{0.3}) ₃ Te ₂ ...	14.3	?	X	38-0139	0	12	34
☐	Gallium Sulfide	Ga ₂ S ₃	14.4	?	X	43-0916	0	4	60
☐	Calcium Sulfate Hydrate	Ca(SO ₄)(H ₂ O) _{0.5}	14.8	C	C	83-0439	0	127	25
☐	Nicotinamide	C ₆ H ₆ N ₂ O	15.7	+	X	30-1844	0	39	34
5	Gallium Phosphorus Sulfide - Ga _{0.67} PS ₃		2T=17.572		d=5.0428			I=35	

圖 4.2-9 多硫化鈣與鎳水溶液反應沉澱物 XRD 圖譜；下圖紅色線 NiS 之特徵峰



圖 4.2-10 為不同多硫化鈣添加率在不同反應時間對鉛的去除效率，多硫化鈣與鉛的反應時間在 1 小時內之去除效率也是普遍較低，添加率達體積比 100~60 分之一時，去除率大約都維持在 60% 左右，增加反應時間，對鉛的去除效率可有效提升。添加率 600 分之一左右，反應時間 3 小時，鉛的去除效率約 33% 左右；反應時間 24 小時，鉛的去除效率約 50%。添加率約 200 分之一時，反應 1 小時鉛的去除率約為 30%；3 小時為 54%；12 小時為 65%；24 小時約 86%。添加率約 100 分之一時，反應時間 3 小時鉛的去除率約為 53%；3 小時為 76%；6 小時為 94%；12 小時為 97%；24 小時可達 99% 以上。

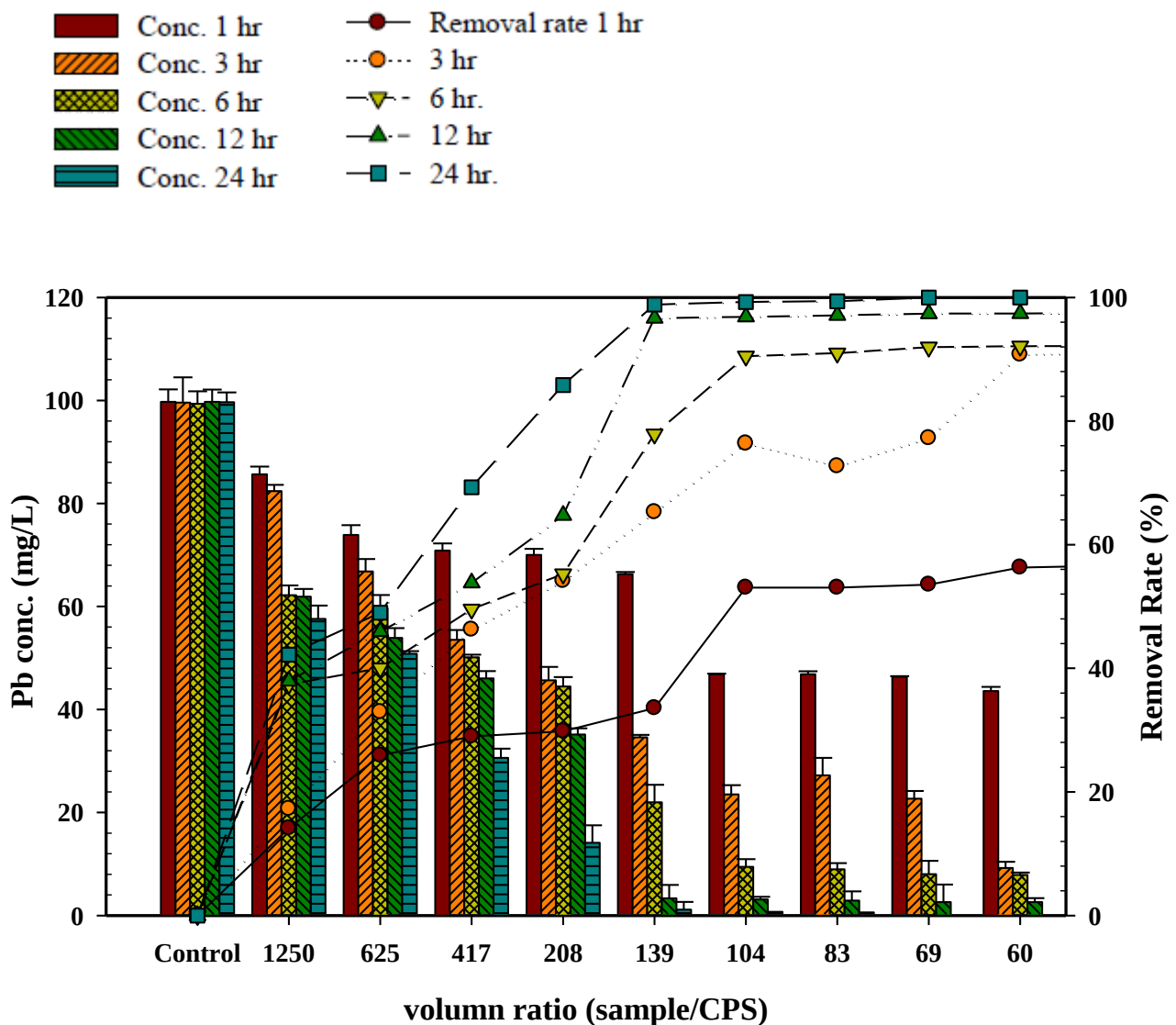


圖 4.2-10 多硫化鈣對鉛之去除效率



多硫化鈣與鉛水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-11 所示，比對結果顯示，主要成分與硫化鉛(PbS)相當吻合。

Pb

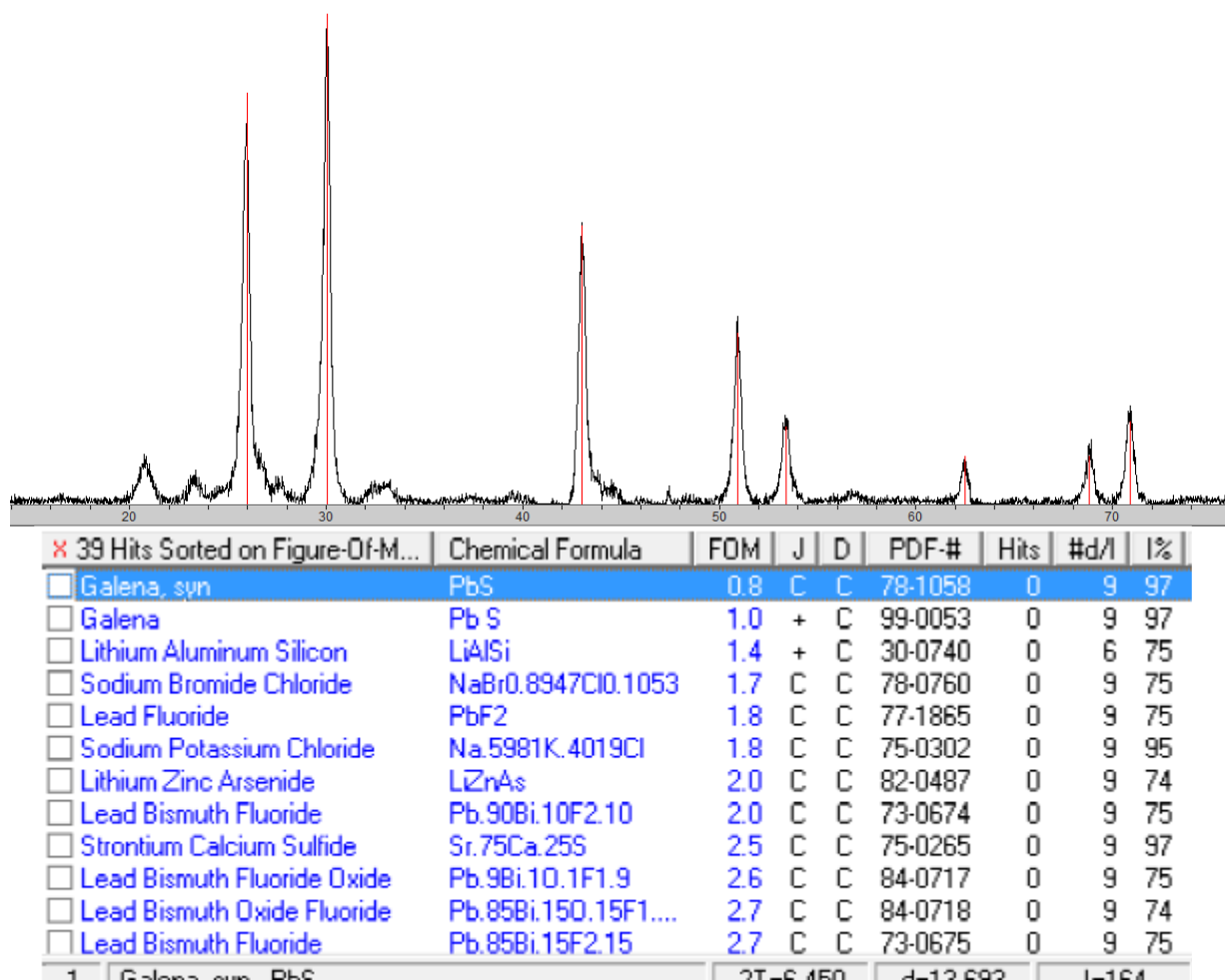


圖 4.2-11 多硫化鈣與鉛水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果，紅色線為資料庫 PbS 之特徵峰



