



一、前言

1.1 研究緣起

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。

1.2 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種類、反應機制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。在第一部分藥劑的精進方面，本計畫採用不同石灰、硫磺比例，以及不同來源、配比之界面活性劑製備多硫化鈣，探討不同條件下所製備之多硫化鈣產品對重金屬穩定、去除成效之差異。在第二部分主要確定多硫化鈣對各種重金屬的去除效率，以及對各種重金屬之反應機制。並針對不同濃度重金屬之處理成效進行探討，建立最佳操作條件。進一步以管柱試驗，探討地下水質恢復背景水質時，反應產物之穩定性。第三部份進行台中市大里區光正路污染場址現地模場試驗，藉由跨孔式地電阻及 NGST 的監測，探討多硫化鈣灌注後，藥劑在現地流布情形，以及藥劑對地下水質的影響，建立多硫化鈣還原穩定技術之現地使用方法。



二、文獻回顧

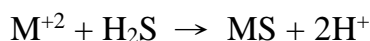
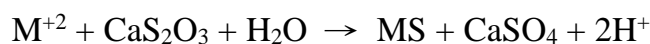
2.1 多硫化鈣還原穩定技術

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)。



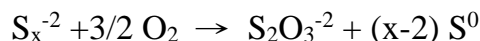
Wazne et al.(2007)指出，此反應式為一可逆的反應，然而在一般自然的地下水環境下，此一反應趨向於往右邊平衡。

Yahikozawa et al. (1978)指出水中的重金屬離子包括： Cd^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Zn^{+2} 、 Hg^{+2} 等，亦可與 CaS_x 分解產生的 H_2S 、 CaS_2O_3 反應，產生沉澱物去除，主要反應如下：

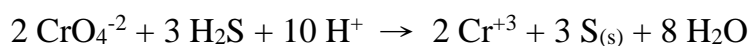
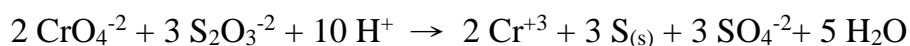


Soya et al. (2010)及 Kim et al. (2002)研究指出 CaS 及 CaS_x 可用來去除廢水中的 Cu, Ni, Pb, Zn. Sun et al. (2010)將 CaS_x 溶液應用在含鉛的飛灰中使 Pb 產生 PbO 及 PbCO_3 沉澱物。

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)：



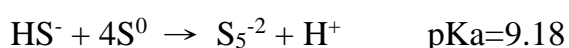
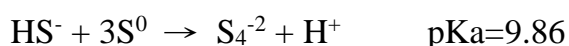
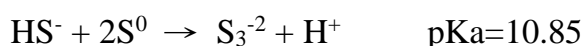
硫代硫酸根也是一種還原劑，Buisman et al.(1990)及 Yahikozawa et al.(1978)指出硫代硫酸根也具有還原六價鉻的能力；Aratani et al.(1978)指出硫代硫酸鈣及硫化氫也具有還原六價鉻成三價鉻的能力，其反應如下所示：





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。

多硫化鈣對於六價鉻的穩定作用受到地質環境的含氧量、pH 以及六價鉻的型態所影響。環境中亞鐵離子的存在也會影響多硫化鈣的還原能力。然而，多硫化鈣在地下環境的施用可能造成 Mn、As 的還原，增加移動性。多硫化鈣除可應用於六價鉻的污染整治，Wazne et al.(2007)指出多硫化鈣也可以用來處理其他重金屬如應用在地下水鎳的污染整治，硫離子可與鎳離子結合形成硫化鎳沉澱物，有助於穩定地下水中的鎳離子。

2.2 多硫化物特性及其製備方法

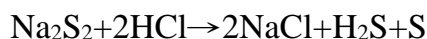
多硫化物(polysulfide)係指含多硫離子的化合物，一般以 MS_x 表示，x 值在 2~6 之間，一般 x 值越高，多硫化物的顏色越深，可由黃色加深到紅色。常見的有多硫化鈣，是農藥的主要成分；多硫化銨用作殺蟲劑和分析試劑；多硫化鈉用於製造聚硫橡膠和硫化染料。文獻上(Chrysochoou and Ting, 2011；Moon et al., 2008；Chrysochoou et al., 2010、2012；Wazne et al., 2007)用於六價鉻還原穩定之多硫化物主要以多硫化鈣為主。多硫化鈣一般以生石灰、硫磺粉及水混合加熱而成，因此稱為石灰-硫磺合劑，簡稱石硫合劑，是農業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

CaS_x 具揮發性，在水溶液中或暴露在空氣中特性不穩定(Chrysochoou and Ting, 2011；Dahlawi and Siddiqui. 2016)。研究指出，多硫化鈣只有在高濃度時具有較高的穩定性，當硫離子濃度低 2 g/L 時，在 10 天左右會形成硫微粒沉澱。製備合成的多硫化鈣，多硫化鈣含量重量比大約在 2.5–12%，硫含量大約在 0.2–9.2%。在本計畫研究過程中也發現， CaS_x 存放時間較長，其反應性較差。

2.3 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 2.3-1 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 2.3-1 所示。本區域在民國 94 年至 100 年間陸續共設置 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 2.3-2 所示，所設監測井的相關資料如表 2.3-2。

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 2.3-3 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 2.3-4 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（GZR-W1~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）。



圖 2.3-1. 台中市大里光正路地下水污染管制區



表 2.3-1. 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



圖 2.3-2. 大里光正路場址 94~100 年所設置之監測井分布位置

表 2.3-2. 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

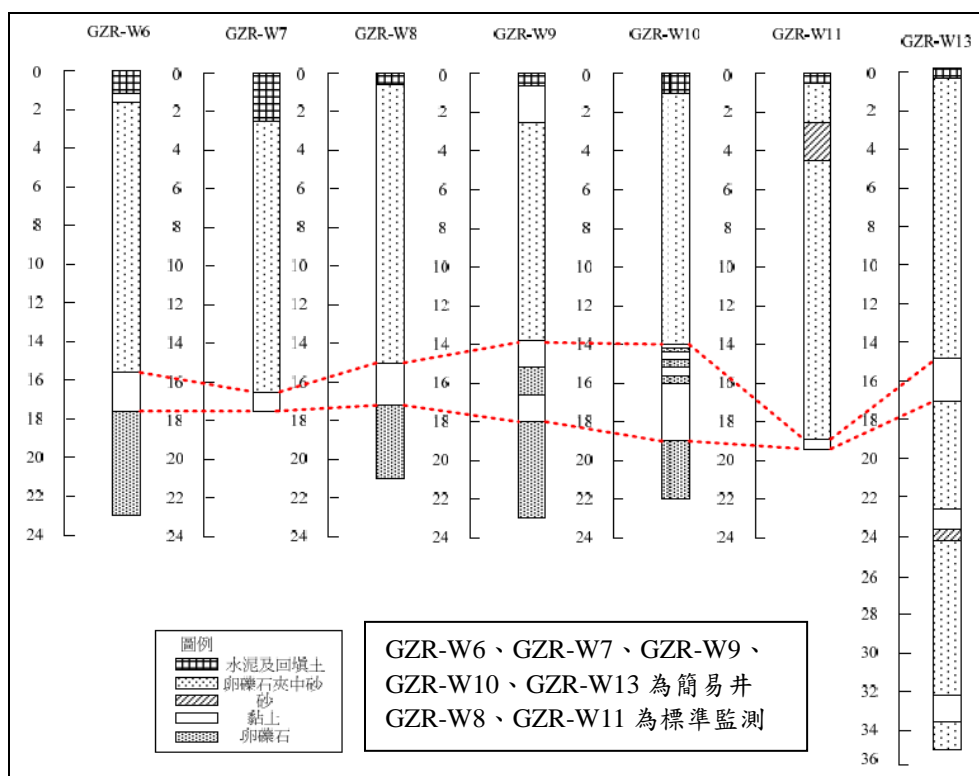


圖 2.3-3 場址地質剖面圖

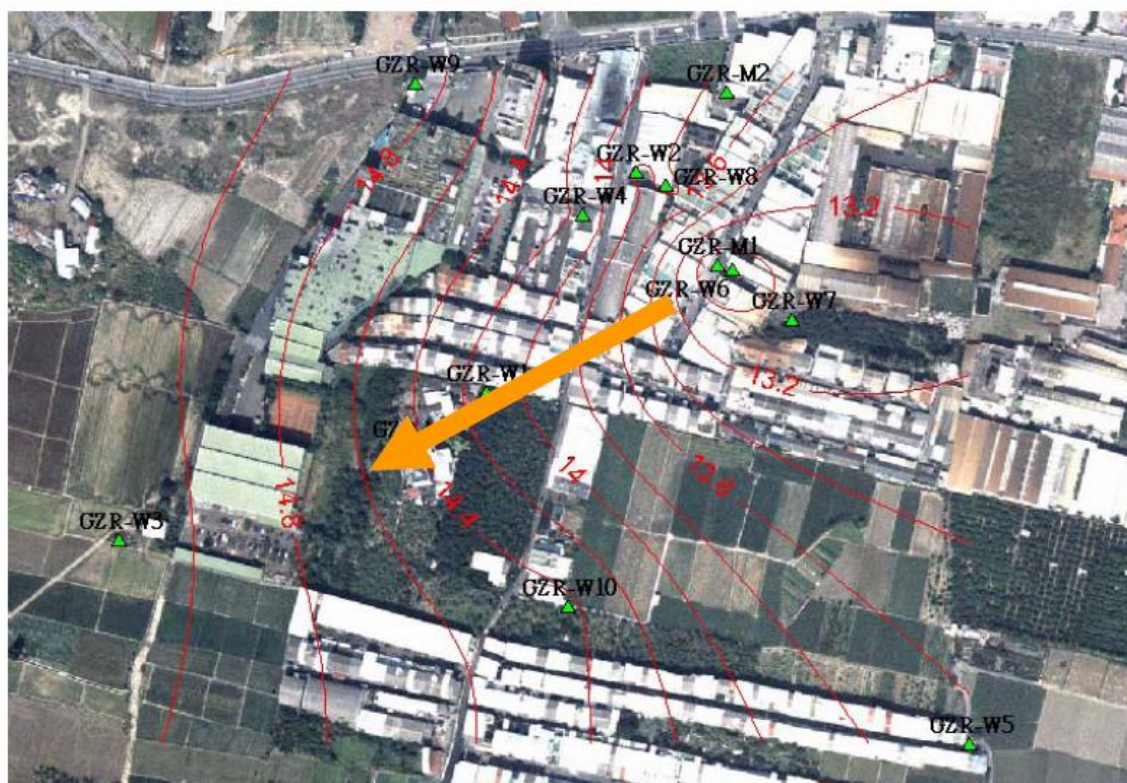


圖 2.3-4 民國 97 年場址水位高程圖



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 GZR-W1~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 2.3-5 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 2.3-3 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 2.3-3. 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 2.3-5 場址監測井分布情形

2.4 NAPL 地表掃描技術 (NAPL Ground Scan Technology, 簡稱 NGST)

NAPL 地表掃描技術(NAPL Ground Scan Technology)簡稱 NGST。係將脈波電流輸入含水層，由於含水層之主要組成為土壤基質及地下水，其中，土壤基質又有岩性、組成礦物、土壤粒徑等因素的差異，例如：越細粒的土壤基質(例如：黏土、粉土)電阻率較低，因此有較佳電性表現特徵；地下水則有飽和度、含鹽度等的差異，含鹽度高的地下水也有較佳電性表現特徵。這些含水層的差異性質將會造成脈波電流在傳輸時的物理行為變化，脈波電流流場在空間中產生的電磁場可藉由地表上可移動的接收器來測得，藉由地表上不同位置的訊號收集即可得知地表下水文地質狀況的變異，因此 NGST 可以用來掃描地表下含水層各種變異狀況。

NAPL 通常難溶於水，存在含水層時會與土壤基質、地下水兩者分別獨立，當脈波電流通過時，NAPL 與土壤基質、地下水在性質上巨大的差異將使得脈波電流流場產生明顯的變異，因此可以輕易地藉著 NGST 的訊號接受器來評估 NAPL 的



位置及團塊的大小。若是部分的 NAPL 溶解到地下水中，造成地下水水質的污染，地下水中因溶有某濃度以上的 NAPL，影響脈波電流在地下水中的傳輸，導致流場發生變化，亦可由地表上的訊號接收器所接收到的訊號特徵來判斷污染團位置及範圍。

在灌注藥劑追蹤的部分，NGST 則可以配合適當的場址環境與測點規劃佈局，依據灌注藥劑前的背景探測及灌注藥劑過程中、或灌注後的 NGST 探測結果來分析，加上經驗豐富專業人員的數據分析與解析，即可描繪出地表下藥劑可能的分佈狀況，甚至可以用呈現整個灌注過程的藥劑分布狀況的變化情形。



三、研究方法

3.1 研究內容與方法

本計畫共分為三個部分，包括：1.多硫化鈣藥劑製備技術之建立；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；3.現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術。各部分之研究內容如下：

1. 多硫化鈣藥劑製備技術之建立

- [1] 本計畫以不同硫磺、生石灰之添加比例，包括 2：1、3：1 及 5：1 製備多硫化鈣。測定產品比重、含水率、硫、鈣含量，以及六價鉻之去除效率。
- [2] 探討使用不同種類界面活性劑對產品反應力之影響。
- [3] 探討多硫化鈣施用於含高濃度有機質如乳化油水體對六價鉻之反應性。

2. 多硫化鈣適合應用之重金屬種類、作用機制及最佳操作條件建立

本研究配製高、低不同濃度之鉻、銅、鋅、鎳、鉛、鎘重金屬水溶液，探討多硫化鈣對各種重金屬的去除效率；不同濃度所需要之多硫化鈣劑量。探討多硫化鈣對各種重金屬的去除機制，建立最佳操作條件。並以管柱試驗，探討反應產物在地下水質回復背景條件時之穩定性。

3. 現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術

本計畫選擇大里區光正段 1533 地號，做為模場試驗現地試驗場址。現地試驗設置 2 口注藥井及 2 口監測井。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。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，設井深度到 30 公尺，開篩深度在 15-30 公尺之間。

場址地下水背景水質之導電度大約在 500 μ S/cm 左右，將藥劑稀釋 5 倍後，採用重力流方式進行灌注。藥劑灌注前先量測背景水質包括：pH、ORP、溶氧、EC 等參數，以及水中六價鉻及總鉻的含量，並先以地球物理技術，包括跨孔式地電



阻技術、NGST 技術進行地質背景條件監測。藥劑注入後在不同時間再進行跨孔式地電阻技術、NGST 監測，比較灌注前後不同時間地電阻及 NGST 顯示圖像之差異，追蹤藥劑傳輸情形，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] 以生石灰及硫磺粉 1：2 比例，選擇不同界面活性劑至少 3 種，每公升添加 5-20 公克，製備多硫化鈣。各種多硫化鈣產品之反應性，以六價鉻及鉛配置水溶液進行試驗，從各種多硫化鈣產品之施用率對六價鉻及鉛處理效率之影響，評估何種界面活性劑、劑量為最佳配方。
- [2] 探討多硫化鈣配合乳化油應用之影響與可行性。國內對於含氯有機污染場址目前普遍採用加強式厭氧生物復育方法進行整治，乳化油為目前最常使用之藥劑，其作用機制除了提供碳源外，營造厭氧還原環境也是主要功效。多硫化鈣對於六價鉻之改善機制也是營造厭氧還原的環境，兩者同時應用是否會降低藥劑還原的功效，本研究透過多硫化鈣配合乳化油應用，探討乳化油存在對多硫化鈣還原能力之影響。

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

- [1] 多硫化鈣處理不同濃度鉻、鎳、銅、鋅、鉛、鎘六種重金屬之處理成效。探討藥劑施用率、反應時間、水質特性包括 pH、DO、ORP、EC 在反應過程的變化。調配鉻、鎳、銅、鋅、鉛、鎘六種重金屬水溶液濃度約在 1~100 mg/L 之間，量測原始水溶液之 pH、DO、ORP、EC，以水溶液與多硫化鈣藥劑體積比 1/20000~1/50 之間添加不同劑量自行製備之多硫化鈣，攪拌均勻後，在 10 min~12 hr 反應時間中採取樣品，量測水樣之 pH、DO、ORP、EC，以及各種重金屬的殘留濃度，評估藥劑施用對水質的變化，以及對各種重金屬的去除效率。
- [2] 調配高濃度約 2000 mg/L 之各種重金屬溶液，添加多硫化鈣，收集沉澱物乾燥後，進行 XRD 分析，鑑定沉澱物物種，釐清多硫化鈣對各種重金屬之去除機制。
- [3] 管柱模擬試驗，試驗分為兩種方法：第一種方法：收集多硫化鈣與各種重



金屬反應後之沉澱物，採集各種不同質地土壤，包括紅壤、砂質壤土以及石英砂，將沉澱物與各種土壤均勻攪拌混合後，填入管柱中，採集未受污染的一般地下水做為滲流液，每隔一段時間收集滲出液分析重金屬濃度，評估在地下水自然背景水質條件下，反應產物之穩定性。試驗如圖 3.2-1 所示。第二種方法：將土壤浸泡在各種重金屬水溶液中，均勻攪拌後將土壤與水溶液填入管柱之中，模擬地下含水層中土壤與地下水之污染情形。之後，通入多硫化鈣水溶液，監測下方滲出液中重金屬濃度。每隔一段時間收集滲出液分析重金屬濃度，評估在地下水自然背景水質條件下，反應產物之穩定性。