圖 4.2-12 為不同多硫化鈣添加率在不同反應時間對鋅的去除效率，多硫化鈣對鋅的去除效率在反應時間較短情況普遍不佳，反應時間達 24 小時，在多硫化鈣添加率約 600 分之一時，鋅的去除效率約 44%；添加率為 83 分之一時，去除率約 82%；添加率為 69 分之一時，去除率約 92%；添加率為 60 分之一時，去除率可達 98%。將多硫化鈣與鋅水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-13 所示，比對結果顯示，主要成分為硫(S_8)，雖然也有硫化鋅(ZnS)，但成分比例不是很高。研究指出(Yahikozawa et al., 1978; Soya et al., 2010)多硫化鈣對鋅具有處理成效，後續須再進一步確認多硫化鈣對鋅的處理成效與影響因素。

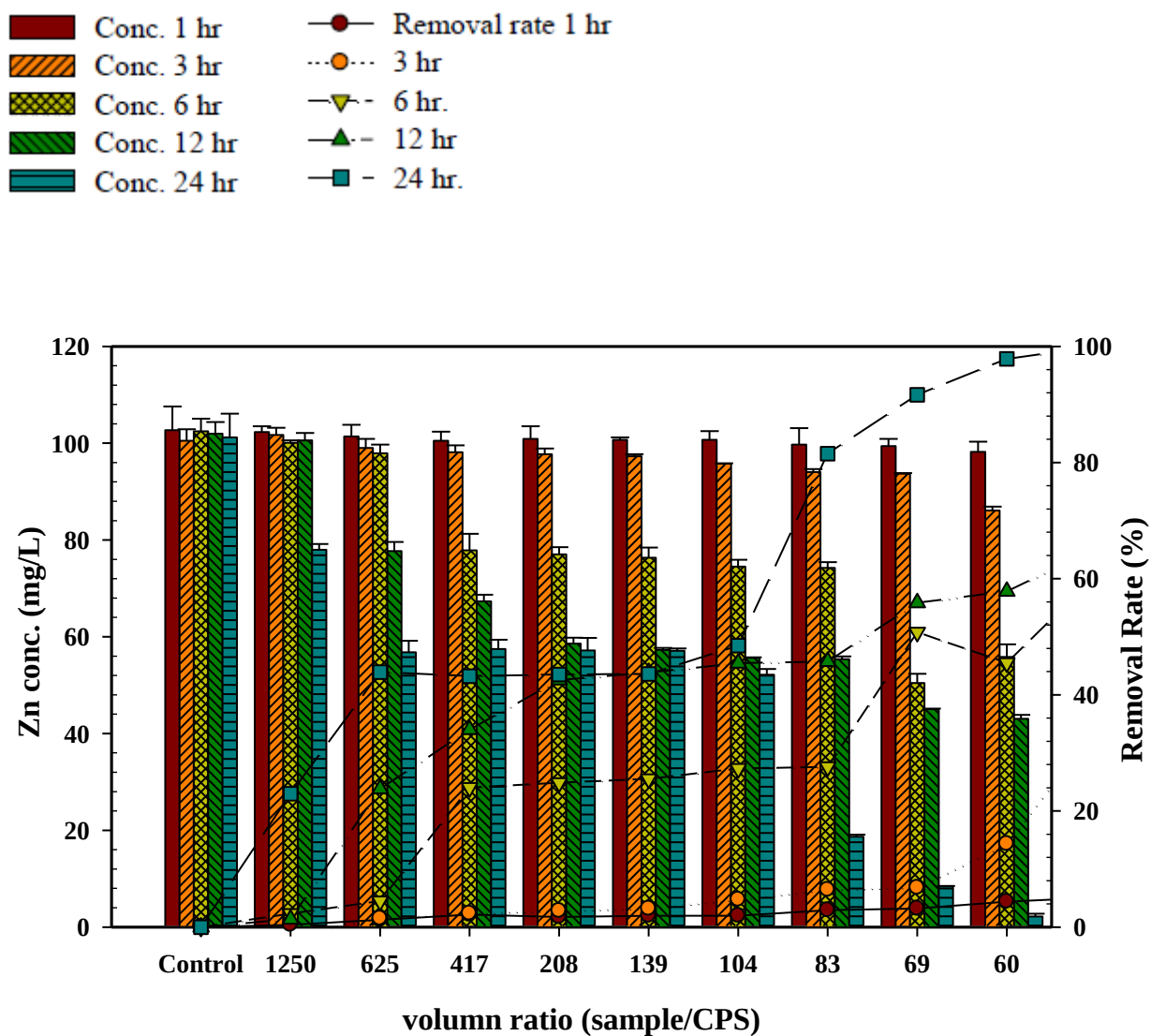
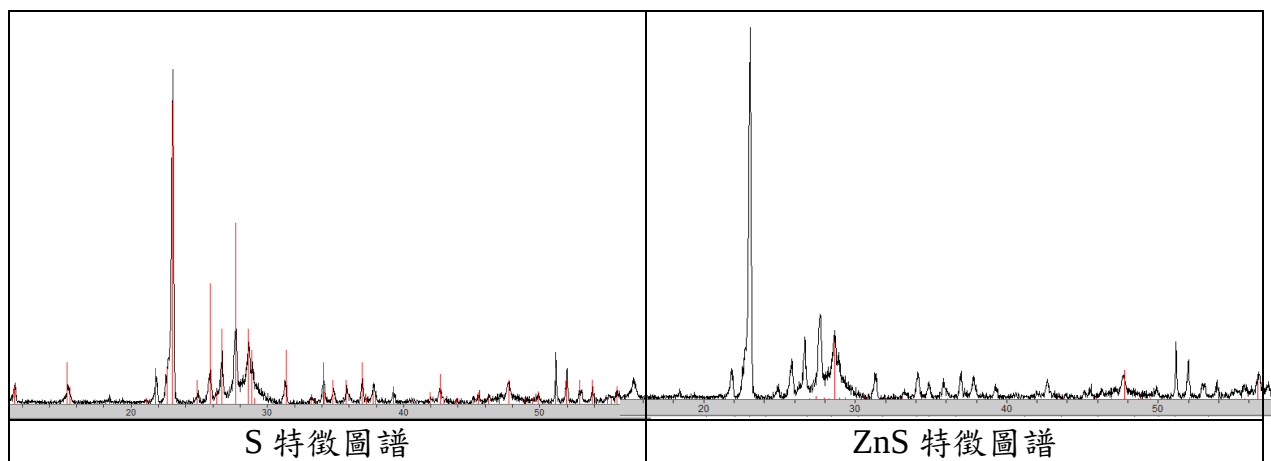
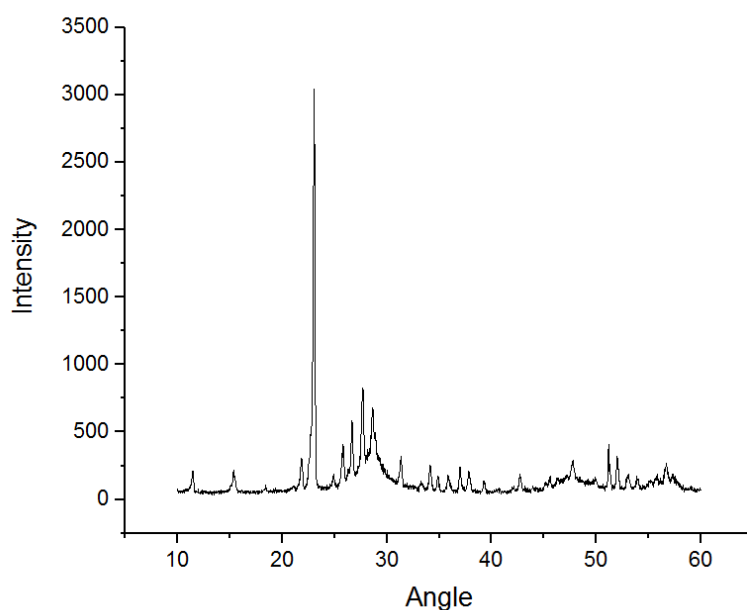