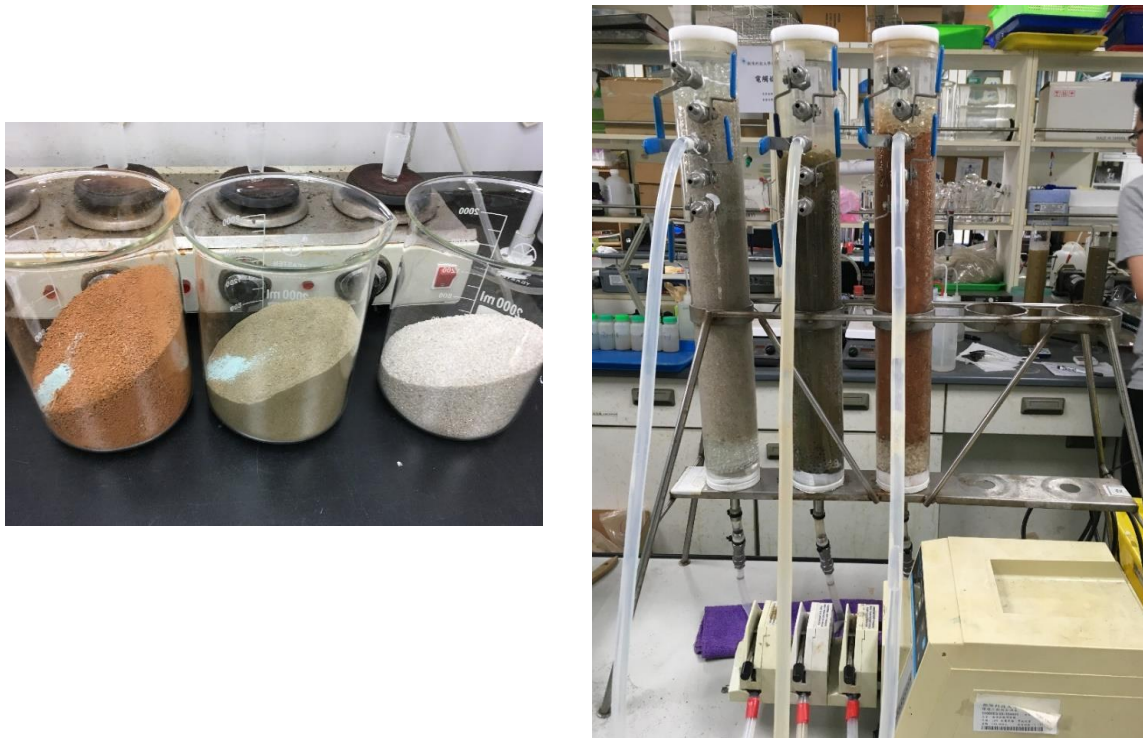


圖 3.2-1 管柱模擬試驗模組

3. 現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術

- [1] 針對所設置之 4 口監測井以及 L00065、B00113 既有井量測地下水水位，確認水文參數，並進行採樣分析基本水質特性，包括 pH、DO、ORP；總鉻及六價鉻濃度。
- [2] 進行背景地物測定，包括跨孔式地電阻及 NGST，建立背景條件資料。
- [3] 進行藥劑的大量配置，大約 300 公升。
- [4] 第一階段先以重力流方式進行藥劑灌注。先以 A(II)井進行灌注，灌注藥



劑原液約 120 公升，將藥劑稀釋 5 倍，以重力流方式進行灌注。藥劑灌注後以地電阻或 NGST 進行藥劑流佈監測，並於其他的井採樣量測 pH、DO、ORP、EC，並採集樣品分析總鉻、六價鉻濃度。

- [5] 視水質監測結果或地電阻、NGST 測定結果，調整藥劑灌注濃度及劑量。
- [6] 依藥劑灌注結果，評估是否再進行第二階段藥劑灌注。
- [7] 評估藥劑流佈情形、影響範圍，建立多硫化鈣在土壤及地下水中之傳輸行為。



四、執行成果

4.1 多硫化鈣藥劑製備技術之建立

4.1-1 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，產品外觀如圖 4.1-1。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。

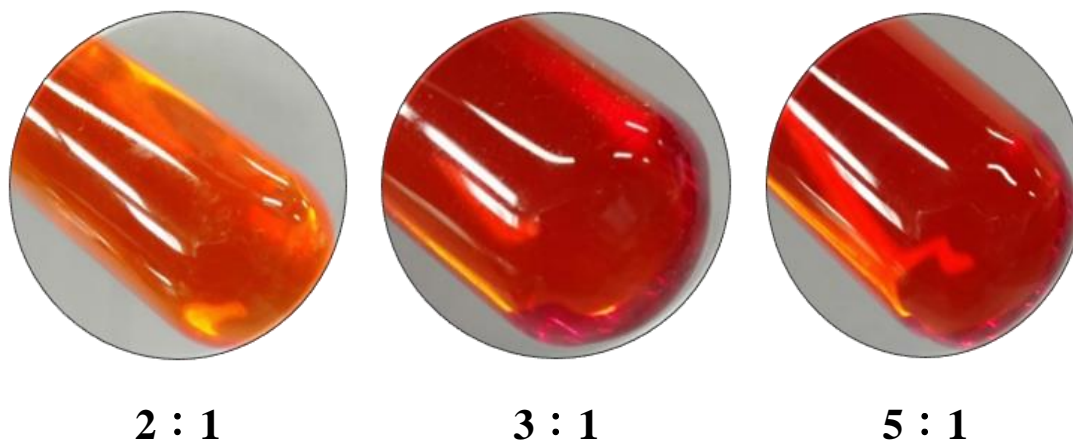


圖 4.1-1 不同配比所製備之多硫化鈣外觀

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 (g/L)	Ca (g/L)	S/Ca 莫耳比
2:1	1.13	92.84	33.16	45.23	0.92
3:1	1.13	92.05	33.75	43.71	0.97
5:1	1.13	92.08	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 4-1.2 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，推測可能受限於溶解度。



圖 4.1-2 製備之產品外觀

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。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 4.1-3 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。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 μ S/cm，多硫化鈣添加體積比為 2000 分之一時 EC 增加到 235 μ S/cm；千分之一時為 423 μ 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 μ S/cm；添加率達 50 分之一時 EC 上升到 4670 μ S/cm。

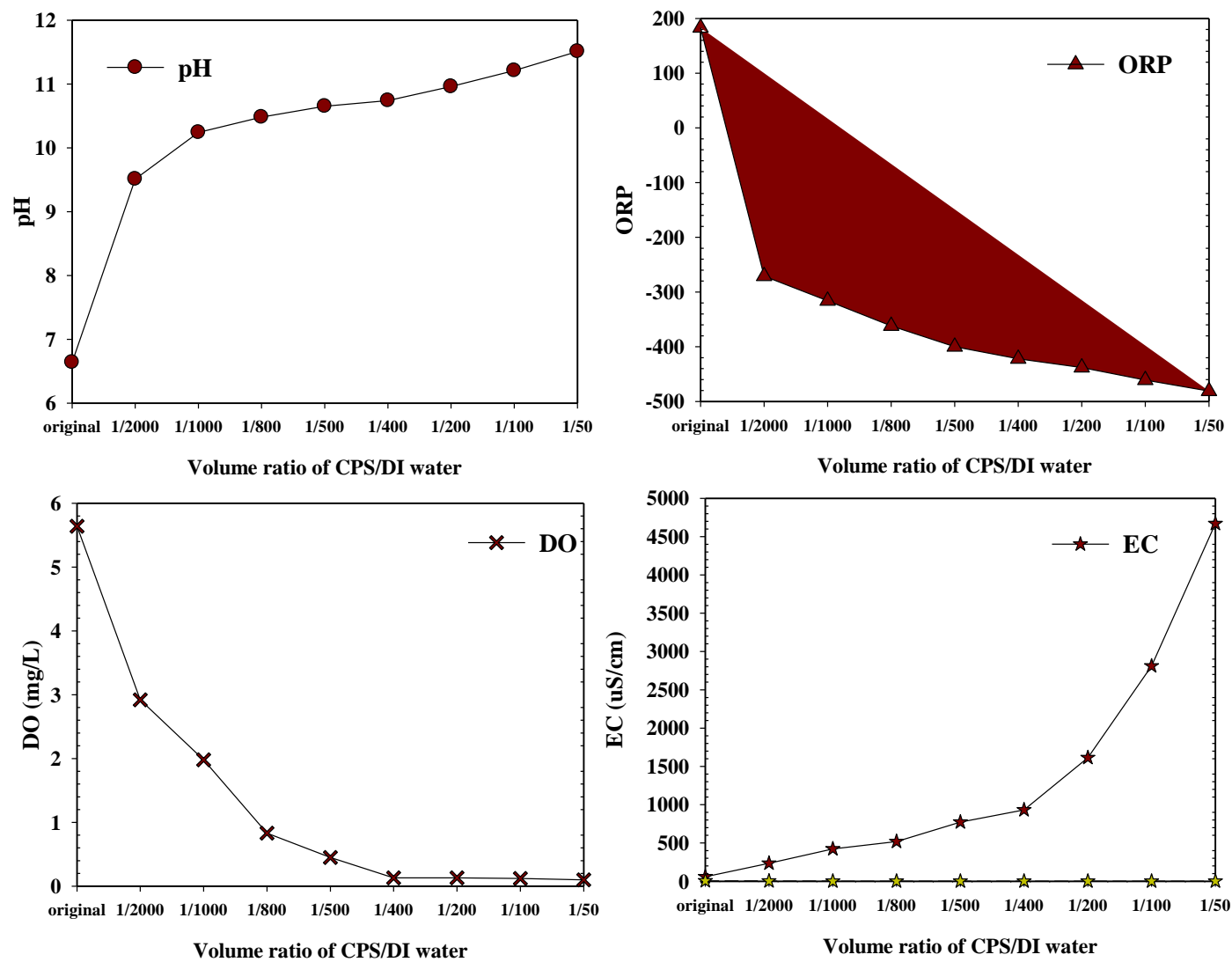


圖 4.1-3 多硫化鈣添加率對試劑水水質之影響



不同配比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 4.1-4 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 4.1-5 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 4.1-6 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 4-16 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。

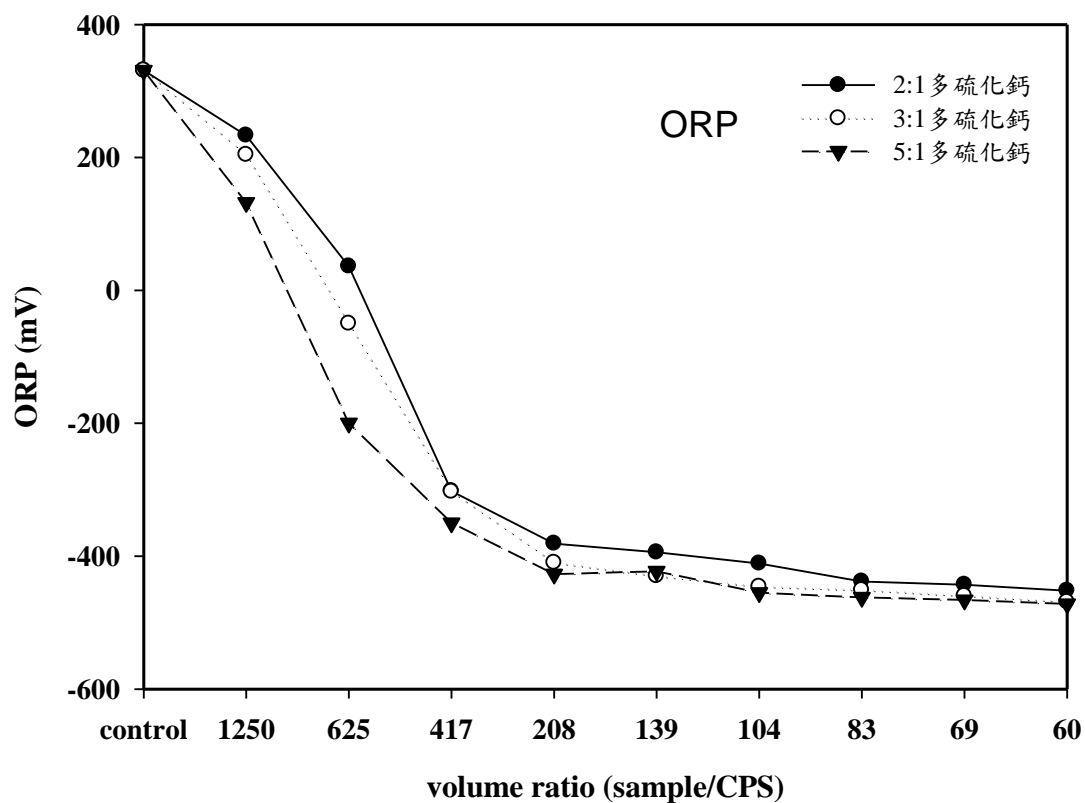


圖 4.1-4 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對 Cr(VI)水樣 ORP 之影響

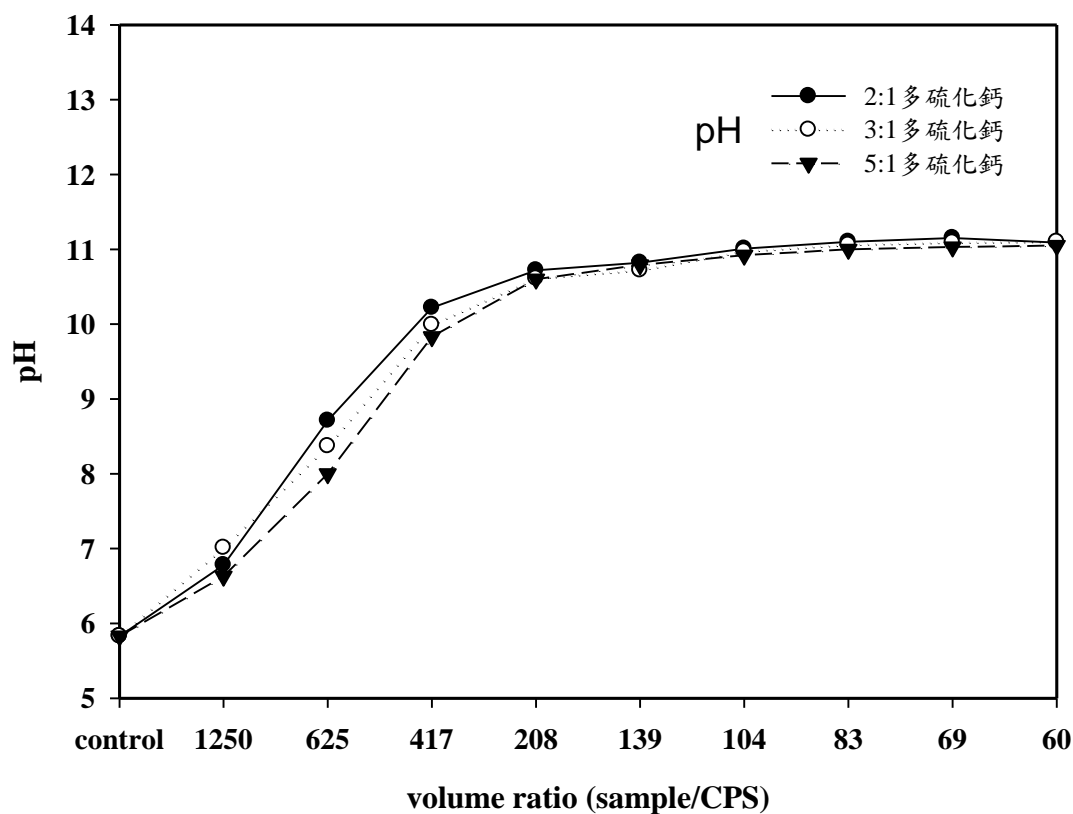


圖 4.1-5 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對 Cr(VI)水樣 pH 之影響

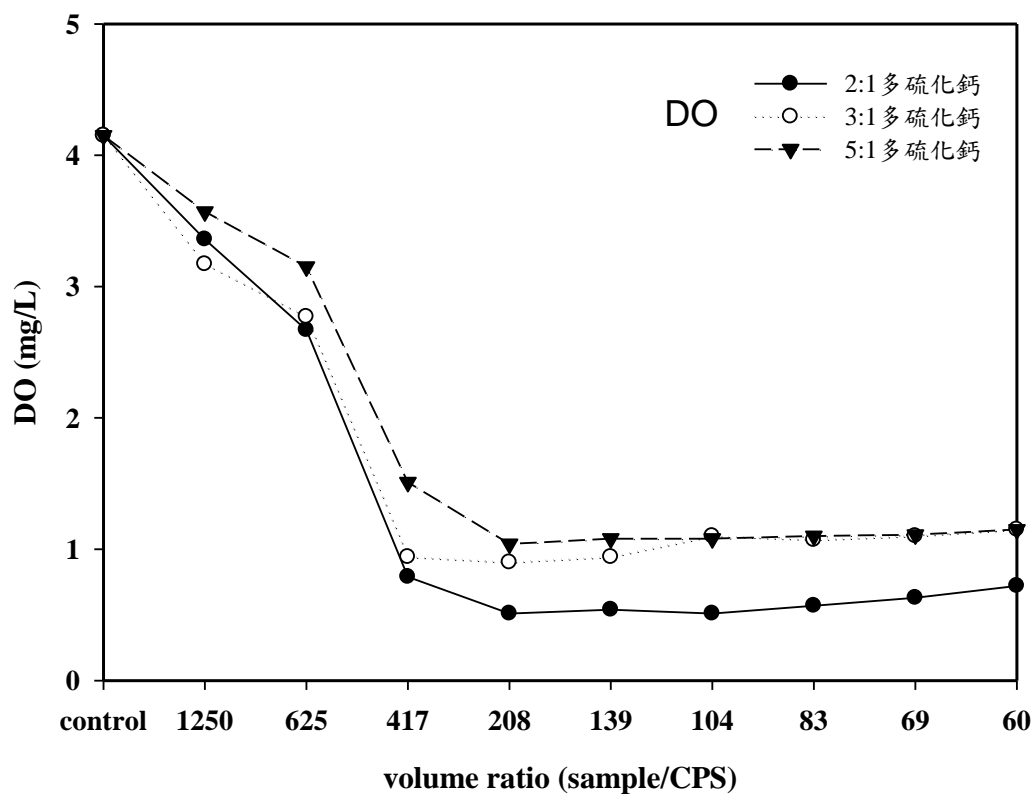


圖 4.1-6 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對 Cr(VI)水樣 DO 之影響

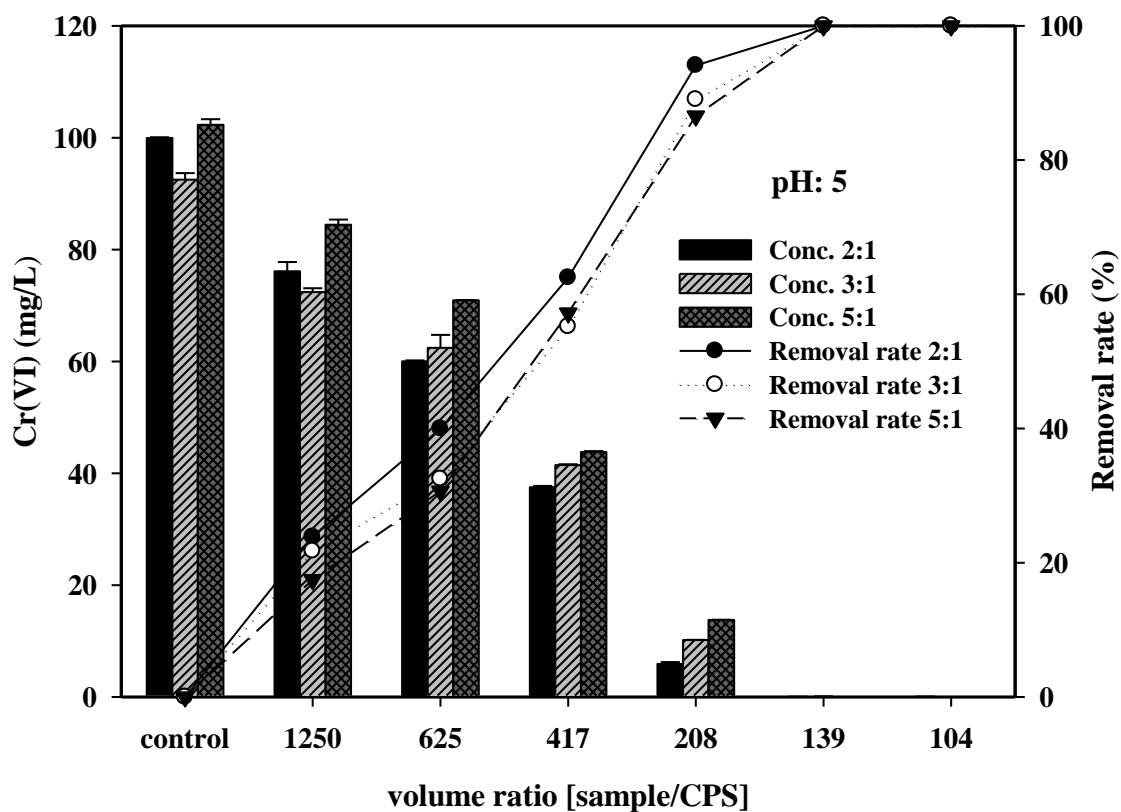


圖 4.1-7 不同配比產出之多硫化鈣不同施用率對水樣六價鉻之去除效率



4.1-2 不同界面活性劑對多硫化鈣反應能力之影響

研究指出(Dahlawi and Siddiqui, 2017)添加界面活性劑有助於提升多硫化鈣中硫的含量。本研究選擇陽離子型、陰離子型及中性三種界面活性劑，比較添加不同界面活性劑所製備之多硫化鈣對六價鉻去除效率之差異，結果如圖 4.1-8 所示。

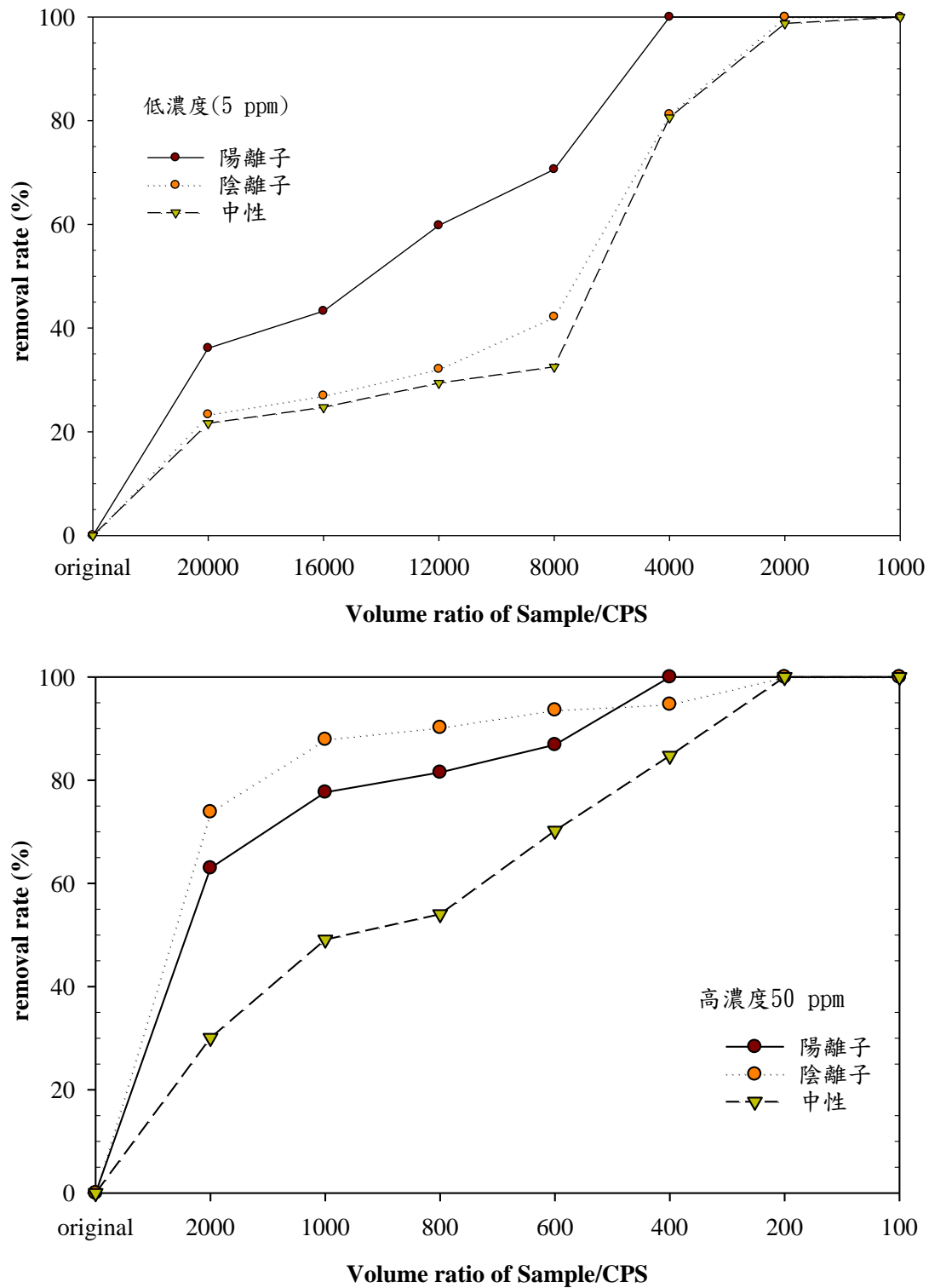


圖 4.1-8 不同界面活性劑製備之多硫化鈣對六價鉻反應性之影響

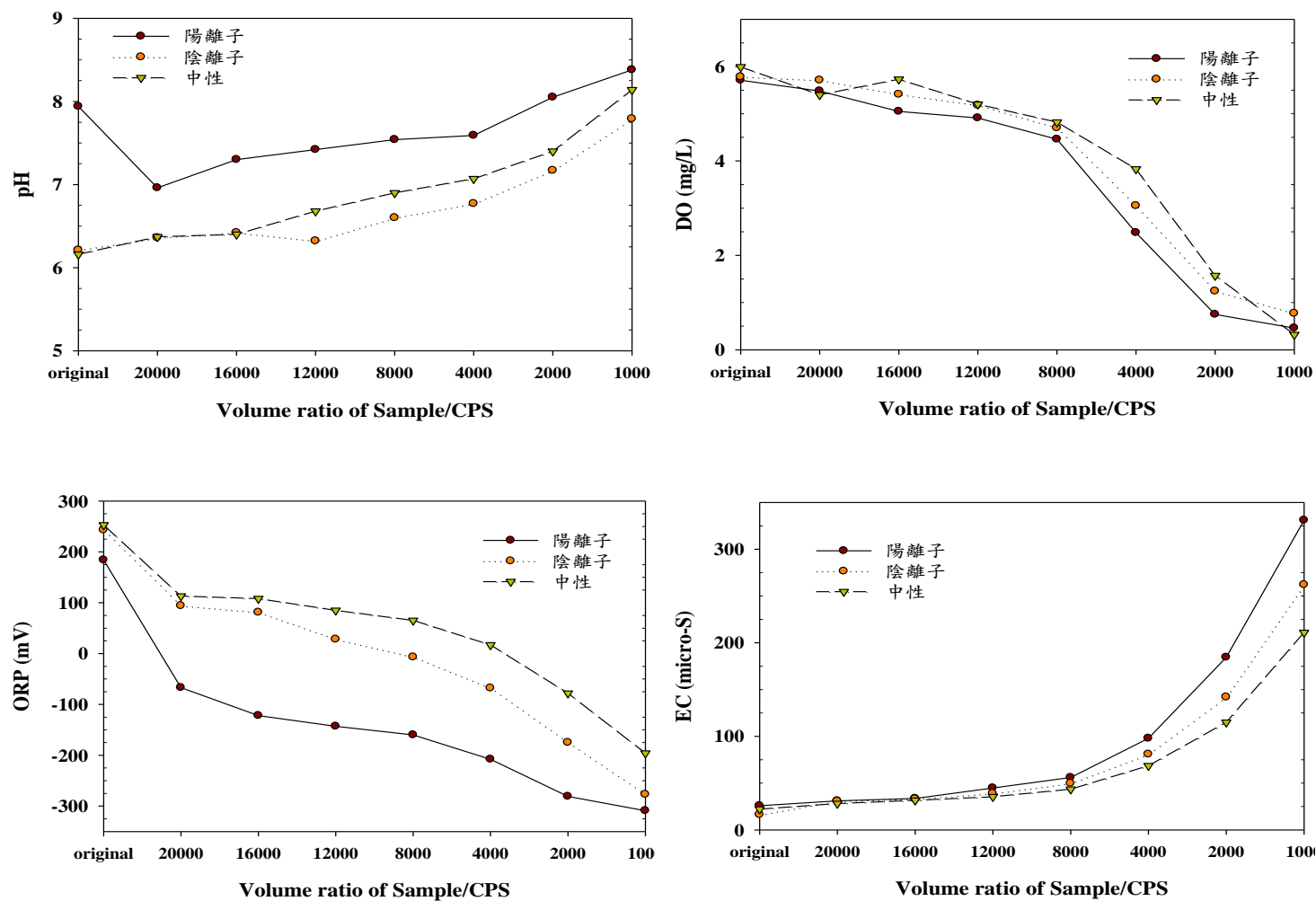


圖 4.1-9 不同界面活性劑製備之多硫化鈣對水質特性之影響(低濃度 5 ppm)

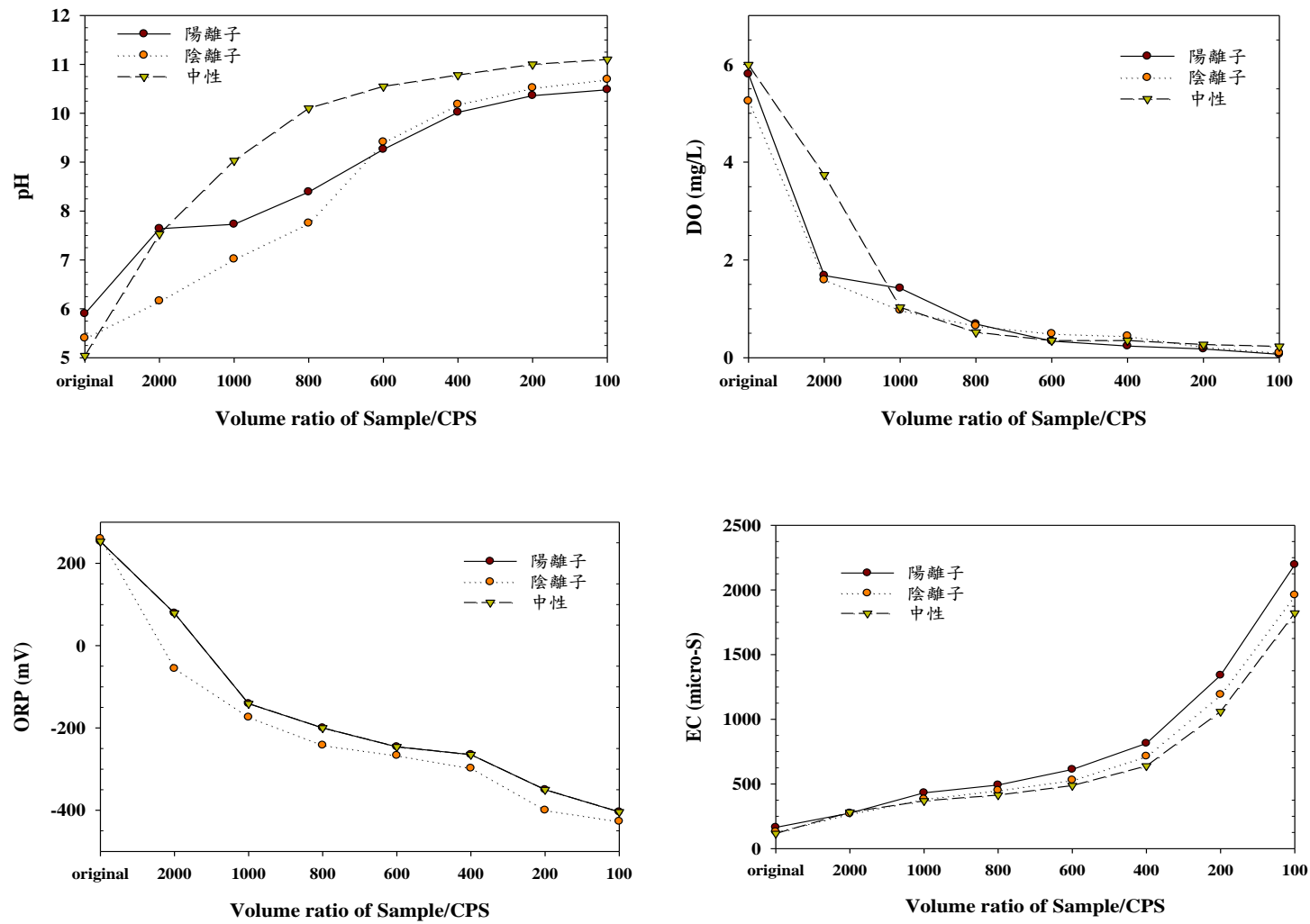


圖 4.1-10 不同界面活性劑製備之多硫化鈣對水質特性之影響(高濃度 50 ppm)



低濃度六價鉻溶液，約 5 mg/L，試驗結果顯示，添加陽離子型界面活性劑之去除效率較高，添加比例約 4000 分之一時，六價鉻去除率可達 100%；而添加陰離子型及中性界面活性劑之添加比例需 2000 分之一，六價鉻去除率才能達到 100%。對於高濃度六價鉻溶液，約 50 mg/L，添加陽離子型與陰離子型界面活性劑之去除效率差異較小，推測可能濃度較高，添加多硫化鈣劑量較高，影響較不顯著。添加不同界面活性劑所製備之多硫化鈣，添加率對水質特性 pH、氧化還原電位、溶氧及導電度之影響，量測結果如圖 4.1-9、圖 4.1-10 所示。在圖 4.1-9 中可以看到，針對低濃度水樣，添加陽離子界面活性劑之多硫化鈣，其水質氧化還原電位比添加陰離子、中性界面活性劑的低；對於高濃度水樣，圖 4.1-10 顯示添加三種界面活性劑之氧化還原電位都相當接近，此結果與圖 4.1-8 六價鉻之去除效率相吻合。

4.1-3 乳化油對多硫化鈣反應能力之影響

存在乳化油情況下，多硫化鈣對六價鉻之反應能力影響試驗如圖 4.1-11 所示。結果如表 4.1-2 所示。A 瓶為調配之六價鉻水溶液，濃度約為 41.79 mg/L；B 瓶為 A 瓶添加多硫化鈣試驗組，添加率為體積比(樣品/CPS)400，反應後六價鉻剩餘濃度為 4.13 mg/L，去除率為 90.1%。C 瓶為六價鉻水溶液加入 5 mL 乳化油，六價鉻濃度約為 45.51 mg/L；D 瓶為 C 瓶添加多硫化鈣體積比(樣品/CPS)為 400，反應後六價鉻剩餘濃度為 4.37 mg/L，去除率為 90.4%。從試驗結果顯示，存在乳化油情況下，多硫化鈣對六價鉻之還原去除能力無顯著差異。

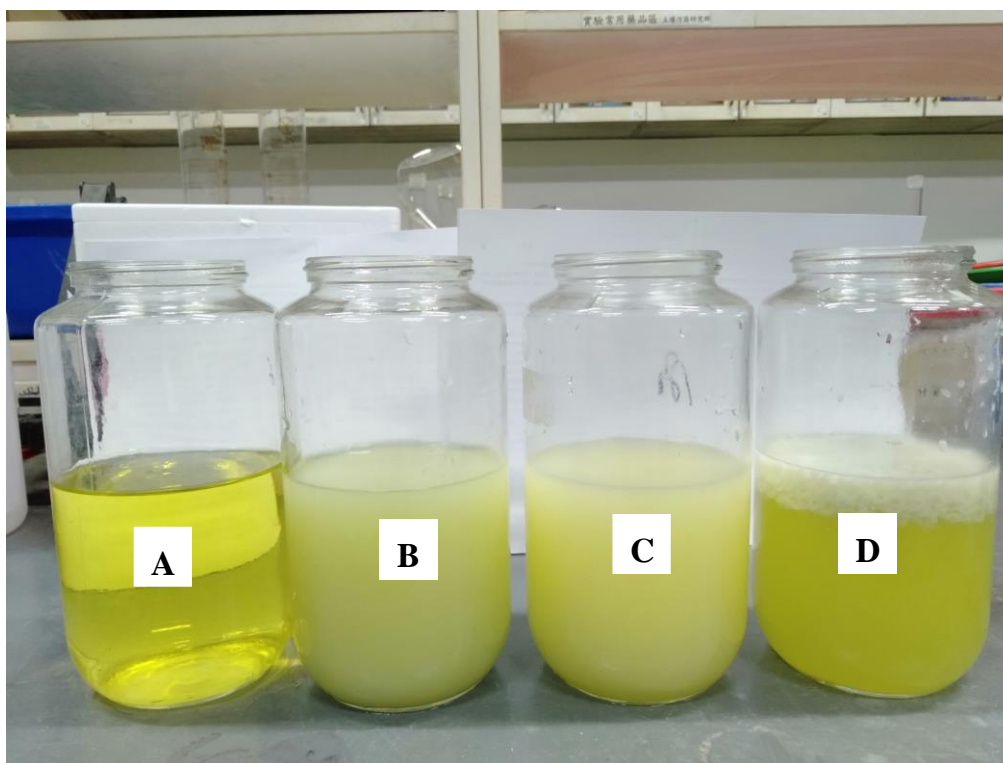


圖 4.1-11 乳化油對多硫化鈣還原六價鉻之影響試驗

表 4.1-2 乳化油對多硫化鈣反應能力影響試驗結果

編號/組別		pH	ORP(mV)	DO(mg/L)	EC(μ S)	濃度(mg/L)
A	Cr(VI)	6.37	187	5.63	167	41.79
B	+CaSx	10.68	-263	0.68	626	4.13
C	Cr(VI)+乳化油	6.38	22	5.38	195	45.51
D	+CaSx	10.64	-304	0.15	561	4.37



4.1-4 小結

製備多硫化鈣，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。製備完成之多硫化鈣，底部仍殘留有沉積物主要是硫，顯示再增加硫磺量並無法有效被利用，主要可能受限於硫磺的溶解度。因此單純調整硫磺與石灰的添加比例對多硫化鈣藥效提升效益不大，建議硫磺、石灰比例維持 2：1 即可。