圖 4.2-12 多硫化鈣對鋅之去除效率



Zn



X 38 Hits Sorted on Figure-Of-M...									
	Chemical Formula	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/I	I%	
☐ Sulfur	S8	2.1	C	C	78-1889	0	153	86	
☐ Sulfur, syn	S	3.1	+	F	08-0247	0	67	86	
☐ Antimony Sulfide	Sb2S5	7.3	D	D	12-0381	0	28	68	
☐ Zinc Gallium Sulfide	Ga1.02Zn3.74S5.24	9.9	+	X	49-1627	0	4	15	
☐ Famatinite, syn	Cu3SbS4	10.5	C	C	71-0555	0	34	12	
☐ Bis(tetraethylammonium) tetra...	C16H40Br4N2Zn	10.5	+	C	48-2334	0	73	3	
☐ Iron Oxide Chloride	FeOCl	11.0	C	C	76-2300	0	39	3	
☐ Lithium Gallium Nitride	Li3GaN2	11.1	C	C	72-1290	0	27	5	
☐ Lautite	CuAsS	13.0	+	X	39-0393	0	24	15	
☐ Barium Copper Oxide	Ba2Cu3O5+x	13.8	+	D	44-0138	0	71	12	
☐ Silicon	Si	15.1	C	C	80-0018	0	7	10	
☐ Wurtzite-8H	ZnS	15.6		X	39-1363	0	32	15	

圖 4.2-13 多硫化鈣與鋅水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果



多硫化鈣對銅、鋅、鎳、鉛、鎘五種重金屬之試驗結果顯示，以鎘、銅、鉛有較佳之去除效率，從沉澱物 XRD 分析結果也顯示，鎘、銅、鉛三種重金屬皆有硫化物產生。多硫化鈣對鎳、鋅之去除效率較差，沉澱物 XRD 分析結果也未發現二種金屬之硫化物(NiS、ZnS)，兩者之間有一致的趨勢。鎳、鋅之反應機制可再進一步探討。



4.3 大里光正路場址之地下水文模擬結果

本計畫選擇大里區光正段 1533 地號作為試驗場址，以 MODFLOW 模式依場址過去調查所掌握的參數條件如表 4.3-1，進行多硫化鈣藥劑注入後隨時間流布情況模擬。模擬結果如圖 4.3-1 所示。假設每日注入 1 公噸的多硫化鈣，推估大約 10 天左右藥劑可以擴散到下游 10 公尺處。依據模式推估結果，配置現地試驗場址井的分布位置，垂直地下水流向相距 10 公尺設置 2 口注藥井；沿著地下水流方向，於 2 口注藥井下游 6 公尺各設置 1 口監測井。

表 4.3-1 模式模擬參數摘要表

項目	內容	項目	內容
場址名稱	大里光正路	場址類別	模場
地下水污染項目	鉻	孔隙率	0.3
K 值	15.2 (m/d)	兩口注入井間距	10 m
兩口注入井濃度	持續 200 ppm 注入	兩口注入井率	1 (m ³ /d)
IW1	X: 220959.07 Y: 2665239.13	OW1	X: 220951.58 Y: 2665219.43
IW2	X: 220969.06 Y: 2665228.96	OW2	X: 220961.62 Y: 2665222.2



第 1 日



第 2 日



第 10 日



第 20 日



第 30 日



第 40 日

圖 4.3-1 多硫化鈣注入後隨時間分布情形模擬結果(1/2)



第 50 日



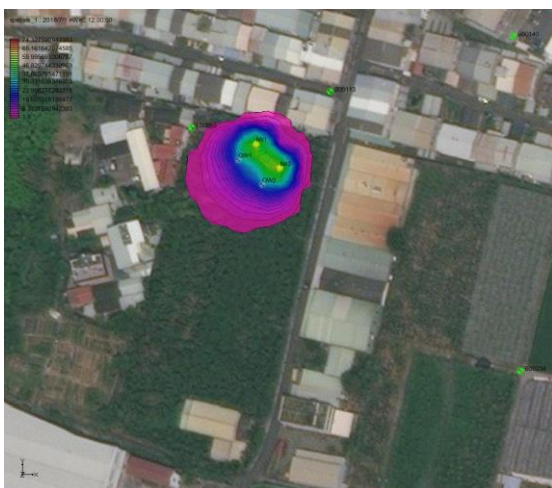
第 60 日



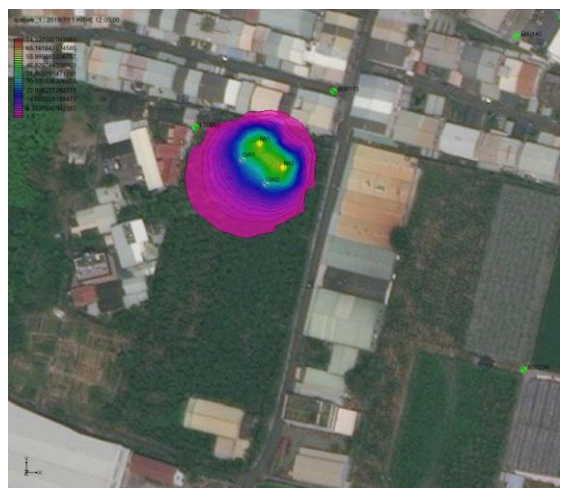
第 70 日



第 80 日



第 90 日



第 100 日

圖 4.3-1 多硫化鈣注入後隨時間分布情形模擬結果(2/2)



4.4 試驗場址大里光正路 1533 地號監測井設置及監測

現地試驗共設置 2 口注藥井及 2 口監測井。原規劃於第一年設置 2 口注藥井；第二年設置 2 口監測井。為配合地球物理進行場址背景地質條件的測定，商請鑿井單位將第二年的監測井提前設置。本區域之地質屬礫石夾砂，依據過去調查資料顯示地下水位豐水期約在地表下 9.5~17.5 公尺之間；枯水期約在地表下 15~25 公尺之間。原先規劃設井深度在 20 公尺左右，注藥井開篩在 10~20 公尺之間。實際測量 B00113 監測井之地下水位約在地表下 20 米左右，因場址所處區域第一含水層深度相當深，推測所注藥劑往深層傳輸之趨勢相當高，為了使地球物理-地電阻探測能有效追蹤藥劑流佈，檢討結果決定加深設井深度到 30 公尺，開篩深度在 15-30 公尺之間。於 107 年 5 月 6 日進行現場整地；5 月 7 日開始設井作業，以鑽堡進行設井，相關作業情形如圖 4.4-1 及 4.4-2 所示。於 5 月 18 日完成 4 口標準井之設井作業。地下水流向上游設置 2 口注藥井 I1、I2，相隔 10 公尺；沿地下水流向距離注藥井 6 公尺設置 2 口監測井 D1、D2。四口監測井之構造相同如表 5.4-1 所示，以鑽堡進行鑽井，井深度達 30.79 公尺，內管 2 吋；外套管 6 吋，井篩自井頂下 18.71 公尺至 30.71 公尺，共開篩 12 公尺。

107 年 6 月 6 日進行 4 口井的第一次採樣與監測，作業情形如圖 4.4-2 所示。當日地下水位約在地表下 20 公尺左右，屬於枯水期。水質監測結果如表 4.4-2 所列，四口井水質特性差異不大，pH 值 6.08~6.32；氧化還原電位 192~230 mV；溶氧 2.77~3.35 mg/L；導電度 502~604 μ S/cm。地下水六價鉻濃度，I1 注藥井濃度平均為 0.187 mg/L；監測井 D2 平均為 0.351 mg/L，其餘 I2、D1 兩口井的測值為 ND。推測可能因逢枯水期污染物濃度較低。

鑿井過程從深度 16 公尺到 30 公尺每隔 2 公尺收集一次土壤樣品，土壤總鉻濃度分析結果如表 4.4-3 所示。D1 土壤鉻濃度介於 28.50~164.83 mg/kg，平均為 48.98 mg/kg。其中以 28 公尺深度之土壤樣品鉻含量 164.83 mg/kg 最高。D2 土壤鉻濃度介於 23.43~182.90 mg/kg，平均為 51.55 mg/kg，也是以 28 公尺深度樣品鉻含量 182.90 mg/kg 最高。I1 井土壤鉻濃度介於 17.47~45.53 mg/kg，平均鉻濃度 29.74 mg/kg；I2 井土壤鉻濃度介於 12.50~25.63 mg/kg，平均鉻濃度 17.65 mg/kg。



試驗場址整地前 (2018.05.06)	試驗場址整地 (2018.05.06)
試驗場址整地後 (2018.05.06)	監測井 D1 設井(2018.05.07)
監測井 D1 設井(2018.05.07)	注藥井 I2 設井(2018.05.17)

圖 4.4-1 現地試驗場址整地及設井情形



監測井設井結合現地示範教學
(2018.05.07)



監測井結合地球物理探測井管下管
(2018.05.07)



地球物理探測井管 (2018.05.07)



監測井完井外觀 (2018.05.16)



監測井採樣與監測 (2018.06.06)