添加陽離子型界面活性劑之多硫化鈣，對於低濃度六價鉻溶液(約 5 mg/L)，去除效率明顯較添加陰離子、中性界面活性劑高，雖然在高濃度六價鉻溶液(約 50 mg/L)不是很顯著，但整體而言，添加陽離子界面活性劑之多硫化鈣對六價鉻的反應性較佳。

存在乳化油情況下，多硫化鈣對六價鉻的反應性沒有顯著的影響，但多硫化鈣對厭氧脫氯菌之活性是否會有影響，仍須進一步研究。



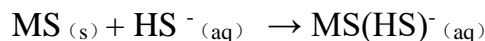
4.2 多硫化鈣對各種重金屬之去除效率及對水質之影響

4.2-1 多硫化鈣對各種重金屬之去除效率

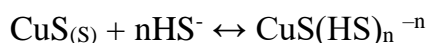
多硫化鈣對不同濃度鉻、鉛、鎳、鋅、銅、鎘六種重金屬的去除效率如圖 4.2-1~圖 4.2-6 所示。添加多硫化鈣於體積比 4000 分之一時，1 mg/L 六價鉻去除率達 100%；添加多硫化鈣於體積比 4000 分之一時，5 mg/L 六價鉻去除率達 99.7%；添加多硫化鈣於體積比 100 分之一時，100 mg/L 六價鉻去除率達 100%。

濃度 1 mg/L 鉛溶液添加多硫化鈣於體積比 1000 分之一時，去除率達 99.6%；5 mg/L 鉛溶液添加多硫化鈣於體積比 2000 分之一時，去除率達 100%；100 mg/L 鉛溶液添加多硫化鈣於體積比 1200 分之一時，去除率達 100%。

濃度 1 mg/L、5 mg/L 鎳溶液於多硫化鈣添加體積 4000 分之一時去除率達 98.9%；濃度 100 mg/L 鎳於添加多硫化鈣於體積比 100 分之一時，去除率達 94.8%。但 1 mg/L、5 mg/L 鎳溶液分別在多硫化鈣添加體積 2000 及 1000 分之一時，鎳濃度有再回升情形。Lewis and Van Hille (2006)研究指出過量的硫化物，使得鎳與多硫化物形成複合物再溶解，影響其去除效率。反應式如下：



濃度 1 mg/L 的鋅溶液，鋅濃度在各種多硫化鈣施用率並未觀察到有濃度下降的情形。濃度 5 mg/L 鋅溶液，在多硫化鈣添加率達 8000 分之一時，去除率達 98.7%；濃度 100 mg/L 鋅溶液，在多硫化鈣添加率達 400 分之一時，去除率達 99.9%。濃度 1 mg/L 的銅溶液，在各種多硫化鈣施用率並未觀察到有濃度下降的情形，與鋅的情況相似。濃度 5 mg/L 銅溶液，在多硫化鈣添加率達 8000 分之一時，去除率有達到 40%左右；但隨著多硫化鈣施用率再增加，濃度再度回升。濃度 100 mg/L 銅溶液，添加多硫化鈣於體積比 400 分之一時去除率可達 99.7%；但多硫化鈣施用率增加到體積比 200 分之一時，銅濃度也再度回升。Vogel and Svehla (1996)研究指出銅水溶液在酸性條件下才能使銅反應形成容易過濾的沉澱物，若在鹼性條件下，硫化物與銅便會反應形成棕黑色膠體，形成可溶的多硫化銅複合物，反應式如下：



濃度 1 mg/L 的鎘溶液，在各種多硫化鈣施用率並未觀察到有濃度下降的情



形，與銅、鋅的情況相似。濃度 5 mg/L 鎘在多硫化鈣施用率 12000 分之一時去除率達 91.1%；濃度 100 mg/L 鎘在多硫化鈣施用率 600 分之一時去除率達 99.9%。

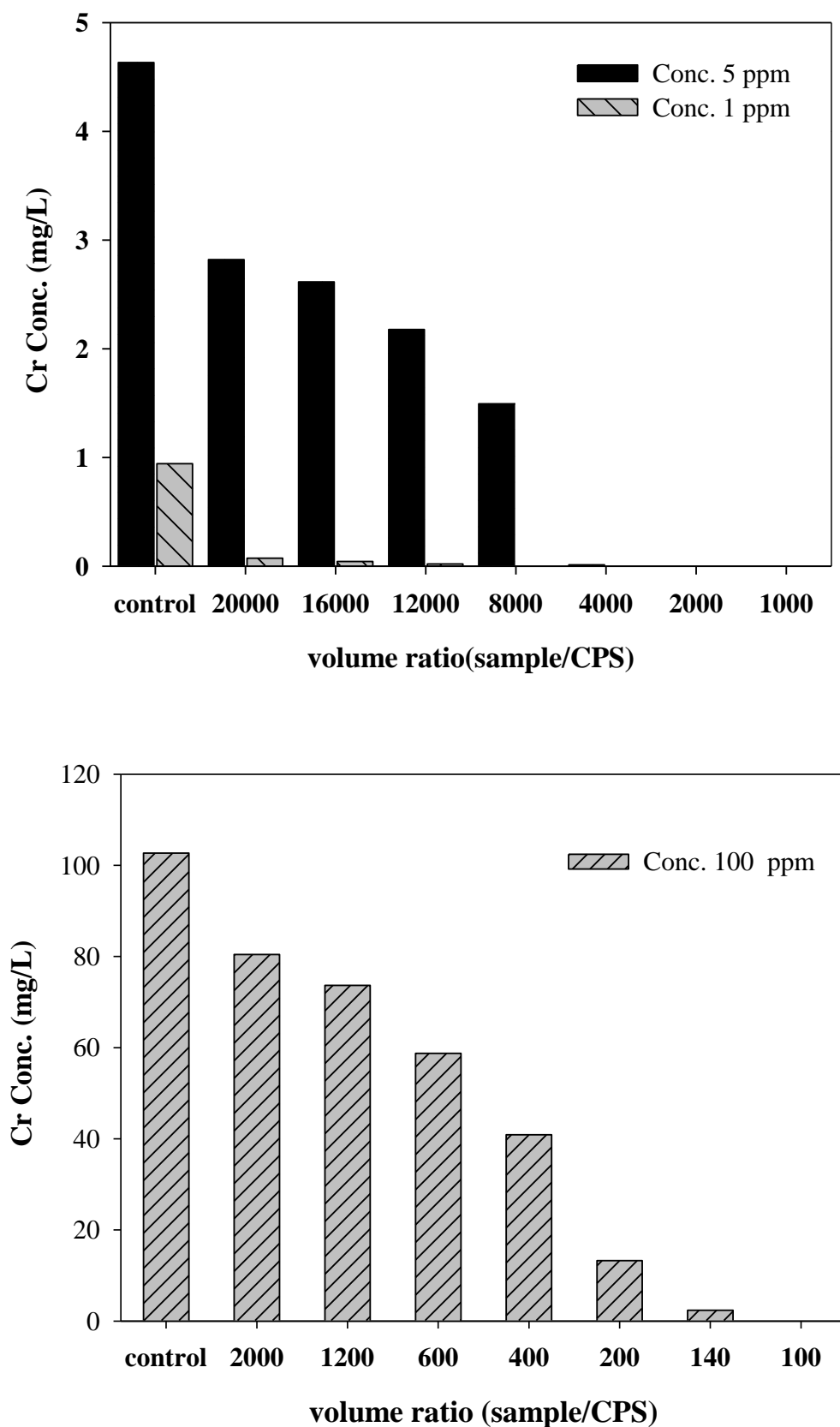


圖 4.2-1 多硫化鈣對各種濃度重金屬鉻之去除情形

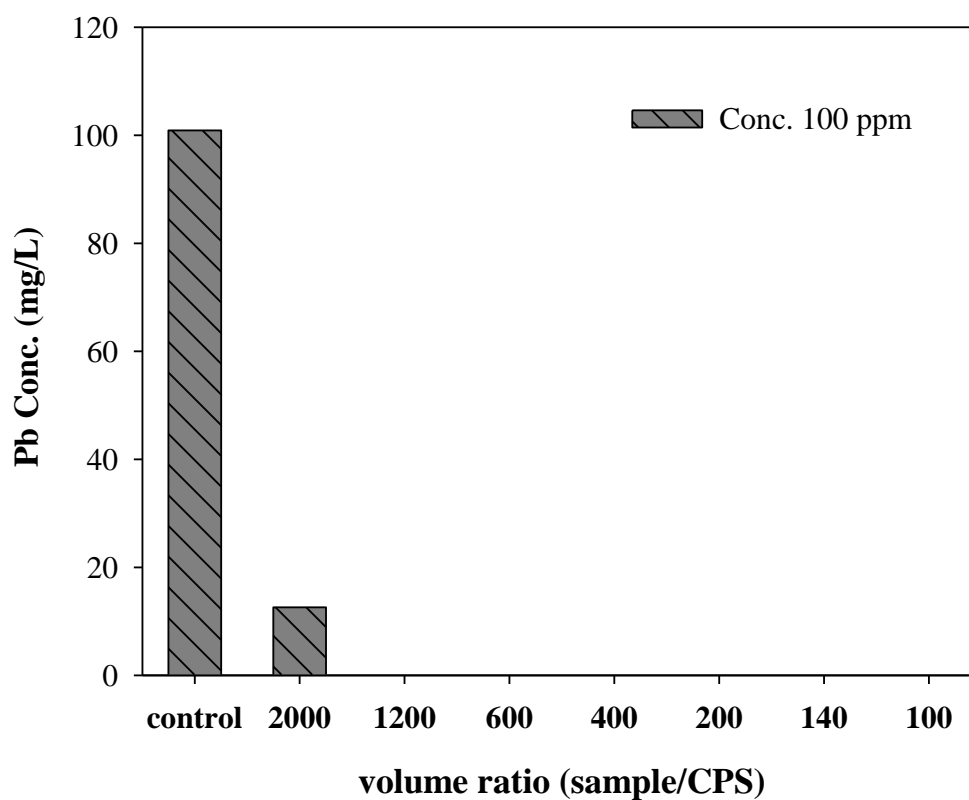
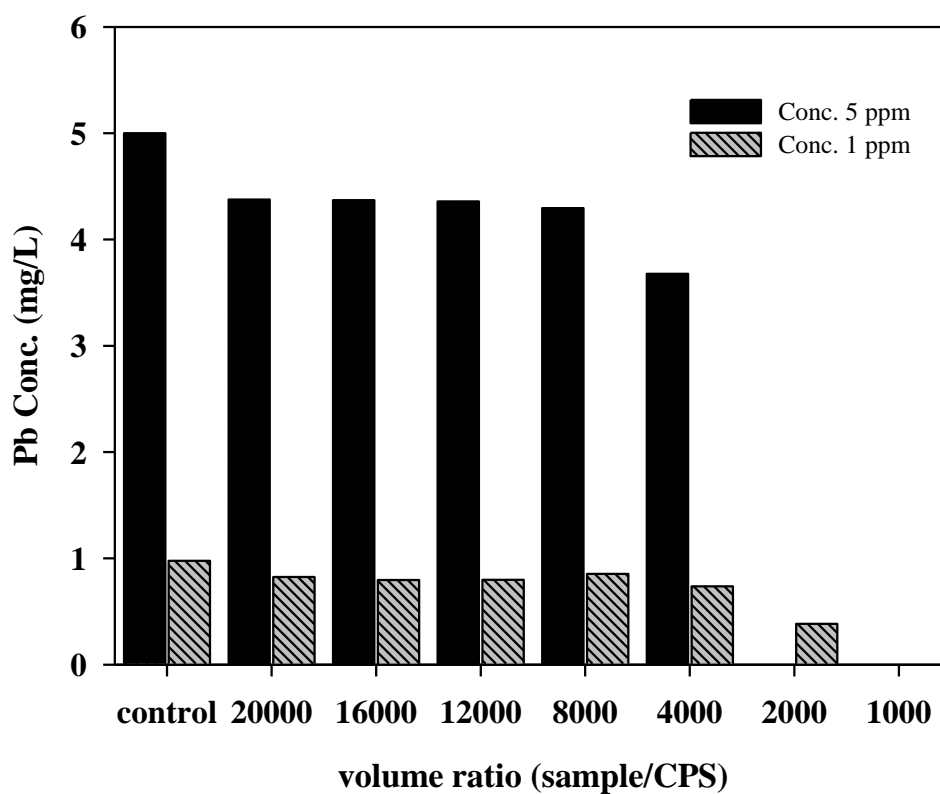


圖 4.2-2 多硫化鈣對各種濃度重金屬鉛之去除情形

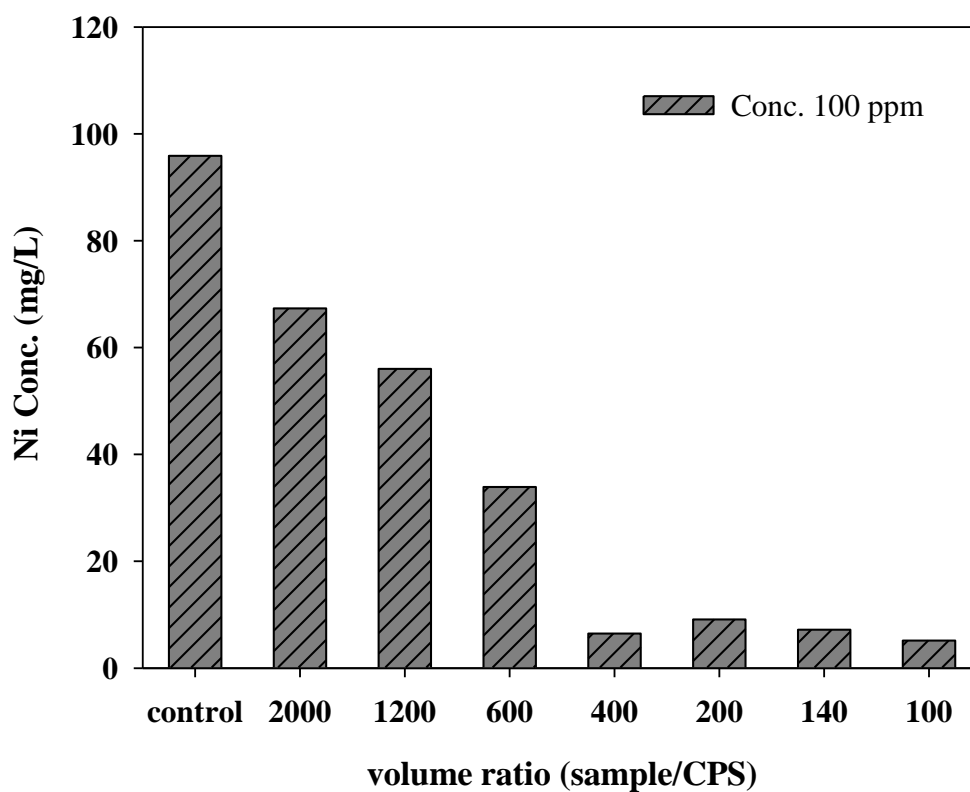
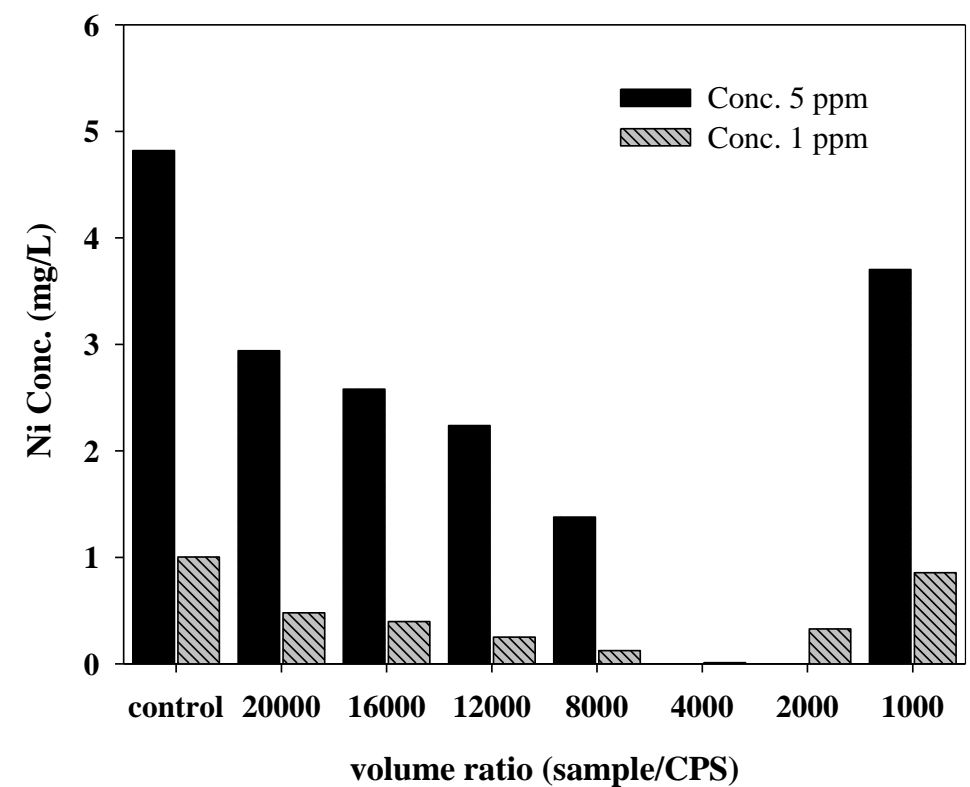


圖 4.2-3 多硫化鈣對各種濃度重金屬鎳之去除情形

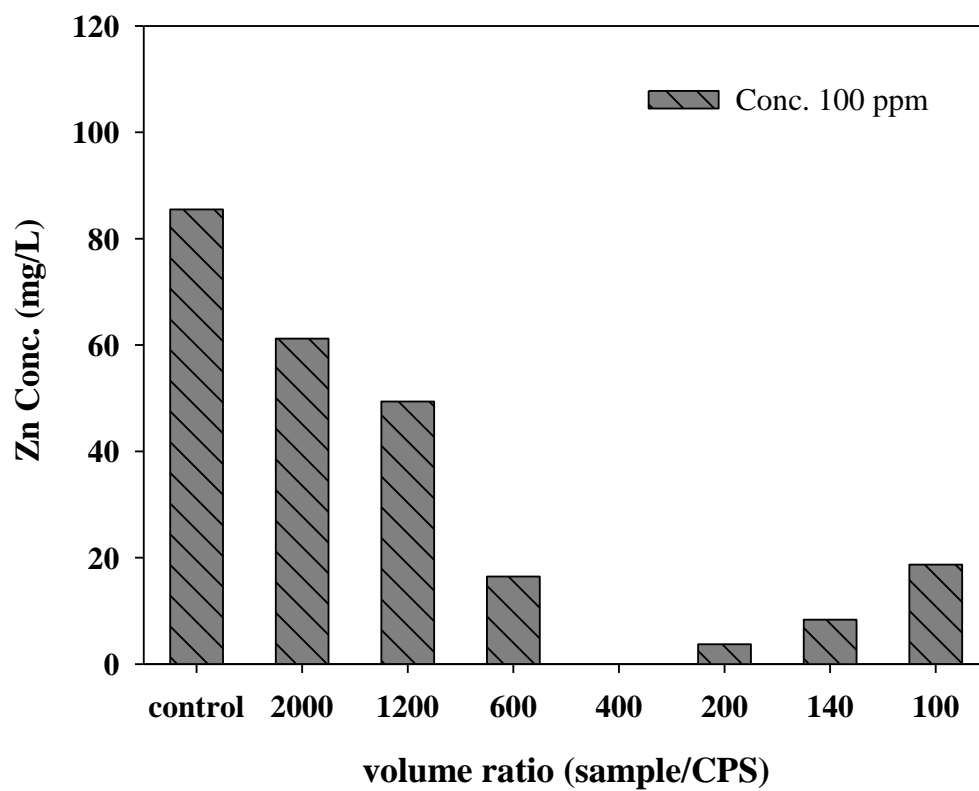
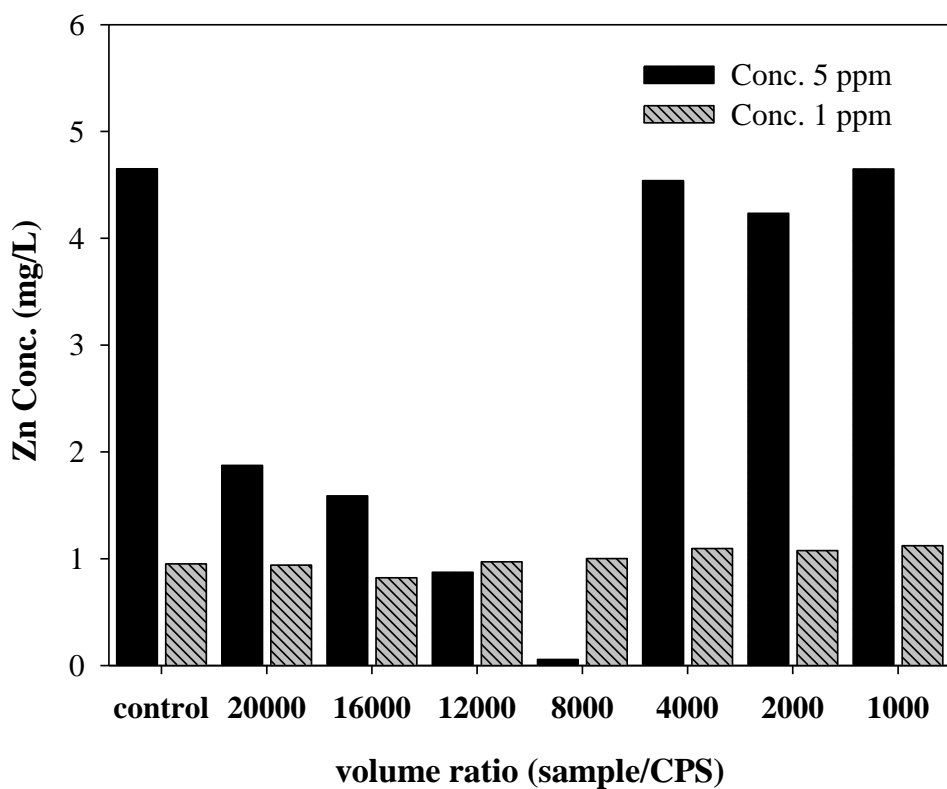


圖 4.2-4 多硫化鈣對各種濃度重金屬鋅之去除情形

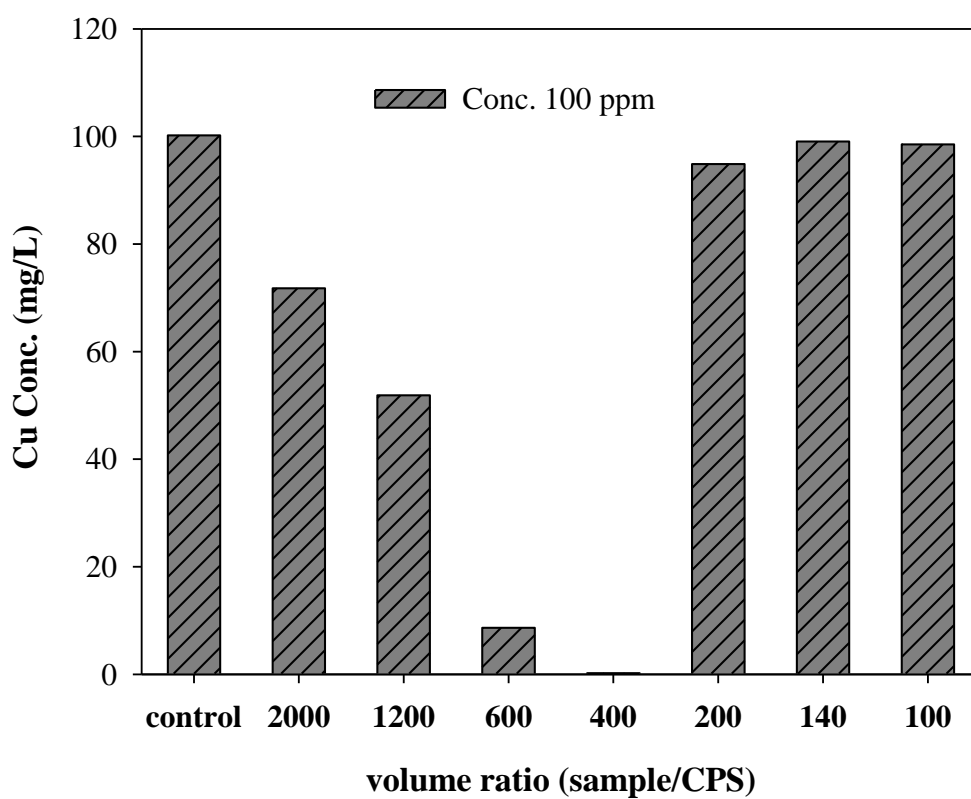
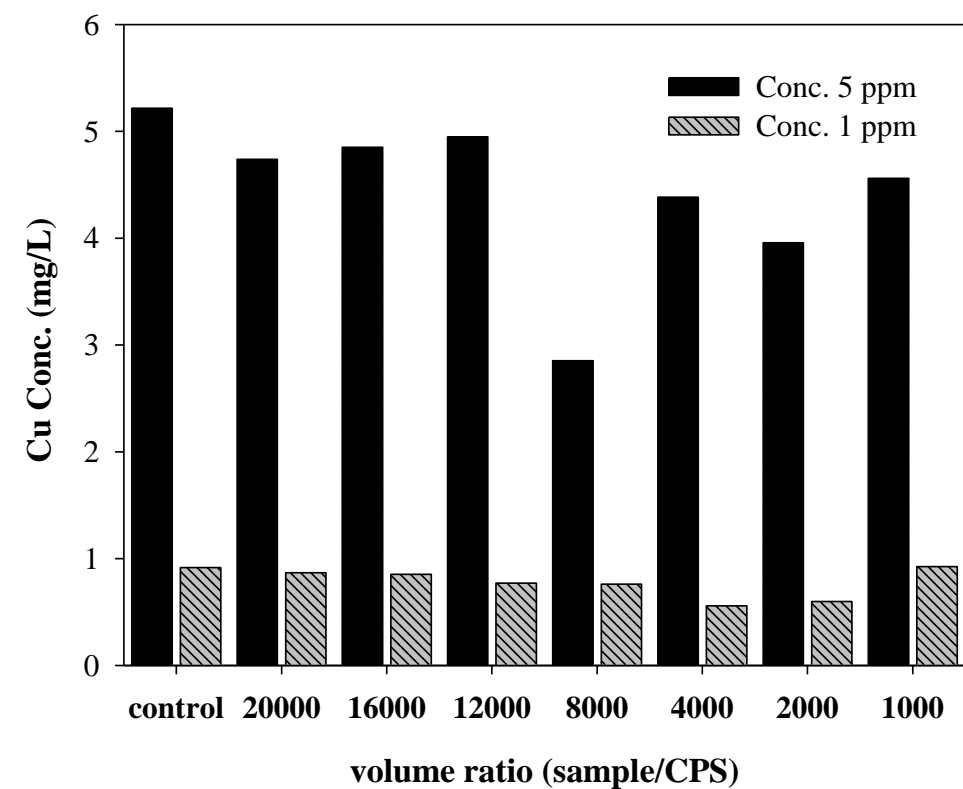


圖 4.2-5 多硫化鈣對各種濃度重金屬銅之去除情形

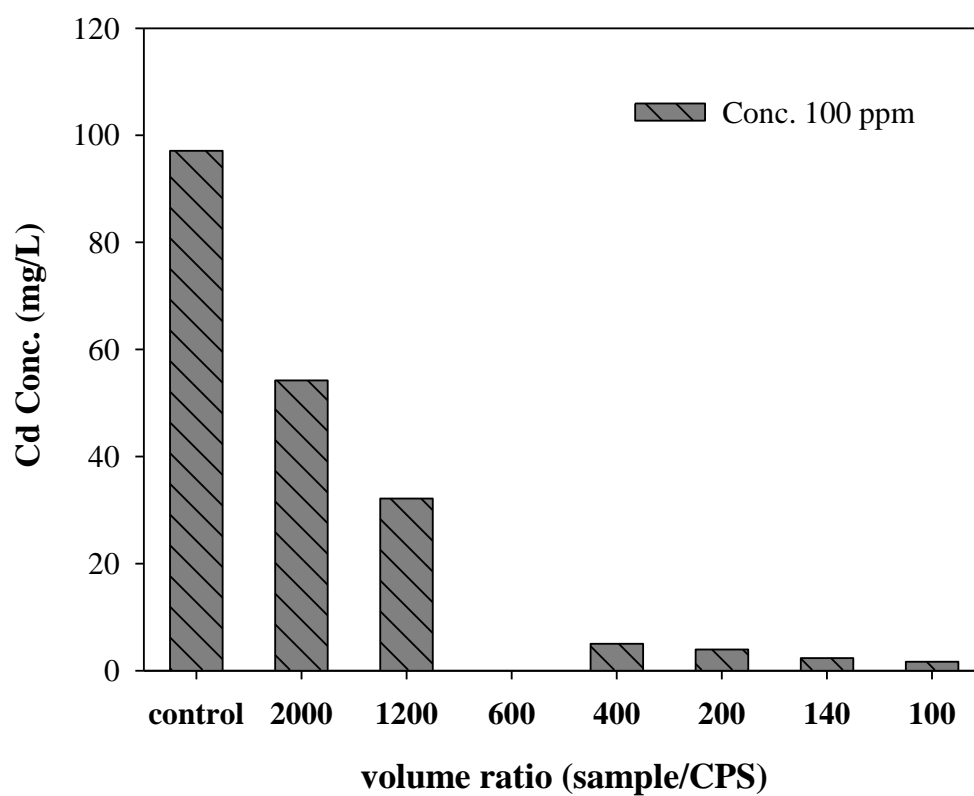
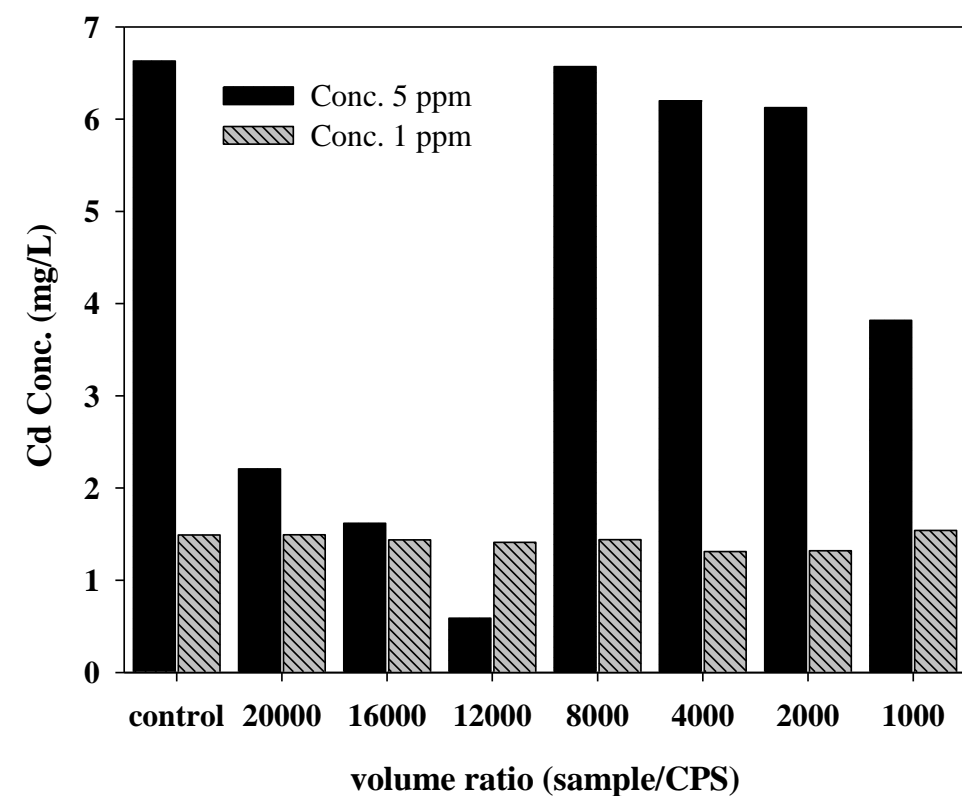


圖 4.2-6 多硫化鈣對各種濃度重金屬鎘之去除情形

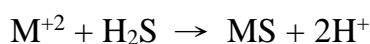
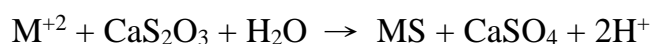


圖 4.2-7、圖 4.2-8、圖 4.2-9 分別為 1 ppm、5 ppm 以及 100 ppm 銅、鋅、鉻、鎳、鉛、鉻六種重金屬溶液在不同多硫化鈣施用率情況下，水質參數 pH、ORP、DO 及 EC 之變化情形。在圖 4.2-7，1 ppm 情況下，DO 及 EC 六種重金屬的變化趨勢相當接近。鎳水溶液之 ORP 在低施用率情況下，下降速度有較其它重金屬慢的情形。在 pH 方面，鉻、鎳二種金屬之 pH 上升幅度隨多硫化鈣施用率增加，上升較快。圖 4.2-8，5 ppm 情況，鉻、鎳二種金屬之 pH 上升幅度隨多硫化鈣施用率增加亦呈現較其它金屬快的情形。鋅、鎘、銅在多硫化鈣添加率低時，pH 上升成遲滯情形，銅水溶液還出現 pH 往下降情形。在圖 4.2-9，100 ppm 情況下，銅 pH 初始往下降的情形更顯著。

圖 4.2-10、圖 4.2-11 及圖 4.2-12 分別為 100 ppm 的鉻、鉛、銅水溶液在施用多硫化鈣後不同反應時間水質變化情形。鉻、鉛、銅三種金屬水溶液在不同反應時間下，水質參數 pH、ORP、DO 及 EC 將相當接近。但可以很清楚看到鉻水溶液隨多硫化鈣施用率增加，pH 快速上升；而銅則出現先下降後上升情形。顯示鉻、銅之反應機制不同。研究指出(Wazne et al., 2007; Chrysochoou and Ting, 2011)多硫化鈣對六價鉻之反應機制如下，反應過程會消耗 H^+ ，因此 pH 上升。



Yahikozawa et al. (1978)指出水中的重金屬離子如銅，可與多硫化鈣分解所產生的 H_2S 、 CaS_2O_3 反應，產生沉澱物去除，反應如下：



銅離子與 H_2S 、 CaS_2O_3 反應產生 H^+ ，推測因此造成 pH 下降。而後續因持續加入多硫化鈣，多硫化鈣為鹼性，pH 再逐漸上升。

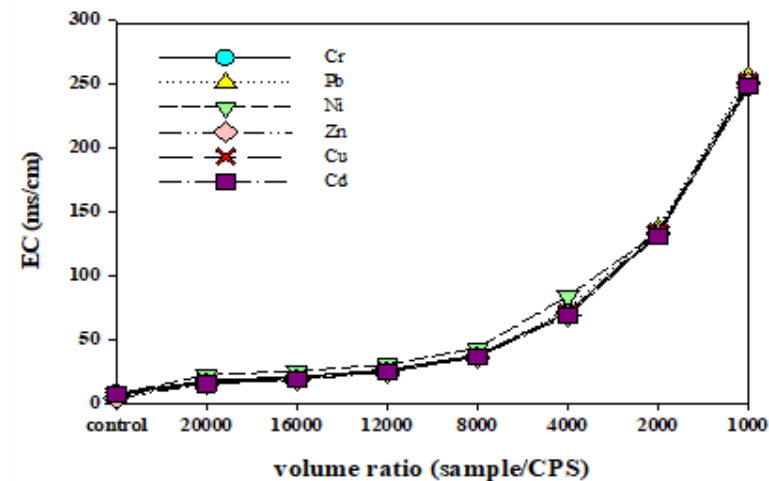
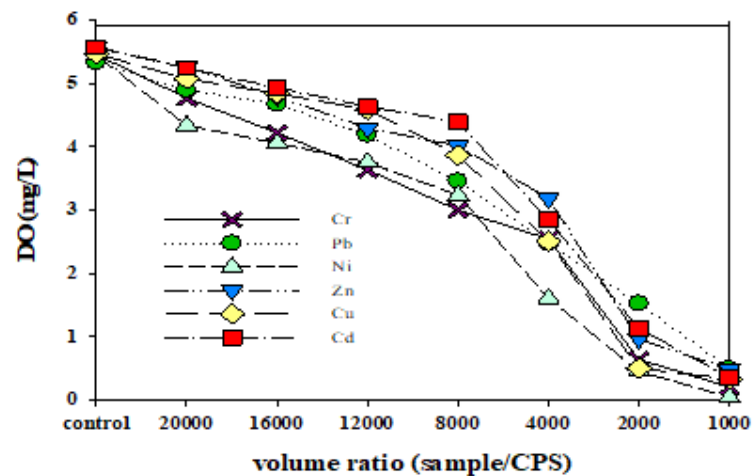
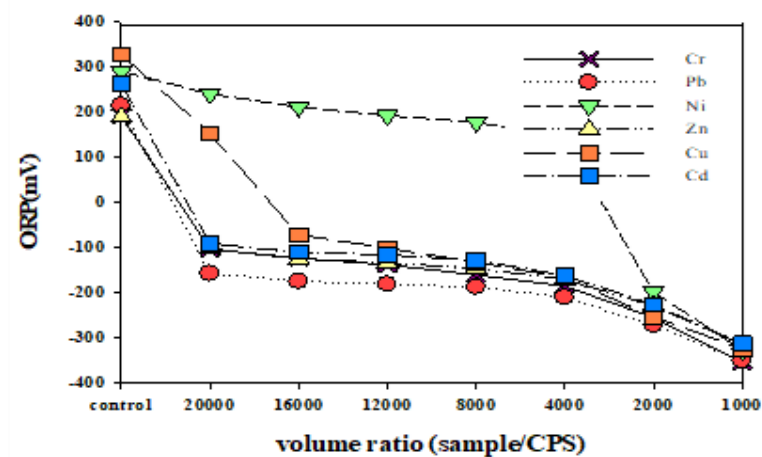
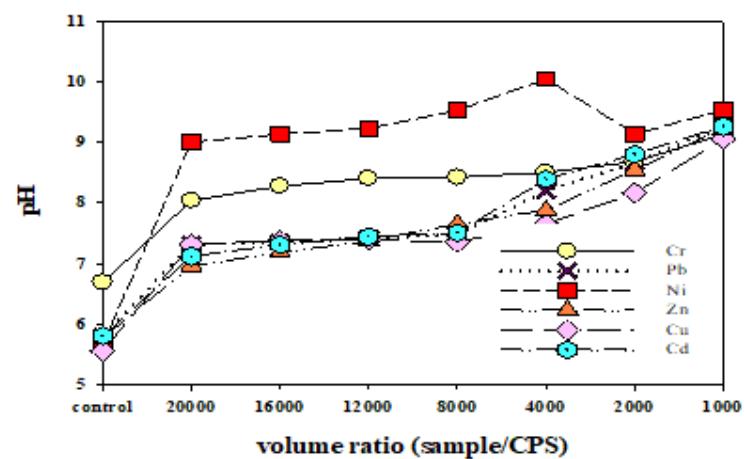