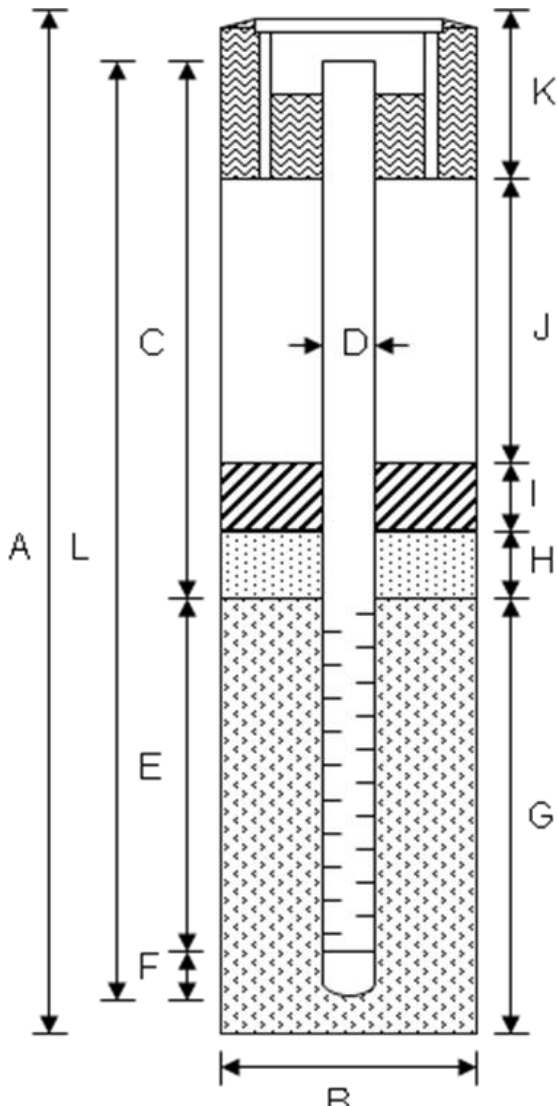
現場導電度、pH、溶氧監測(2018.06.06)

圖 4.4-2 現地試驗場址設井及監測情形



表 4.4-1 監測井構造紀錄表

計畫名稱			設井日期	107.5.15
施工單位	泉隆鑿井工程有限公司	監測井設置規劃人員	朝陽科技大學	
井 名	I1、I2、D1、D2	井 號	I1、I2、D1、D2	
井 址	台中市大里區光正路 168 號 對面	監測井坐標 (TWD 97)	X： Y：	
井管頂高程 (參考點)	公尺 (Civil-NET 參考站網)	高程測量方式 (引用水準點需註明編號)	即時動態 GPS 法(RTK) (Civil-NET 參考站網)	
鑽孔資訊		監測井構造示意圖		
鑽井方法	鑽堡機			
A.鑽井深度	地表下 0.00 至 30.79 公尺			
B.井孔直徑	6 吋			
監測井構造				
C.井管總長	18.71 公尺			
井管型式	2" PVC SCH20			
距地表高度	地表下 0.08 公尺			
D.井管直徑	2 吋			
E.井篩總長	12 公尺			
井篩型式	2" PVC SCH20			
開篩區間	井頂下 18.71 至 30.71 公尺			
篩孔尺寸	0.01"			
F.井底封	地表下 30.79 至 30.79 公尺			
井底封材質	平滑式 PVC 管帽			
G.濾料封	地表下 18.19 至 30.79 公尺			
濾料型式	石英砂			
濾料粒徑	0.425~0.85 公釐			
均勻係數 C_u	小於 2.5			
H.細砂封	地表下 17.89 至 18.19 公尺			
細砂粒徑	0.1~0.2 公釐			
I.皂土封	地表下 17.29 至 17.89 公尺			
皂土型式	1/4"~1/2" 丸狀皂土粒			
J.水泥封	地表下 0.20 至 17.29 公尺			
水泥封型式	水泥漿			
K.表層封	地表下 0.00 至 0.20 公尺			
表層封型式	波特蘭一號水泥			
L.監測井井深	井頂下 30.71 公尺			
備註 (設置至受壓含水層之監測井得另製表補充說明)				



範例圖示
(未按比例繪製)

範例圖示
(未按比例繪製)



表 4.4-2 第一次四口井水質監測結果

井號	水位 (m)	pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	EC (μ S/cm)	鉻/六價鉻 (mg/kg)
I1	20.11	6.29	3.30	230	553	0.187/0.158
I2	20.00	6.32	2.77	221	502	ND
D1	20.13	6.17	3.35	192	545	ND
D2	20.04	6.08	3.25	205	604	0.351/0.308

註：採樣日期 107 年 6 月 6 日；採樣方法：貝勒管

表 4.4-3 四口井不同深度土壤鉻含量

深度 (m)	D1 (mg/kg)		D2 (mg/kg)		I1 (mg/kg)		I2 (mg/kg)	
	濃度	平均	濃度	平均	濃度	平均	濃度	平均
16	46.40	41.98	32.90	33.20	32.87	28.40	16.93	16.93
	37.57	±4.42	33.50	±0.30	23.93	±4.47	16.93	±0.00
18	54.23	49.08	56.80	58.32	24.23	25.70	13.03	13.85
	43.93	±5.15	59.83	±1.52	27.17	±1.47	14.67	±1.16
20	28.50	34.03	45.90	48.27	29.87	34.23	12.50	13.05
	39.57	±5.53	50.63	±2.37	38.60	±4.37	13.60	±0.78
22	46.47	44.90	29.67	26.55	23.17	20.32	15.00	14.37
	43.33	±1.57	23.43	±3.12	17.47	±2.85	13.73	±0.90
24	38.40	39.02	48.03	45.78	24.80	23.08	17.37	17.57
	39.63	±0.62	43.53	±2.25	21.37	±1.72	17.77	±0.28
26	40.17	37.07	35.97	34.07	43.63	44.58	25.63	22.58
	33.97	±3.10	32.17	±1.90	45.53	±0.95	19.53	±4.31
28	164.83	164.83	182.90	115.47	23.57	25.03	20.03	21.52
	-		48.03	±67.43	26.50	±1.47	23.00	±2.10
30	41.77	38.88	52.93	50.78	42.63	36.57	20.23	21.32
	36.00	±2.88	48.63	±2.15	30.50	±6.07	22.40	±1.53



107 年 8 月初屬於豐水期進行第二次地下水採樣工作，四口井之地下水位皆較 6 月上升，水位在地表下 16.99~17.80 公尺之間，平均大約在地表下 17.3 公尺左右。pH 值 6.03~6.35，與第一次監測結果相近；氧化還原電位 138~159 mV，各井都相當接近；溶氧 2.18~3.69 mg/L；導電度 490~594 μ S/cm。試驗場址內 4 口井地下水中鉻含量皆低於偵測極限；環保局之監測井 L00065 測值為 0.049 mg/L；B00113 為 1.256 mg/L，超過管制標準。B00113 與場址四口監測井相距大約 10 多公尺，且 L00065 監測井較場址四口監測井在更下游處，B00113 與 L00065 皆有測出鉻，場址內 4 口監測井卻皆未檢出，推測可能分布深度不同，後續透過地電阻了解地層結構特性。

表 4.4-4 第二次四口井水質監測結果

井號	水位 (m)	pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	EC (μ S/cm)	鉻/六價鉻 (mg/kg)
I1	17.12	6.15	2.18	140	490	ND
I2	17.01	6.35	3.77	156	515	ND
D1	17.80	6.03	3.69	138	530	ND
D2	16.99	6.15	3.64	159	534	ND
L00065	17.12	6.28	3.20	145	493	0.049/0.042
B00113	17.74	6.11	3.45	146	594	1.256/1.081

註：採樣日期 107 年 8 月 1 日；採樣方法：貝勒管



4.5 模場現地跨孔地電阻(CHERT)測定

將模場四口試驗井簡單定名為 A、B、C、D 四口井，其中 A、B 位於地下水流向上游，分別為灌注井 I1 與 I2；D、C 位於下游分別為監測井 D1 與 D2，各井之距離，AB 間距 10 m，BC 間距 6 m，DC 間距 10 m，AD 間距 6 m，配置如圖 4.5-1 所示。