圖 4.2-7 1 ppm 六種重金屬水溶液施用多硫化鈣後水質變化情形

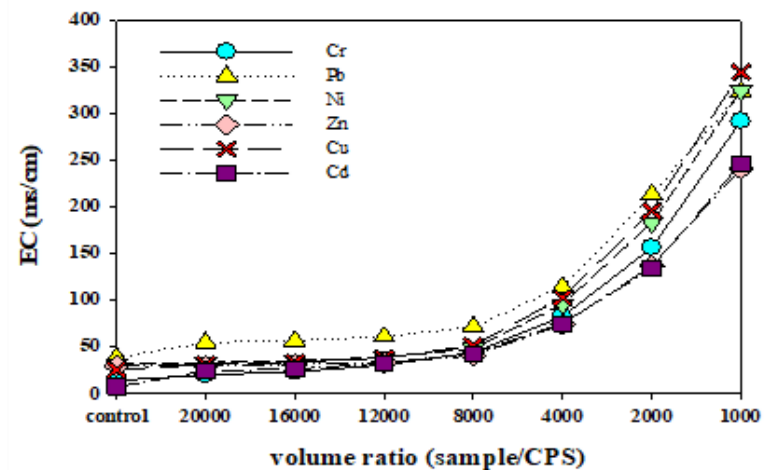
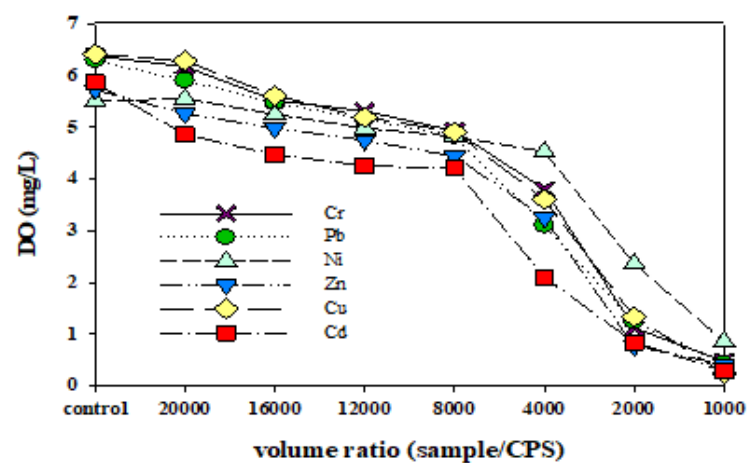
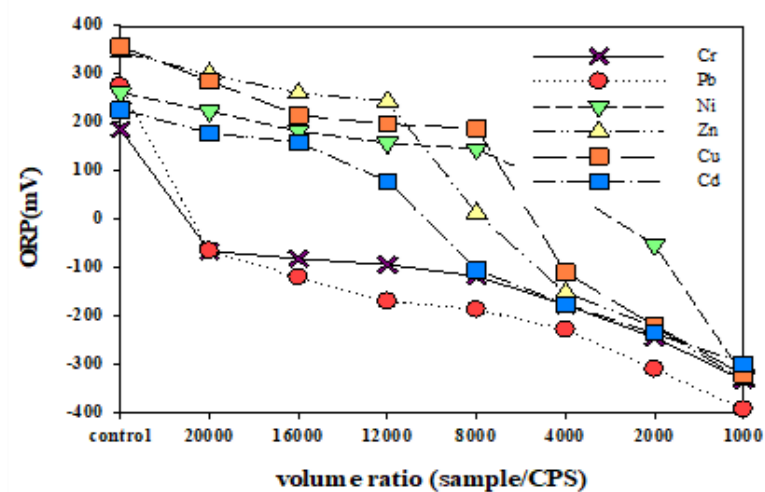
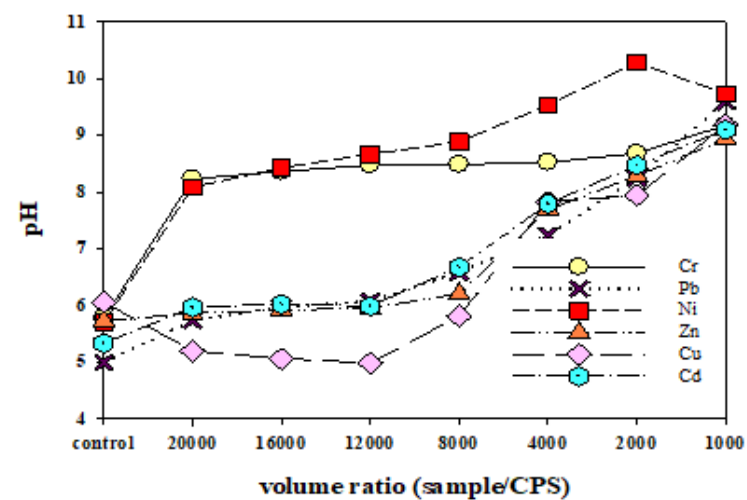


圖 4.2-8 5 ppm 六種重金屬水溶液施用多硫化鈣後水質變化情形

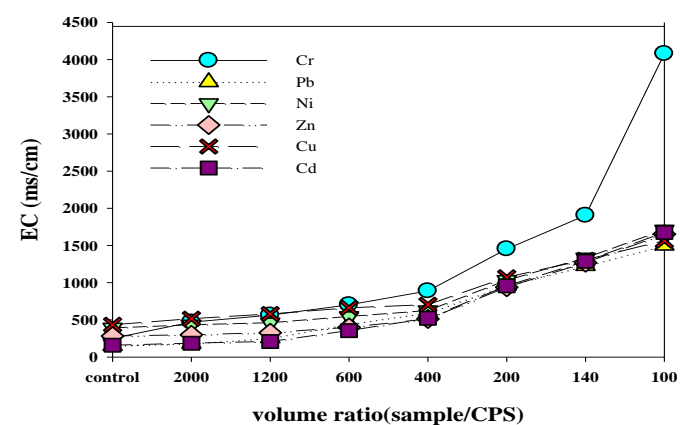
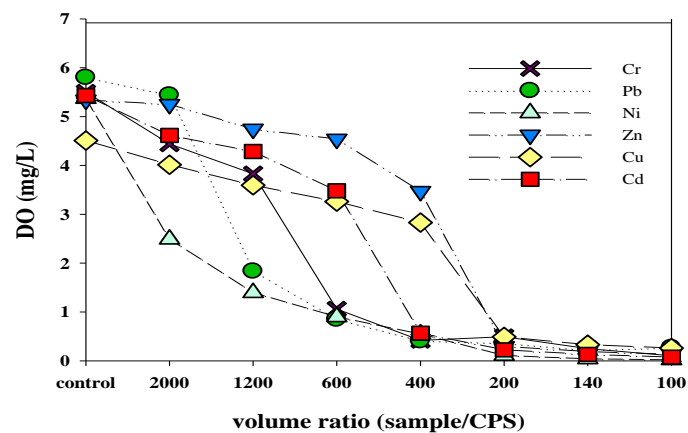
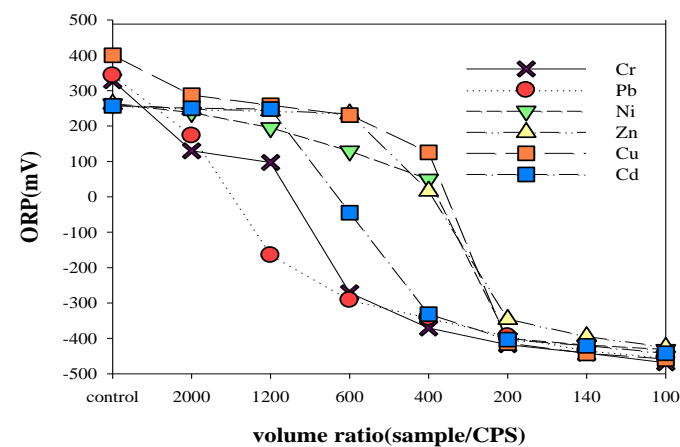
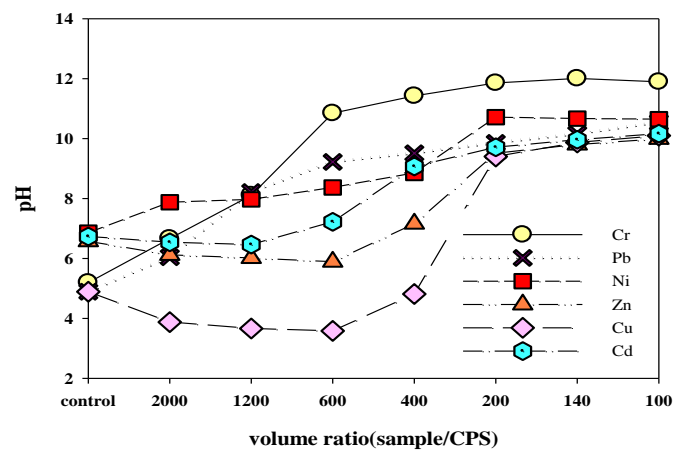


圖 4.2-9 100 ppm 六種重金屬水溶液施用多硫化鈣後水質變化情形

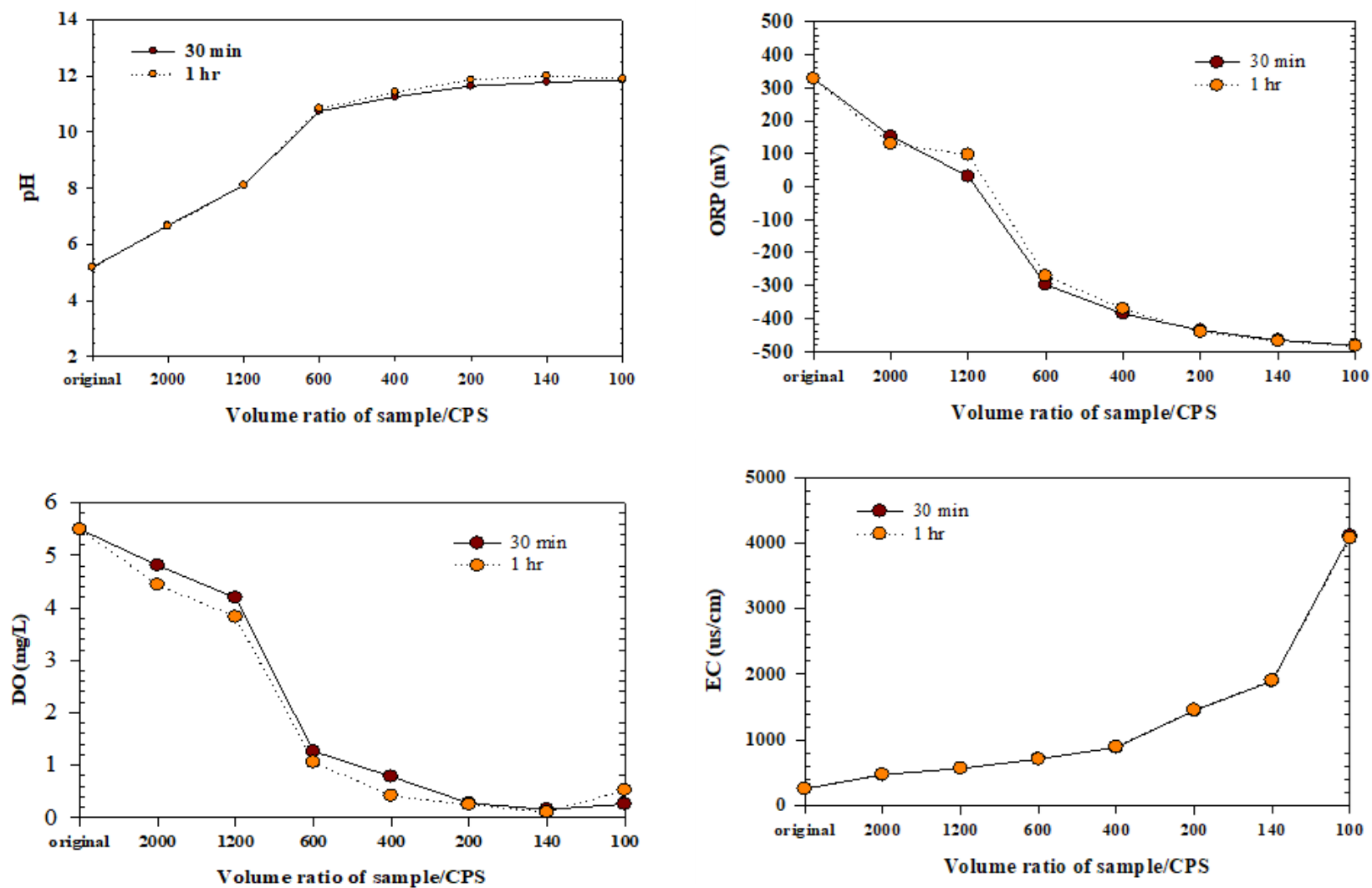


圖 4.2-10 100 ppm 鉻水溶液施用多硫化鈣後不同反應時間水質變化情形

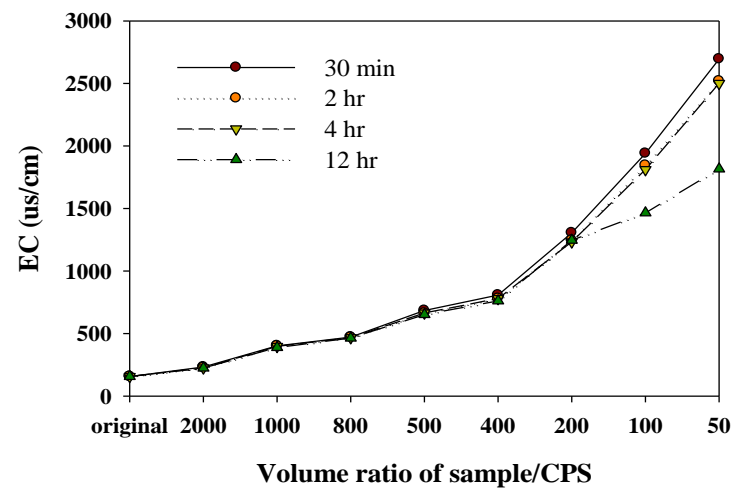
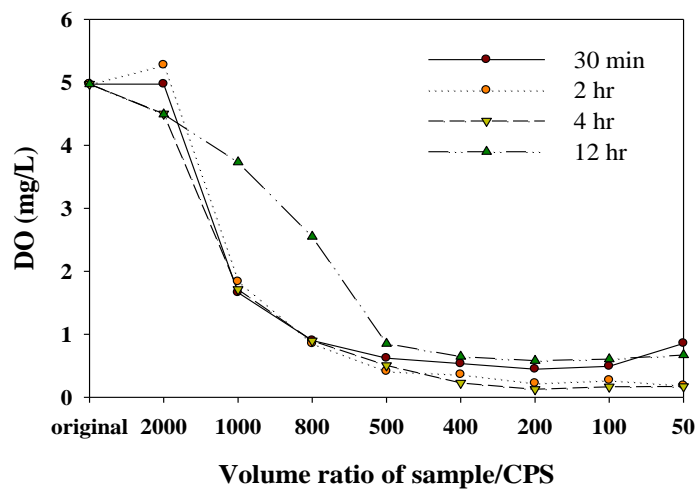
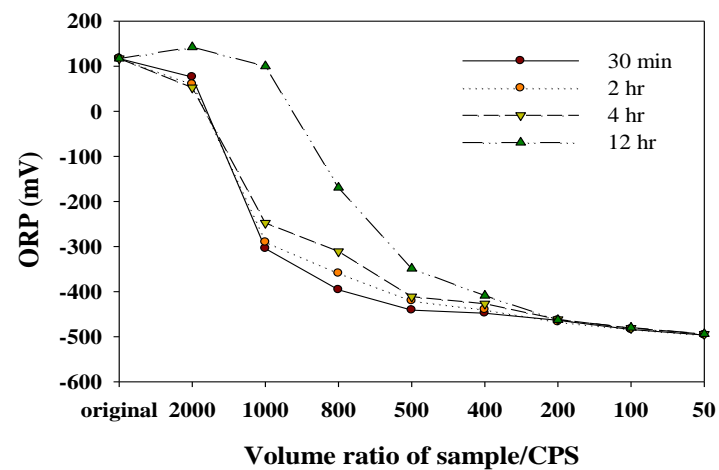
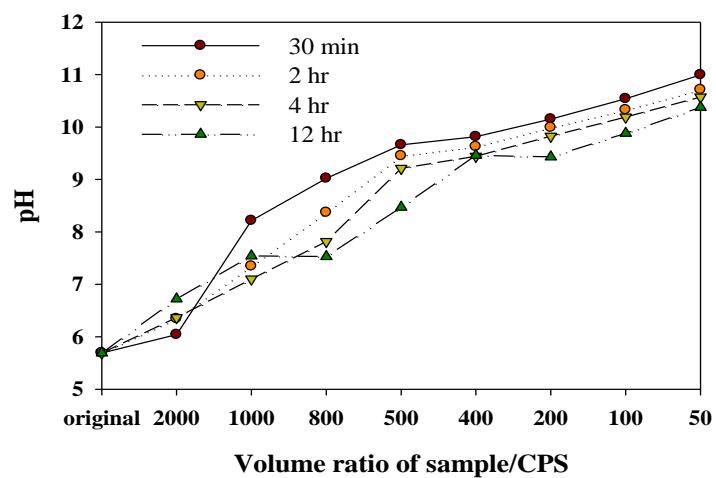


圖 4.2-11 100 ppm 鉛水溶液施用多硫化鈣後不同反應時間水質變化情形

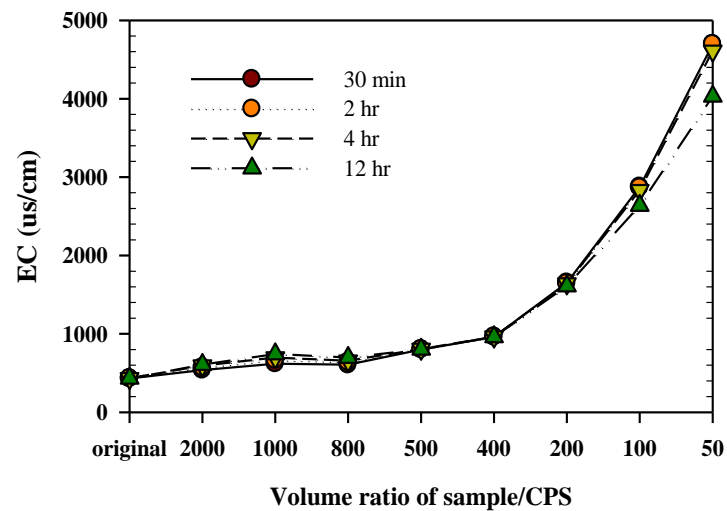
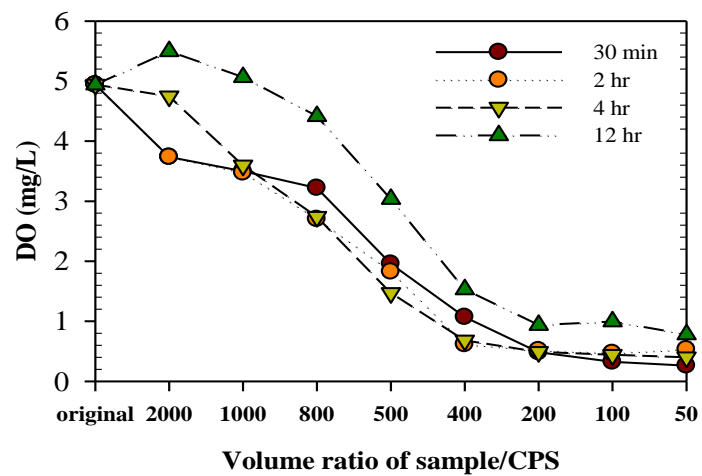
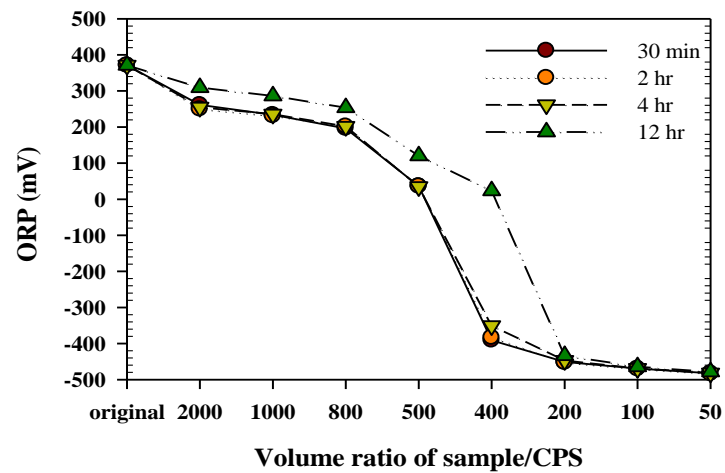
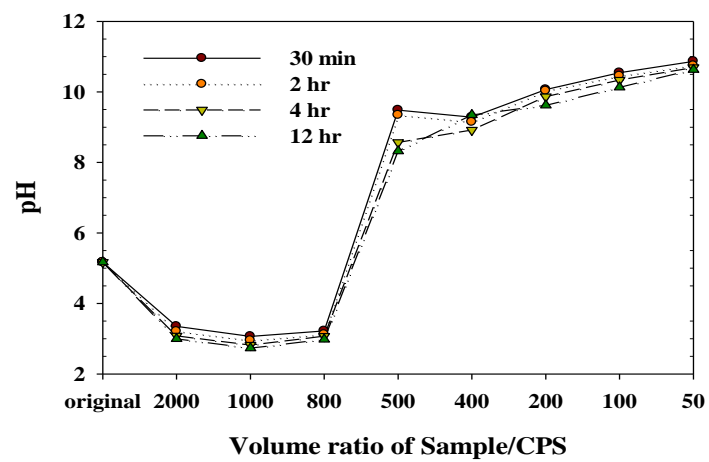


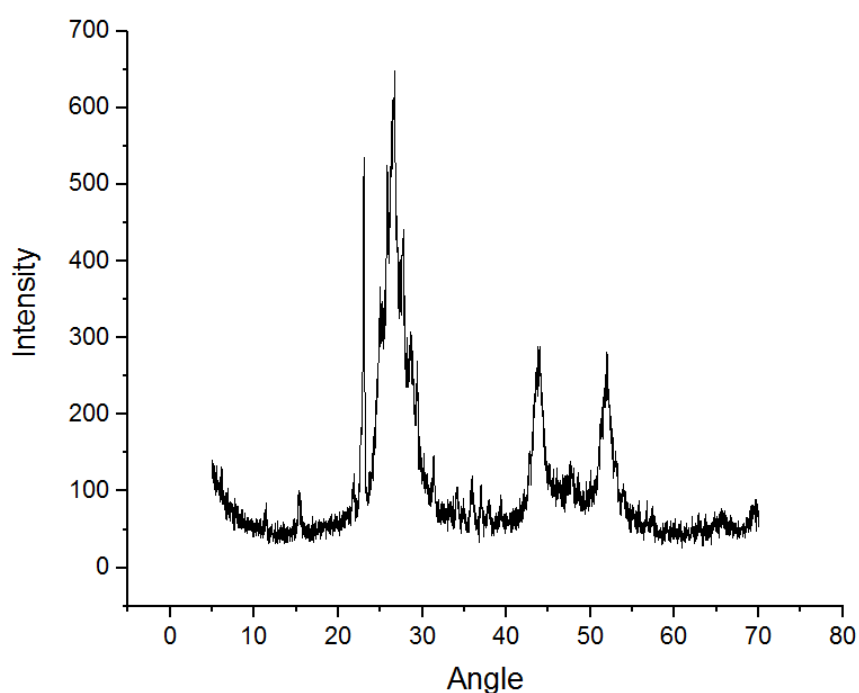
圖 4.2-12 100 ppm 銅水溶液施用多硫化鈣後不同反應時間水質變化情形



4.2-2 多硫化鈣與各種重金屬反應產物及反應機制

本研究收集多硫化鈣與各種重金屬反應沉澱物進行 XRD 分析，進一步了解多硫化鈣對各種重金屬之去除反應機制。鎘水溶液之反應沉澱物 XRD 分析結果如圖 4.2-13 所示，比對 CdS 及 S 的特徵圖譜結果如圖 4.2-14 及 4.2-15 所示，顯示主要成分包括硫(S)及硫化鎘(CdS)。

Cd



× 57 Hits Sorted on Figure-Of-M...								
	Chemical Formula	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/I	I%
<input type="checkbox"/> Sulfur	S	6.5	+	C	99-0066	0	150	77
<input type="checkbox"/> Sulfur, syn	S	8.9	+	F	08-0247	0	67	80
<input checked="" type="checkbox"/> Cadmium Sulfide	CdS	16.2	+	V	47-1179	0	41	34
<input type="checkbox"/> Carbon	C	16.3	+	C	26-1076	0	12	86
<input type="checkbox"/> Carbon	C	19.5	+	C	26-1080	0	11	87
<input type="checkbox"/> Graphite	C	22.2	C	C	75-2078	0	7	86
<input type="checkbox"/> Graphite	C	23.4	+	C	99-0057	0	8	87
<input type="checkbox"/> Graphite-3R, syn	C	23.8	+	C	26-1079	0	7	86
<input type="checkbox"/> Carbon	C	26.0	+	C	26-1077	0	13	93
<input type="checkbox"/> Cadmium Sulfide	CdS	29.5	C	C	80-0006	0	18	20
<input type="checkbox"/> Calcium Carbide	CaC ₂	30.1	C	C	75-1558	0	17	58
<input type="checkbox"/> Rosickvite, syn	S	45.0		X	13-0141	0	27	55

圖 4.2-13 多硫化鈣與鎘水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果



Cd-CdS

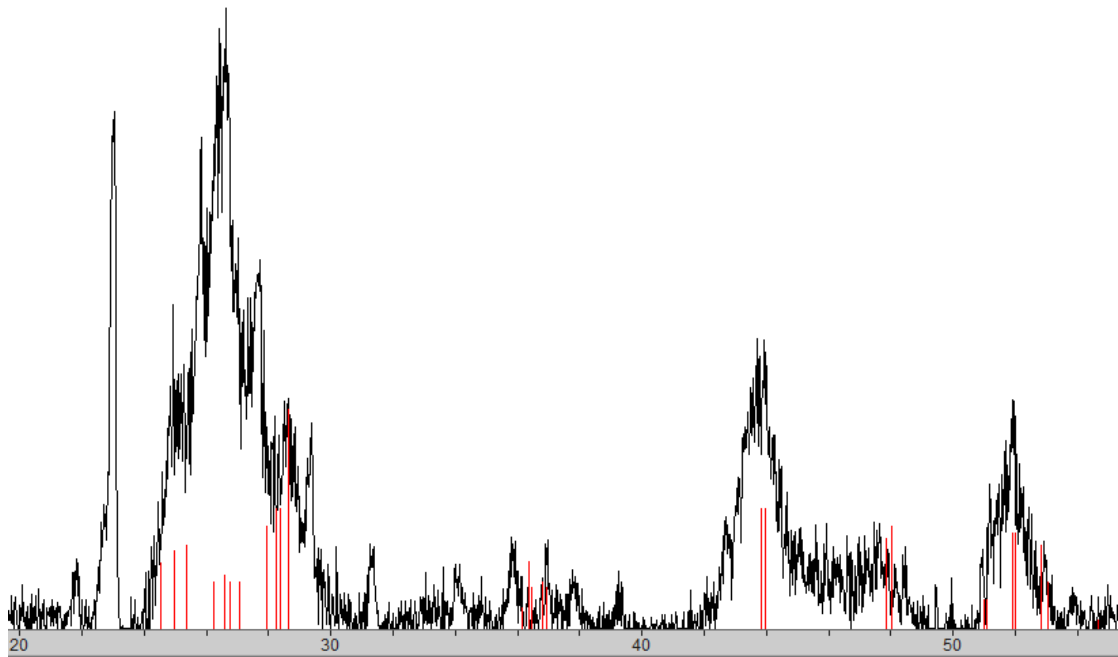


圖 4.2-14 多硫化鈣與鎘反應沉澱物 XRD 圖普及硫化鎘特徵峰分布位置

Cd-S

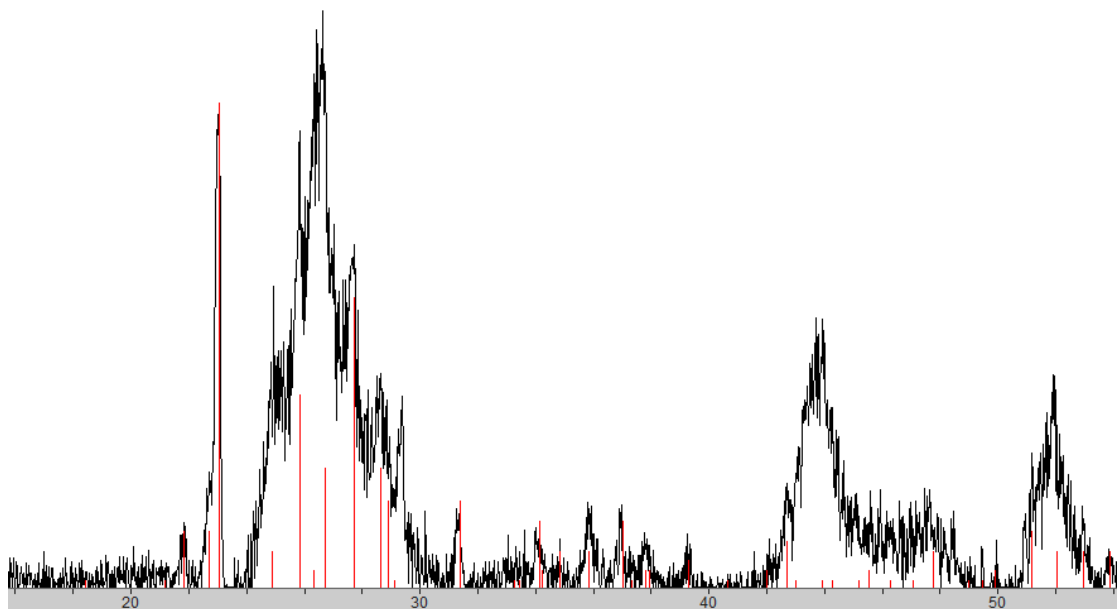
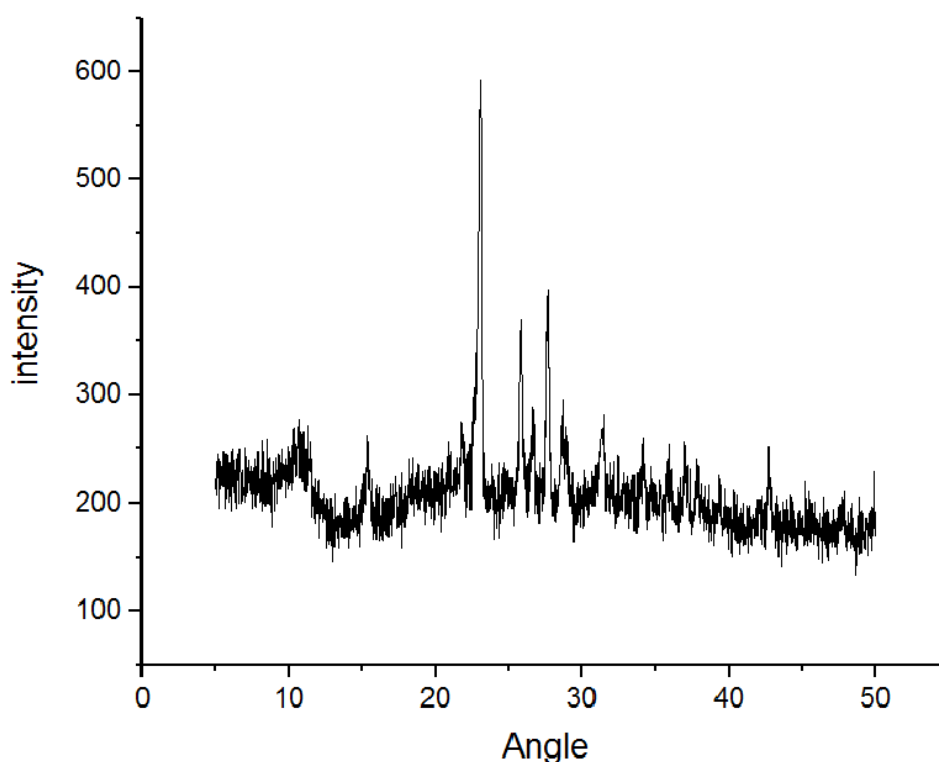


圖 4.2-15 多硫化鈣與鎘反應沉澱物 XRD 圖普及硫特徵峰分布位置



多硫化鈣與六價鉻水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-16 所示，比對結果沉澱物中主要以硫為主。

Cr



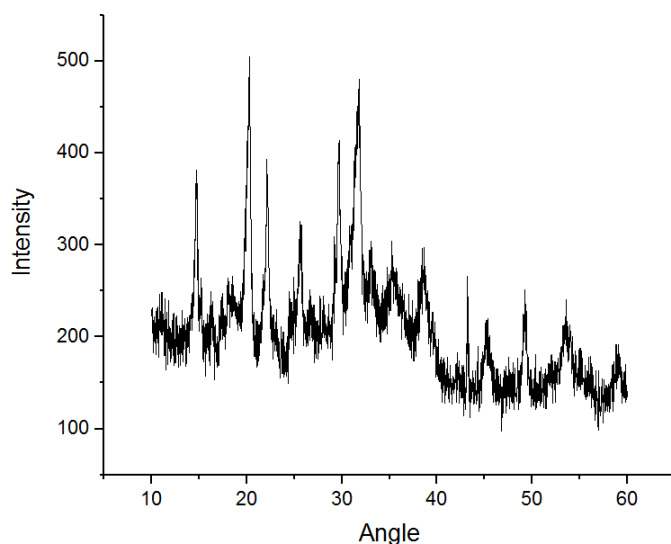
X 121 Hits Sorted on Figure-Of-Merit									
	Chemical Formula	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/I	I%	
<input type="checkbox"/> Sulfur	S	2.8	+	C	99-0066	0	200	97	
<input type="checkbox"/> Sulfur, syn	S	4.7	+	F	08-0247	0	67	97	
<input type="checkbox"/> Bis(tetraethylammonium) tetra...	C ₁₆ H ₄₀ N ₄ Zn	8.2	+	C	48-2334	0	73	5	
<input type="checkbox"/> Potassium Silver Sulfide	K ₂ Ag ₄ S ₃	10.8	+	C	30-0982	0	49	7	
<input type="checkbox"/> Potassium Magnesium Titanu...	K _{0.80} Mg _{0.40} Ti _{1.60} O ₄	11.2	C	C	73-0671	0	40	7	
<input type="checkbox"/> Antimony Sulfide	Sb ₂ S ₅	11.3	D	D	12-0381	0	28	82	
<input type="checkbox"/> Titanium Oxide Chloride	TiOCl	11.5	C	C	77-0583	0	46	7	
<input type="checkbox"/> Hydrocalumite	Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl·2H ₂ O	11.7	+	D	42-0558	0	58	10	
<input type="checkbox"/> Lithium Titanium Oxide Hydrate	(Li _{1.81} H _{0.19})Ti ₂ O ₇	12.0	+	D	47-0123	0	21	7	
<input type="checkbox"/> Potassium Niobium Oxide	K ₃ Nb ₇ O ₁₉	13.3	C	C	78-1395	0	116	10	
<input type="checkbox"/> Iron Molybdenum Oxide	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	13.6	C	C	83-1701	0	117	82	
<input type="checkbox"/> Germanium Oxide Phosphate	Ge ₅ (PO ₄) ₆	14.1	C	C	71-0679	0	91	10	