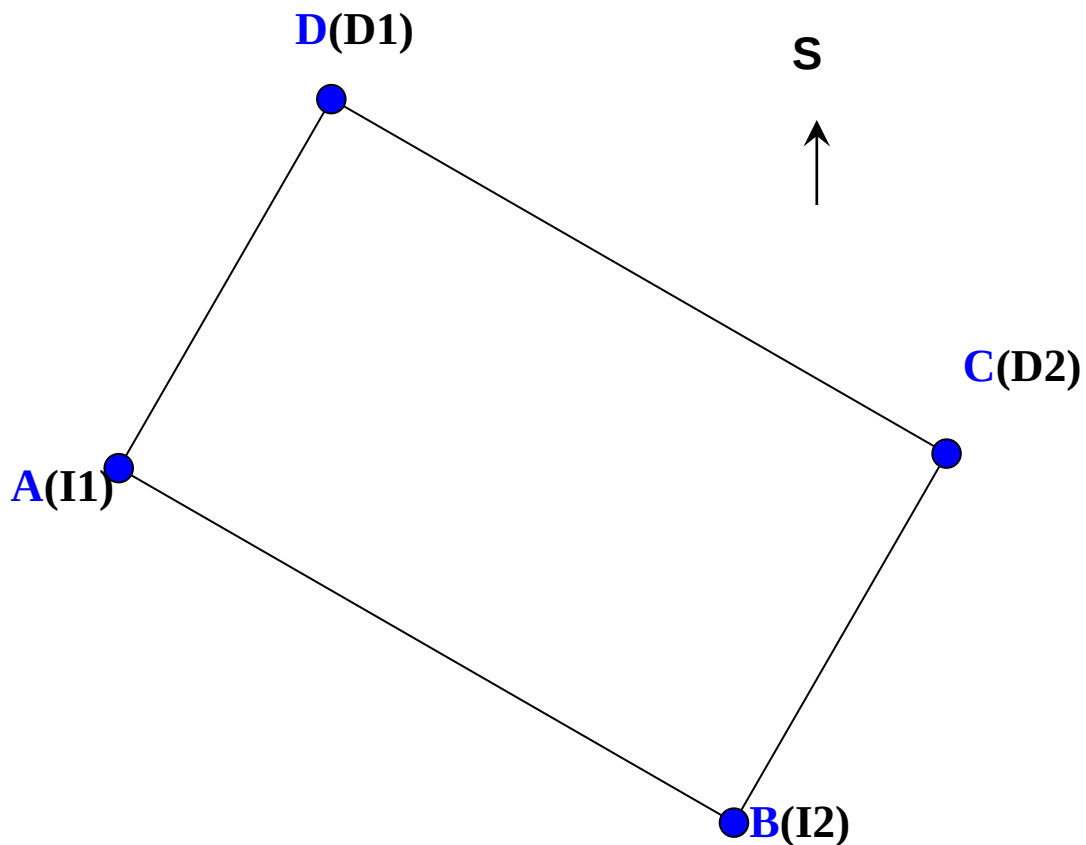


圖 4.5-1 試驗模場井位示意圖

二維跨孔地電阻影像(Cross Hole Electrical Resistivity Tomography, CHERT)共計施測 6 組剖面，其中 AB、BC 剖面如圖 4.5-2 所示；AD、DC 如圖 4.5-3 所示；AC、DB 如圖 4.5-4 所示；三維逆推切面如圖 4.5-5 所示。依中央地質調查所「台中」圖幅所述，場址地質條件屬於全新世沖積層，以砂、礫石為主，厚度十至數十公尺，偶夾厚薄不一的泥層，其下為階地堆積層，以未膠結之礫石為主。以地質材料電性地層而言，砂、礫等粗顆粒材料電阻率相對偏高，粉、黏土等細顆粒



材料電阻率相對偏低。從地電阻影像法調查成果可知，地層平均電阻率達 100~200 ohm-m 以上，影像整體電性分布以綠、黃、紅等相對高電阻率色調組成，符合本場址以砂、礫為主的地質條件。但成果圖中有兩個深度出現電阻率明顯下降的現象，一位於深度 19~20 m 附近，二位於深度 26~28 m 附近。其中深度 19~20 m 處為剖面中電阻率最低處，電阻率小於 30 ohm-m；26~28 m 則為 100 ohm-m 左右，但與 20~26 m 的地層電性相較，明顯降低 2~500 ohm-m，請參照圖 4.5-2 中的虛線分界。

影響電阻率的因素主要包含地質材料本身性質、地下水與孔隙，地下水的導電率係影響地層電性的因素之一，若地質應屬滲透性較佳地層（如粗顆粒含量較高），但卻出現電阻率異常偏低或與地層電性不符情形，則也有可能與區域與廢污水有關。NAPLs 類的純相或殘餘相多半或導致地層電阻率上升，但微溶解相則不太改變地下水電阻率；酸鹼鹽類、重金屬等因溶解時產生離子，會使得地下水電阻率下降(導電率上升)。本場址屬六價鉻污染，相對偏低的低電阻率區域不排除肇因於含有離子的污水或吸附在材料表面的重金屬，然而，各剖面中的低電阻率層其實係呈現水平狀，並不太像似局部污水或污染匯集所呈現的奇異狀圖案，因此，模場現階段地電阻調查成果仍較傾向將這些深度的低電阻率層狀分布研判為地質材料顆粒較細的地層，但在地下水污染傳輸的經驗上，因地層的 K 值差異，污染容易累積在 K 值差異的界面上，也就是地質材料粗、細的界面。表 4.4-3 不同深度土壤鉻分析結果顯示，D1、D2 二口監測井在 28 公尺左右深度的鉻含量有較其他深度高的情形，與地電阻測定結果似乎相呼應。

三維逆推地電阻率切面如圖 4.5-5 所示，可發現 19~20 m 這個低電阻率層幾乎涵蓋整個場區，但 26~28 m 的相對低電阻率則較偏向於 A-D 井附近，特別是 D 井，依地電成果也顯示，應將 D 井更列為觀察重點。

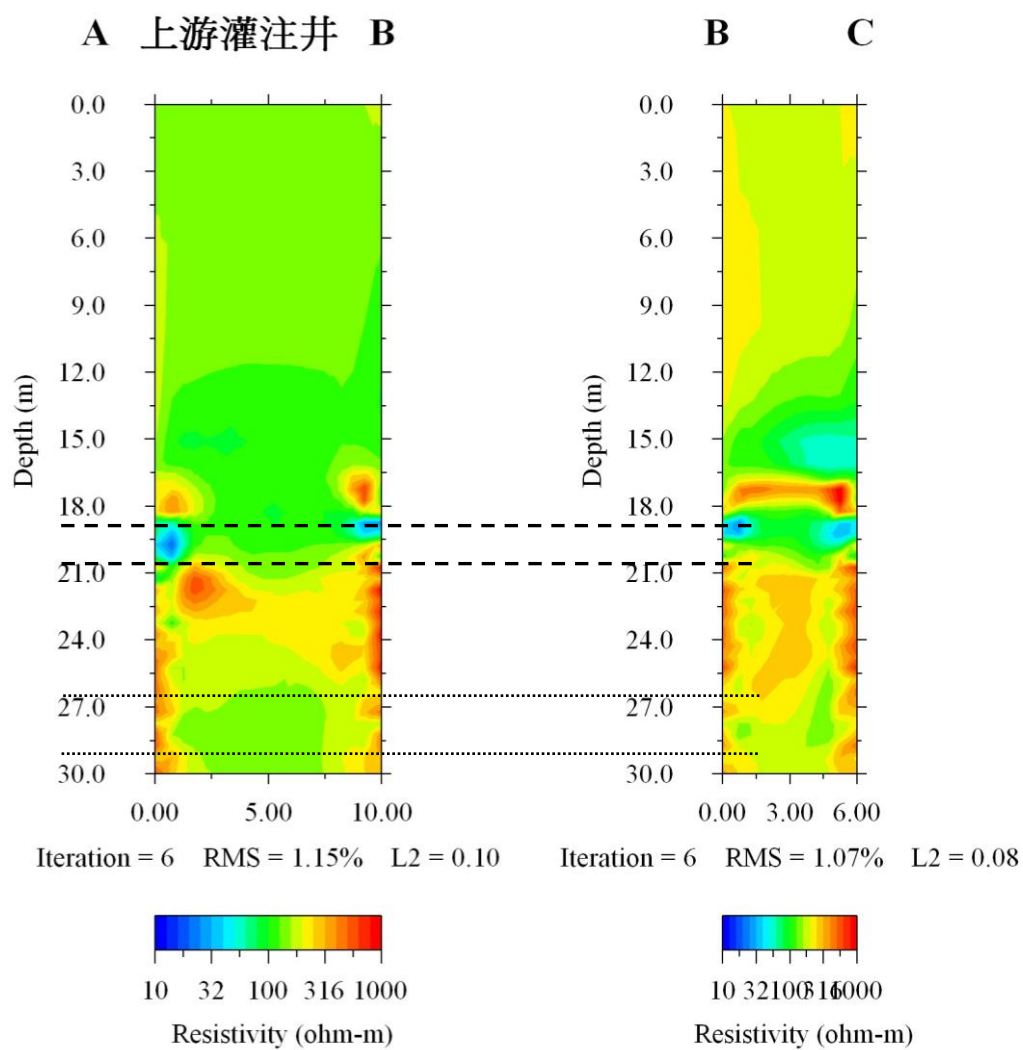


圖 4.5-2 AB、BC 地電阻率剖面

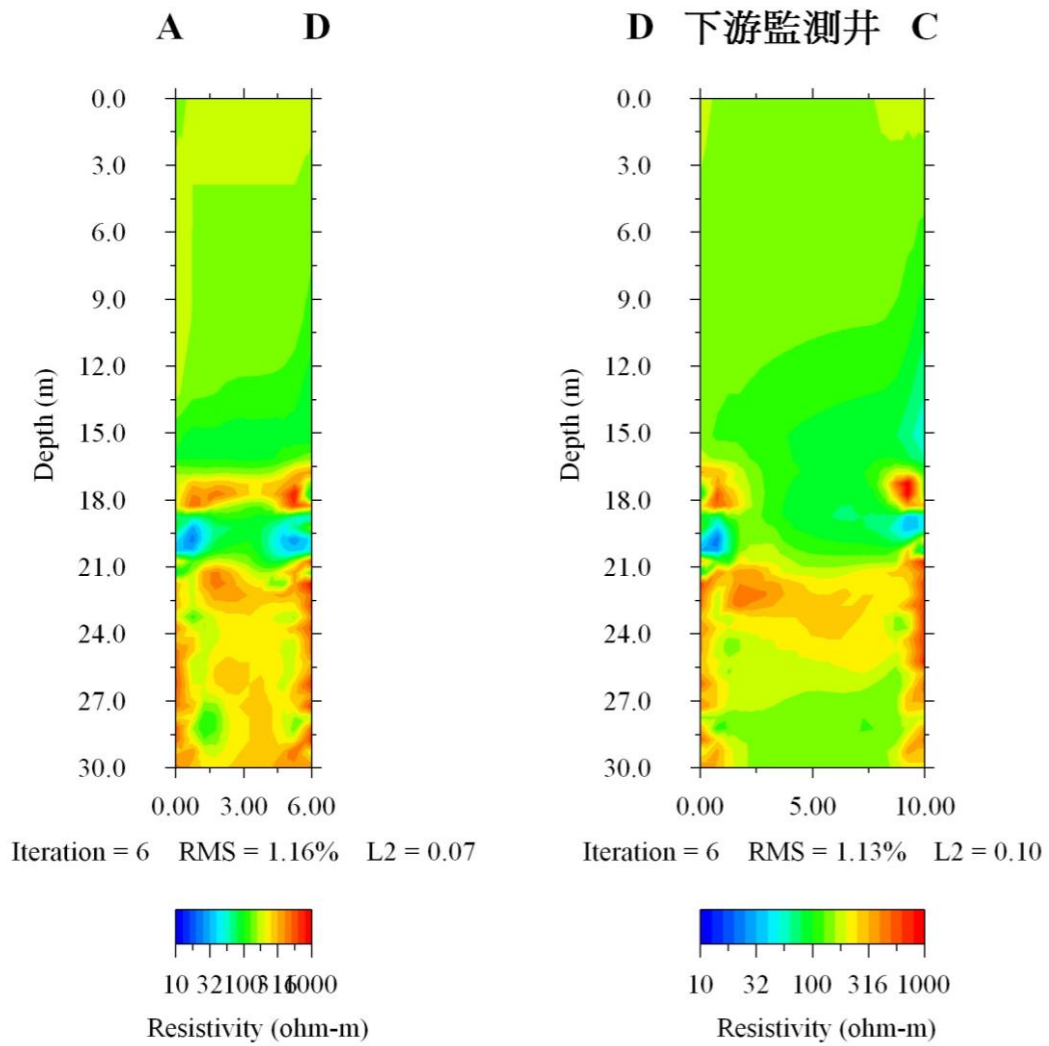


圖 4.5-3 AD、DC 地電阻率剖面

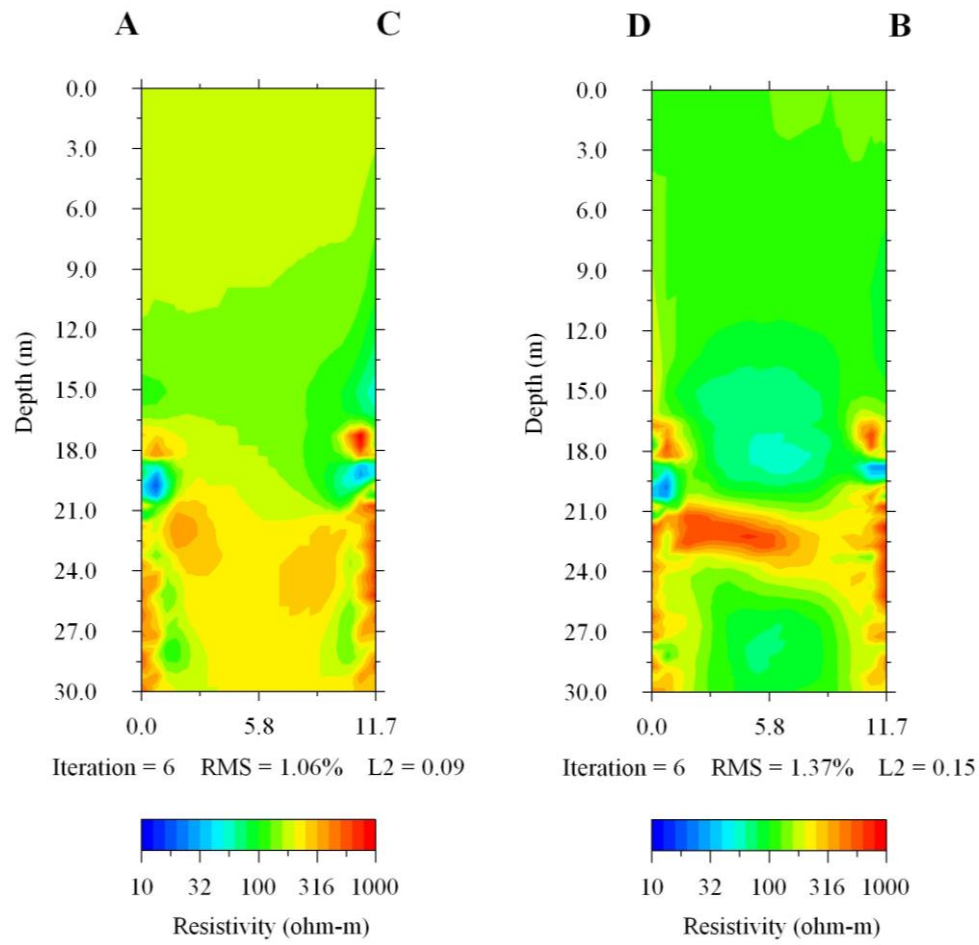


圖 4.5-4 AC、DB 地電阻率剖面

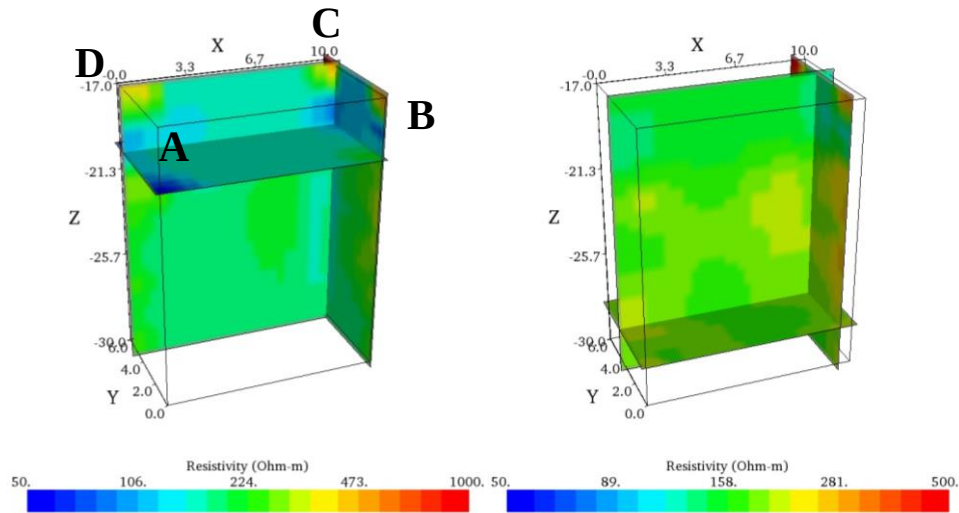


圖 4.5-5 三維逆推地電阻率切面

將四口地物井各有效電極自淺至深每兩根量測的單井地電阻比較呈現於圖 4.5-6，明顯發現在深度 17 m 以上因屬未飽和層，地電阻偏高，進入含水層中電阻率明顯下降，而位於深度 20 m 與 27 m 附近各出現一次明顯的下降峰值，也表示這兩個深度的電性(含地質、地下水、孔隙、甚至污染物的綜合效應)確實與其他深度不同，而其中 D 井在深度 20 m 的地電阻率是四口井中最底的，在深層的低電阻率則是最廣的，涵蓋 26~29 m，綜合二維調查、三維逆推與單井比電阻的成果，顯示應將 D 井列為首先調查與釐清污染的目標。

針對地電阻影像分析結果，本計畫於 107 年 9 月再次以微洗井進行不同深度之地下水採樣與分析，結果如表 4.5-1 所示，此次採樣四口井之地下水位深度在地表下 15.20~15.28 公尺，較前兩次採樣水位更高，四口監測井中，只有 I1 井在 28 公尺深度水樣有檢測出鉻濃度 0.154 mg/L。

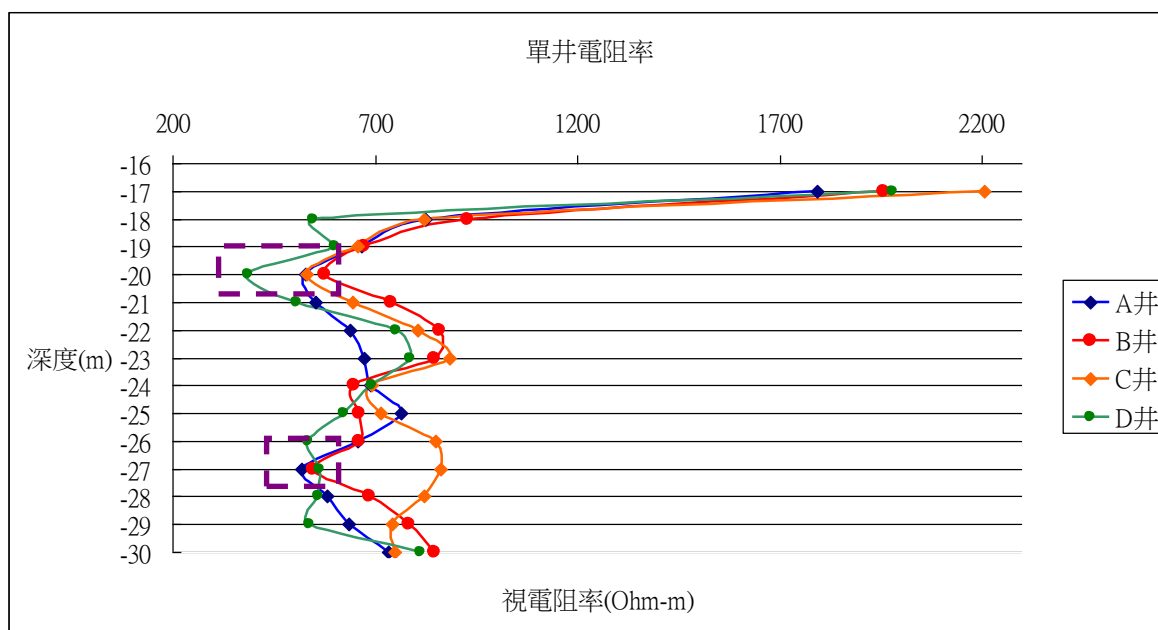


圖 4.5-6 單井電阻率比較圖

表 4.5-1 地下水分層採樣分析結果

井編號	水位(m)	深度(m)	pH	ORP(mV)	DO(mg/L)	EC(μS/cm)	鉻/六價鉻濃度(mg/L)
I1	15.28	20	5.98	304	4.12	543	ND
		28	6.24	297	4.00	530	0.154/0.121
I2	15.21	18	5.92	231	3.8	470	ND
		20	5.88	228	3.57	492	ND
		26	6.00	212	3.21	521	ND
		28	5.95	220	2.80	516	ND
D1	15.25	18	5.79	231	3.69	568	ND
		20	5.76	222	3.59	569	ND
		26	5.77	230	3.62	567	ND
		28	5.72	222	3.64	569	ND
D2	15.2	20	6.11	288	4.17	509	ND
		28	6.00	318	3.79	506	ND

註：監測日期 107 年 9 月 6 日；採樣方法：氣囊式幫浦



4.6 結論與未來工作重點

[1].多硫化鈣藥劑製備技術的開發精進

硫磺、石灰比例從 2：1 提升到 5：1，雖所配製之多硫化鈣對水質 ORP、pH 及 DO 等略有影響，但差異不大。從硫/鈣比例分析結果，不同硫磺/石灰比例所配製之多硫化鈣，S/Ca 比大多約在 1 左右。硫磺、石灰比例 2:1 之多硫化鈣製備時每公升水分別添加 200 公克的硫磺(S)及 100 公克生石灰(CaO)，目前分析結果顯示硫磺約只有 18%轉換至產品中；石灰則有 62%左右轉換到產品中。硫磺之利用率相對較低，顯示原先的硫磺與石灰比例 2：1 應已足夠，無須再增加硫磺的比例。製備好之多硫化鈣底部仍殘留有沉積物，推測應該還有部分反應物還未反應，可能受限於溶解度，後續擬再增加水分比例，探討是否能夠提高產率。

未來工作重點包括：

- (1).增加水分比例對產品產量及處理效率之影響。
- (2)比較不同種類、劑量之界面活性劑之添加對產品處理效率之影響。

[2]. 多硫化鈣適合應用之重金屬項目、作用機制及最佳操作條件建立

目前計畫執行成果顯示，多硫化鈣對鎘、銅、鉛三種重金屬具有高的去除效率，從 XRD 分析結果也顯示，鎘、銅、鉛三種重金屬反應後之沉澱物皆有硫化物 CdS、CuS 及 PbS 的產生，顯示多硫化鈣與重金屬形成硫化物沉澱物是主要反應機制。多硫化鈣現地穩定法適合處理低濃度污染情形，目前實驗以 100 ppm 濃度進行試驗屬於較高濃度情況，後續將針對銅、鋅、鉻、鎳、鉛、鎘六種重金屬，以濃度低於 5 ppm 情況進行試驗，建立最佳操作條件，以適用於現地整治情況。

未來工作重點包括：

- (1).探討多硫化鈣對低濃度(10 ppm 以下)銅、鋅、鉻、鎳、鉛、鎘六種重金屬之去除效率與水質影響，建立施用率與去除效率間之相關性，建立最佳操



作條件。

- (2).探討多硫化鈣對鋅、鎳之反應機制，確認多硫化鈣對鋅、鎳之處理效率。
- (3).管柱試驗模擬各種重金屬污染地下水的處理，探討處理效率以及地下水環境對反應產物穩定性之影響。

[3]. 現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術

參考 MODFLOW 模式模擬結果，本計畫已完成現地 2 口注藥井及 2 口監測井的設置。三次監測結果顯示，場址內四口監測井中鉻濃度皆未超過管制標準 (0.5 mg/L)，但濃度仍有高達 0.351 mg/L。鄰近場址的 B00113 標準監測井鉻濃度高達 1.256 mg/L，超過管制標準。目前已掌握場址之地質、水文條件。

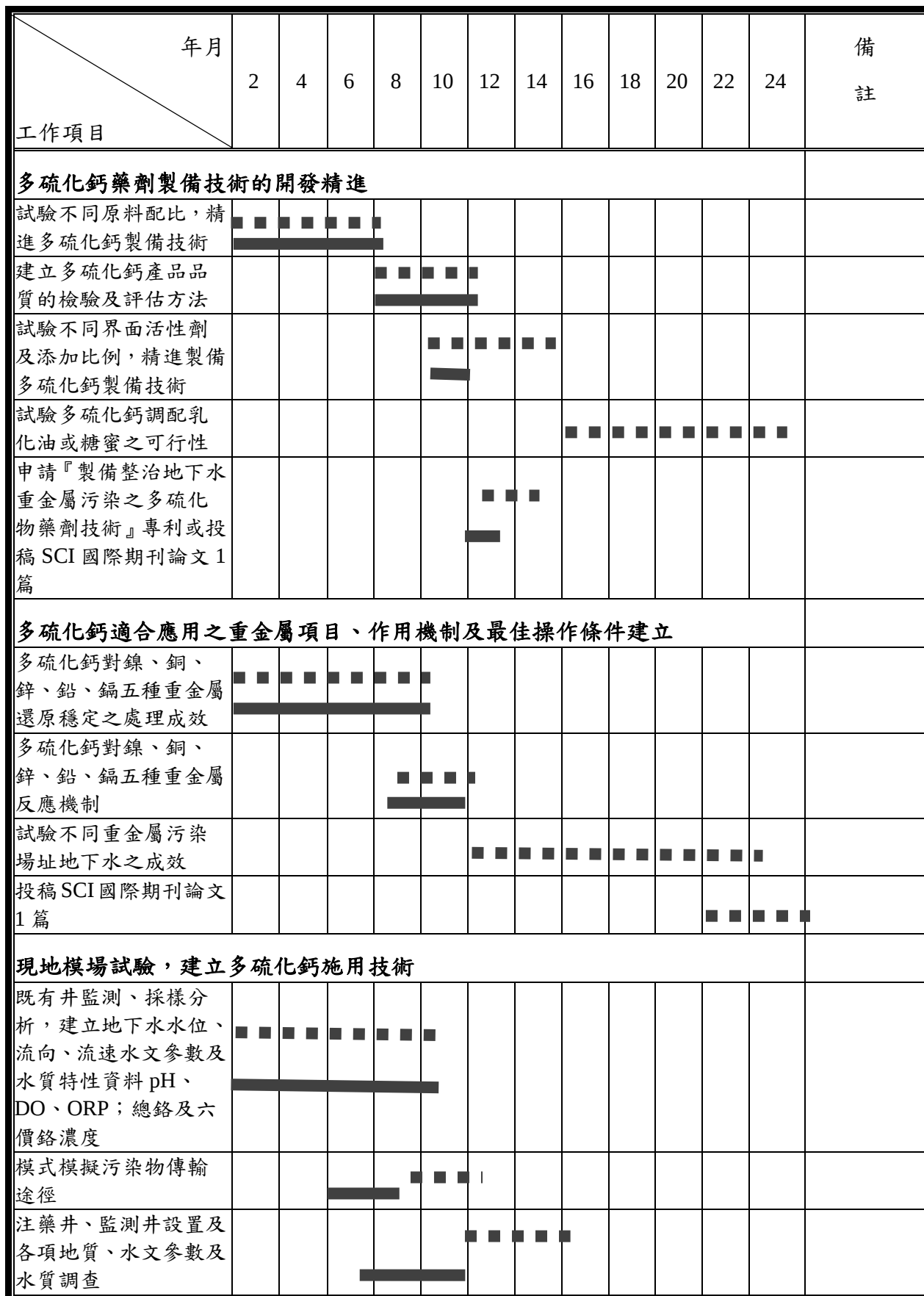
未來工作重點：

- (1).進行藥劑的量產製備。
- (2).進行場址注藥井之灌注與監測井之監測，並配合跨孔式地電阻以及 NGST 技術追蹤藥劑灌注後之傳輸流佈情形，建立現地施用技術。
- (3).目前場址內四口監測井鉻濃度並未超標，注藥試驗只能透過藥劑流佈以及水質參數變化來評估藥劑之功效，建立藥劑灌注技術。但，試驗結果無法直接驗證多硫化鈣於現地對六價鉻之去除效率。鄰近超標之監測井多為環保單位所設置之監測井，未來需再徵求環保單位之同意，是否可提供監測井做為注藥井，驗證多硫化鈣技術對現地地下水鉻污染之改善成效。



五、研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

5.1 研究進度甘特圖





藥劑灌注流佈及水質影響試驗													
第二階段灌注方式試驗及成效監測													
期末報告撰寫													
預定查核點			※		※				※		※		
			期中		第一年期 末報告				期中		第二年期 末報告		
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	100%	
預定查核點	第一年		1. 不同配比精進多硫化鈣藥劑製備技術試驗 2. 多硫化鈣產品品質的檢驗及評估方法 3. 確認多硫化鈣還原劑術適用之重金屬項目 4. 提出『製備整治地下水重金屬污染之多硫化物藥劑技術』專利申請書或投稿 SCI 期刊論文一篇 5. 完成第一年期末報告										
	第二年		1. 多硫化鈣對不同重金屬污染場址地下水之試驗及成效評估 2. 藥劑灌注流佈及水質影響試驗及成效評估 3. 建立多硫化鈣還原穩定法現地施用技術 4. 投稿 SCI 期刊論文一篇 5. 完成期末報告										
： 預定執行期程 ： 實際執行期程													
說明： 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。													



5.2 成果績效

本計畫目前已完成一篇國內研討會及一篇國際研討會論文投稿。國內研討會投稿於中華民國環境工程學會舉辦之『2018 土壤與地下水研討會』，篇名為『多硫化鈣處理銅、鉛污染地下水之可行性』，於 11 月 17 日進行發表。一篇國際研討會論文投稿於『2018 International Conference on Smart Grid, Renewable Energy and Environmental Engineering (SGREE2018)』，於 107 年 11 月 29-30 日進行發表，篇名為『Preparation of Calcium Polysulfide to Remediate Groundwater Contaminated by Cr(VI)』，論文全文將刊登於『Journal of DEStech Transactions on Environment, Energy and Earth Sciences』(ISSN: 2475-8833)。另外，11 月 28 日已進行一篇 SCI 國際期刊論文投稿，篇名為『Preparation of Calcium Polysulfide to Remediate Groundwater Contaminated by Heavy metals』。



六、參考文獻

- [1] 北京建工環境修復股份有限公司，2015。多硫化鈣在鉻污染土壤或地下水修復中的用途和修復方法，CN 104759458 A。
- [2] Aratani, T., Nakata, Y., Matoba, H., Yashara, S., 1978. The removal of heavy metals, phosphate, and COD substances from wastewater by the lime sulfured solution (calcium polysulfide) process. *Bullet. Chem. Soc. Jpn.*, 51(9), 2705-2709.
- [3] Aratani, T., Yasuhara, S., Matoba, H., Yano, T., 1979. Continuous removal of heavy metals by the lime sulfured solution (calcium polysulfide) process. *Bullet. Chem. Soc. Jpn.* 52(1), 218-222.
- [4] Avrahami, M., Golding, R.M., 1968. The oxidation of the sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions. *J Chem Soc A* 647.
- [5] Bewley, R.J.F., Clarke, S., 2010. Field application of calcium polysulphide for ex situtreatment of soils contaminated with chromite ore processing residue, *Land.Contam. Reclam.* 18, 1–12.
- [6] Chen, K., Morris, C., 1972. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O_2 . *Environ Sci Technol*, 6, 529-537.
- [7] Chrysochoou, M., Ferreira, D.R., Johnston, C.P., 2010. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 650-657.
- [8] Chrysochoou, M., Johnston, C.P., Dahal, G., 2012. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 33- 42.
- [9] Chrysochoou, M., Johnston, C.P., 2015. Polysulfide speciation and reactivity in chromate-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 281(8), 87-94.
- [10] Chrysochoou, M., Ting, A., 2011. A kinetic study of Cr (VI) reduction by calcium polysulfide, *Science of the Total Environment*, 409(19), 4072-4077.
- [11] Dhawale, S.W., 1993. Thiosulfate: an interesting sulfur oxoanion that is useful in both medicine and industry — but is implicated in corrosion. *J Chem Educ*, 70, 12-4.
- [12] Graham, M.C., Farmer, J.G., Anderson, P., Paterson, E., Hillier, S. Lumsdon, D.G. Bewley, R., 2006. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue. *Sci. Total*



- Environ. 364, 32-44.
- [13] Gun, J., Modestov, A., Kamyshny, A., Ryzkov, D., Gitis, V., Goifman, A., 2004. Electrospray ionization mass spectrometric analysis of aqueous polysulfide solutions. *Microchim Acta*, 146, 229-237.
 - [14] IETEG (Independent Environmental Technical Evaluation Group), 2005. *Chromium (VI) Handbook*. Boca Raton: CRC Press.
 - [15] Kamyshny, A.J., Goifman, A., Gun, J., Rizkov, D., Ovadia, L., 2004. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 °C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria. *Environ Sci Technol*, 38, 6633-6644.
 - [16] Meeser, A., Storch, P., Palmer, D., 2006. In situ remediation of a chromiumcontaminated site using calcium polysulfide. *Southwest Hydrol.*, 7–8.
 - [17] Mihara, N., Soya, K., Kuchar, D., Fukuta, T., Matsuda, H., 2008. Utilisation of calcium sulfide derived from waste gypsum board for metal contain-ing wastewater treatment. *Global NEST J* 10, 101–107.
 - [18] Moon, D.H., Wazne, M., Jagupilla, S.C., Christodoulatos, C., Kim, M.G., Koutsospyros, A., 2008. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS₅). *Science of the Total Environment*, 399, 2-10.
 - [19] Pakzadeh, B., Batista, J.R., 2011. Chromium removal from ion-exchange waste brines with calcium polysulfide. *Water Research*, 45(10), 3055–3064.
 - [20] Petersen, S.W., Hedquist, K.A., 2006. Treatability test report for calcium polysulfide inthe 100-K area. DOE/RL-2006-17. Storch, P., Messer, A., Palmer, D., Pyrih, R., 2002.
 - [21] Pilot test for in situ geochemical fixationof chromium (VI) using calcium polysulfide. *Proceedings of the Third Interna-tional Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle Press, Monterey, CA.
 - [22] Soya, K., Mihara, N., Kuchar, D., Khbota, M., Matsuda, H., Fukuta, T., 2010. Selective sulfidation of copper, zinc and nickel in plating wastewater using calcium sulfide. *Int J Civil Env Engg* , 93–97.
 - [23] Wazne, M., Jagupilla, S.C., Moon, D.H., Jagupilla, S.C., Christodoulatos, C., Kim, M.G., 2007. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR). *Journal of Hazardous Materials*, 143(3), 620–628.
 - [24] Yahikozawa, K., Aratani, T., Ito, R., Sudo, T., Yano, T., 1978. Kinetic studies on



the lime sulfureted solution (calcium polysulphide) process for the removal of heavy metals from wastewater. Bull Chem Soc Jap 51(2), 613–617.