圖 4.2-16 多硫化鈣與六價鉻水溶液反應沉澱物 XRD 圖譜

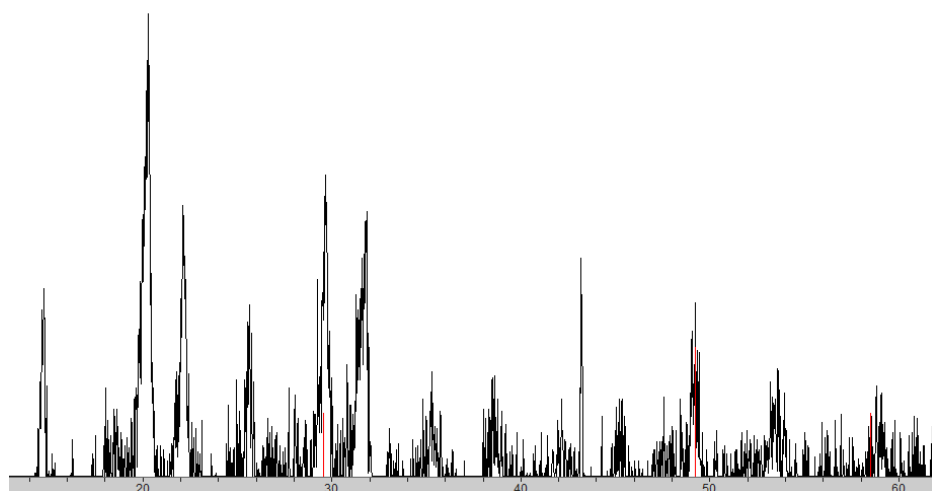


多硫化鈣與鎳水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-17 所示，比對結果沉澱物中鎳含量不高，也未見硫化鎳(NiS)。

Ni



Ni-NiS



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

圖 4.2-17 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



多硫化鈣與鉛水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-18 所示，比對結果顯示，主要成分與硫化鉛(PbS)相當吻合。

Pb

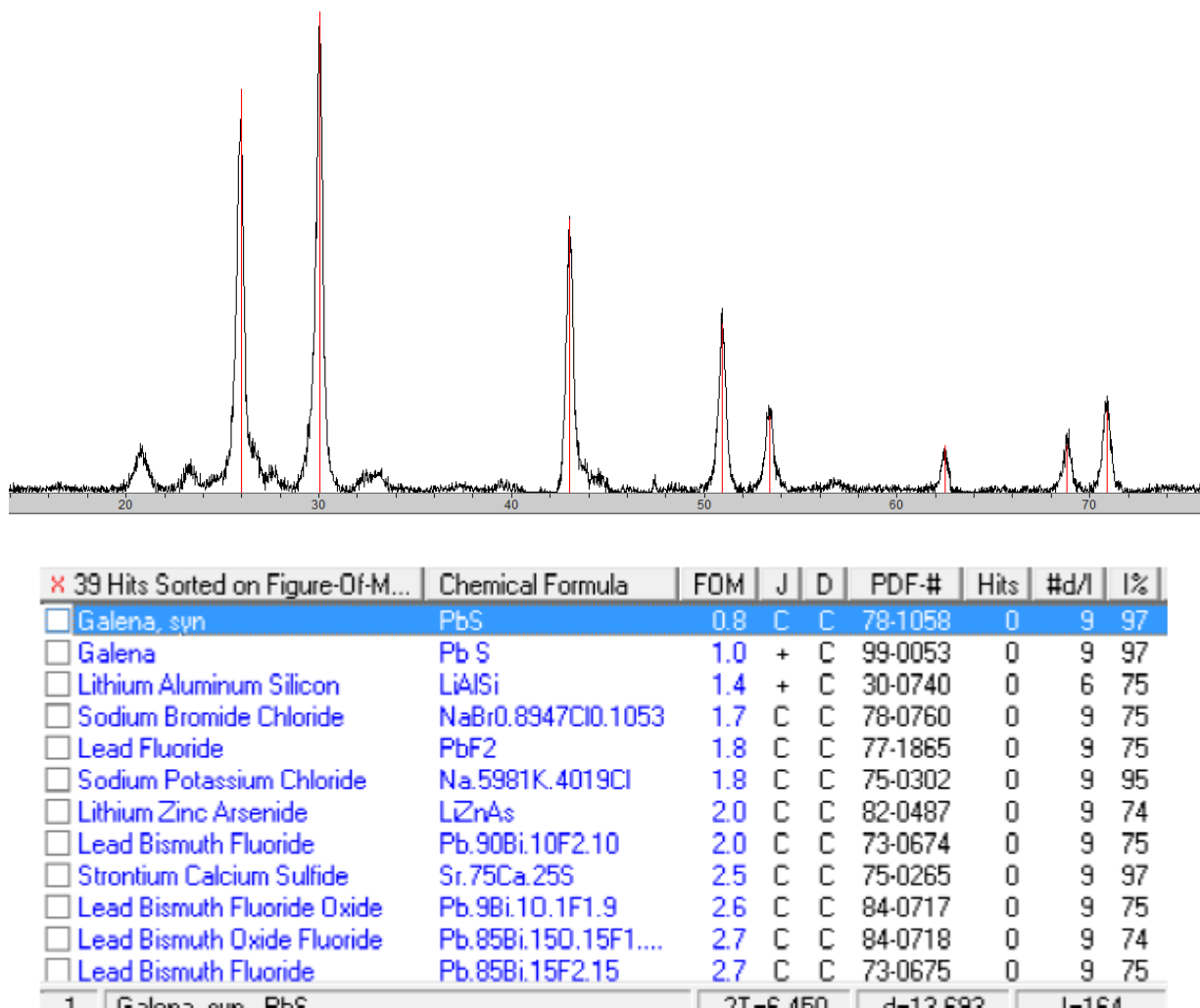
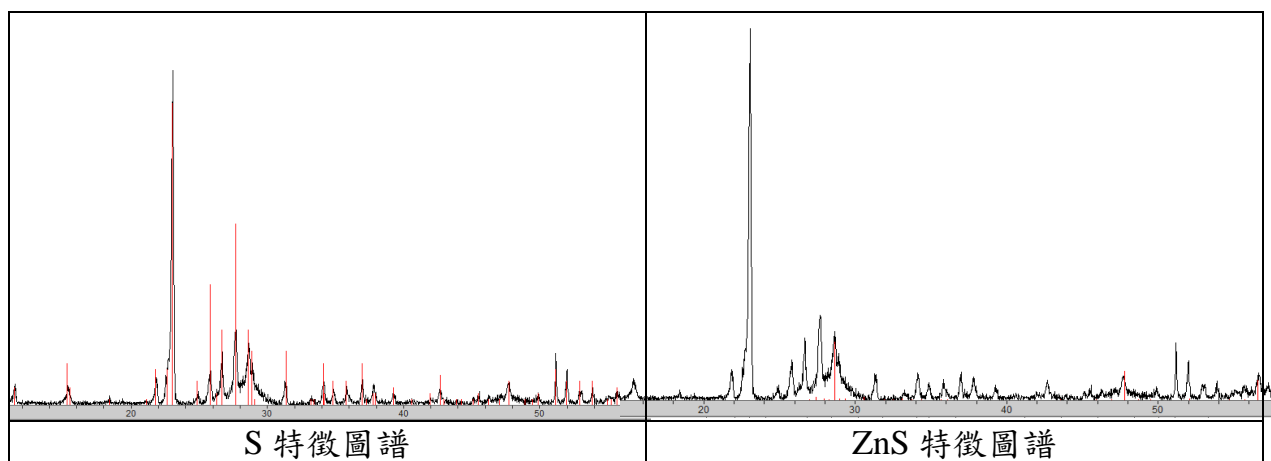
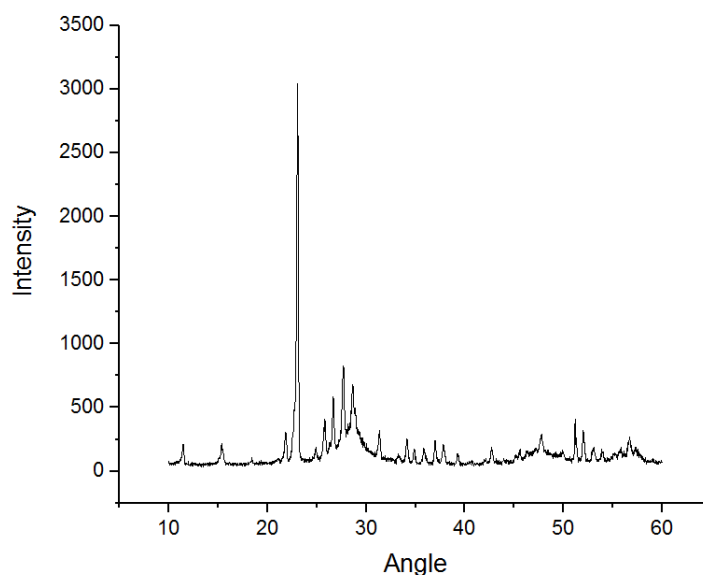


圖 4.2-18 多硫化鈣與鉛水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果，紅色線為資料庫 PbS 之特徵峰



多硫化鈣與鋅水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-19 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。

Zn



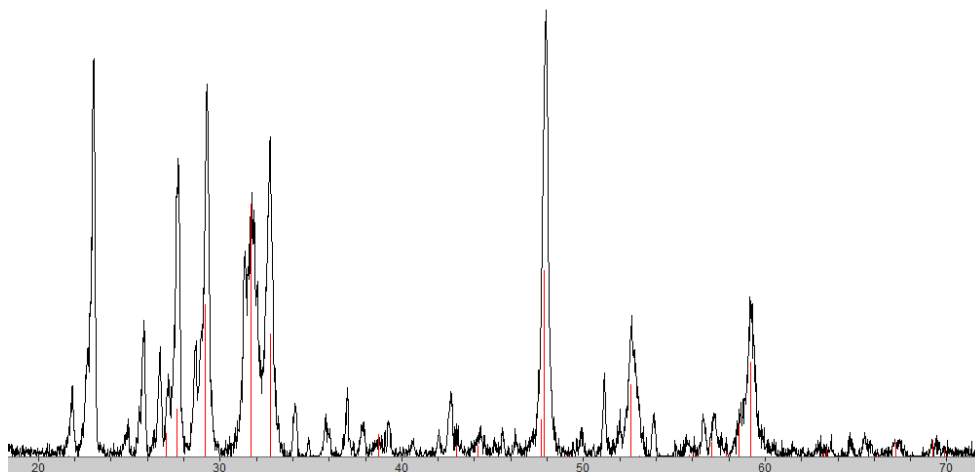
X 38 Hits Sorted on Figure-Of-M...		Chemical Formula	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/I	I%
<input type="checkbox"/>	Sulfur	S8	2.1	C	C	78-1889	0	153	86
<input type="checkbox"/>	Sulfur, syn	S	3.1	+	F	08-0247	0	67	86
<input type="checkbox"/>	Antimony Sulfide	Sb2S5	7.3	D	D	12-0381	0	28	68
<input type="checkbox"/>	Zinc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

圖 4.2-19 多硫化鈣與鋅水溶液反應沉澱物 XRD 分析結果



多硫化鈣與銅水溶液反應之沉澱物進行 XRD 分析，結果如圖 4.2-20 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

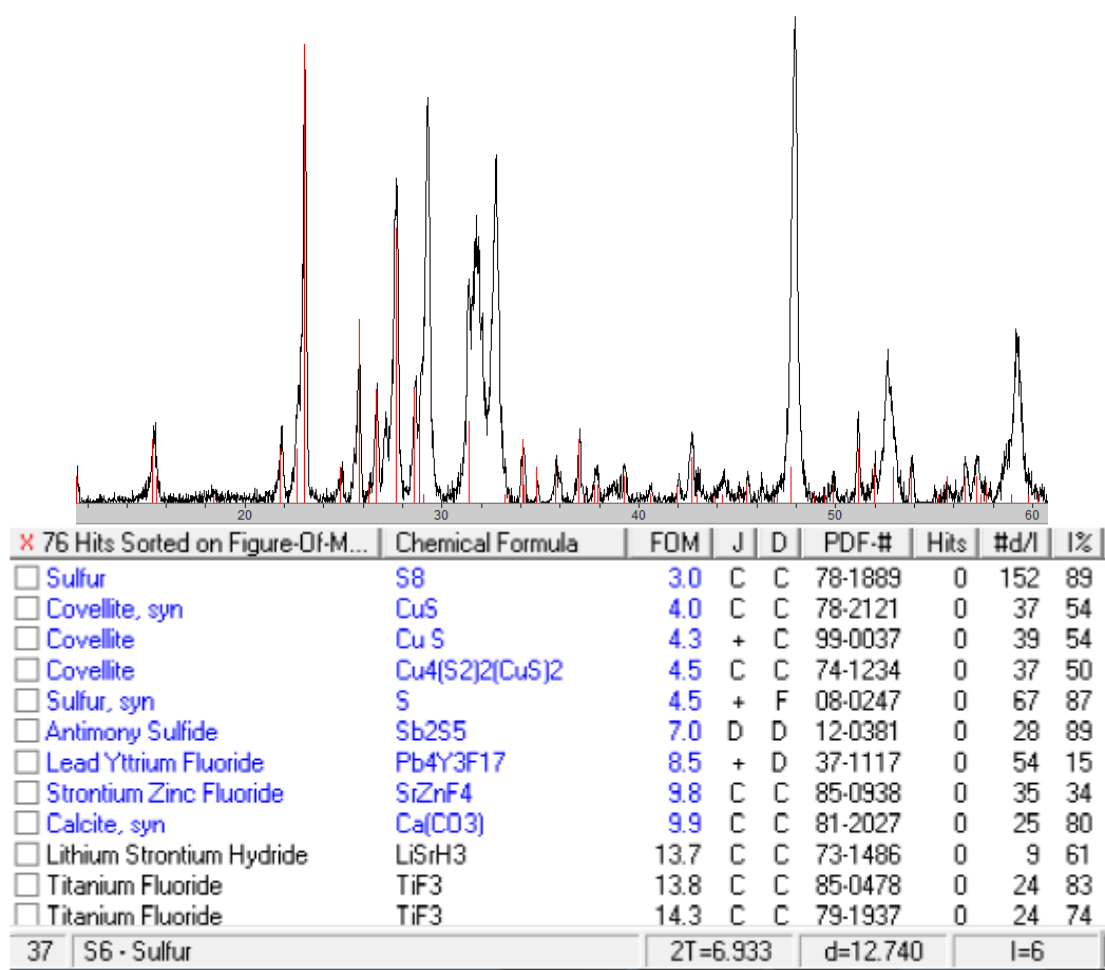
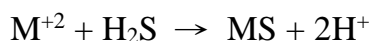
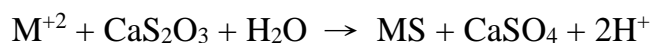


圖 4.2-20 多硫化鈣與銅水溶液反應沉澱物 XRD 圖譜，上圖紅色線為資料庫 CuS 之特徵峰；下圖紅色線為 S 之特徵峰



多硫化鈣與鉻、銅、鋅、鎳、鉛、鎘六種重金屬反應之沉澱物經 XRD 分析結果顯示，鎘、銅、鉛、鋅四種重金屬之硫化物所占比率較高，特別是鉛。鎘、銅、鉛、鋅四種重金屬之去除機制類似 Yahikozawa et al. (1978)所提出的反應：



鉻的沉澱物主要以硫最多，反應類似 Wazne et al. (2007)、Chrysochoou and Ting, (2011)所提出的反應：



4.2-3 管柱試驗結果

將管柱填入鉻、鉛污染土約 900 克，再加入約 500 毫升的試劑水充滿整支管柱，浸泡數天，抽取土壤水溶液量測各種重金屬滲出濃度。再分批次加入多硫化鈣。隔段時間抽出土壤水溶液，分析鉛、鉻濃度變化。實驗裝置如圖 4.2-21 所示。

表 4.2-1 鉛污染土特性

	pH	EC (μ S/cm)	ORP (mV)	質地	鉛濃度 mg/kg
Pb	6.34	287	197	壤土	4437

表 4.2-1 為鉛污染土特性，土壤鉛濃度 4437 mg/kg，採自南投牛運堀段污染農地。8/16 日填充管柱後注入蒸餾水浸泡，9/2 日測得土壤溶液鉛濃度為 0.269 mg/L。9/5 日加入 0.25 mL 多硫化鈣後鉛濃度降低至 0.116 mg/L；9/9 日再測鉛濃度已低於可偵測濃度。

表 4.2-2 為鉻污染土壤特性，原土總鉻含量 17.42 mg/kg，以重鉻酸鉀添加後總鉻濃度為 341.0 mg/kg，其中六價鉻濃度為 63.0 mg/kg。8/28 日將土壤填入管柱中，灌注試劑水浸泡，9/2 日抽取土壤水溶液分析結果，總鉻濃度 72.28 mg/L；六



價鉻濃度 54.87 mg/L。隨後加入 0.5 mL 多硫化鈣。9/5 日抽取土壤水溶液分析結果，總鉻濃度 47.34 mg/L；六價鉻濃度 12.21 mg/L。再加入 0.25 mL 多硫化鈣，於 9/9 日抽取土壤水溶液分析結果，總鉻濃度 1.76 mg/L；六價鉻濃度 ND。9/22 日再抽取土壤水溶液分析結果，總鉻濃度 1.51 mg/L；六價鉻濃度 ND。六價鉻去除率達 100%，總鉻去除率也達 97.9%。

表 4.2-2 鉻污染土特性

	pH	EC (μ S/cm)	ORP (mV)	質地	總鉻(mg/kg)	六價鉻(mg/kg)
原土樣品	4.66	110	258	砂質壤土	17.42	ND
添加 Cr 樣品	4.98	203	248		341.0	63.0

表 4.2-3 鉻污染土壤溶液分析結果

	總鉻 (mg/L)	六價鉻 (mg/L)	pH	ORP (mV)	EC (μ S/cm)	DO (mg/L)
9/2 日	72.28	54.87	4.58	238	661	2.9
9/5 日	47.34	12.21	6.33	134	358	5.7
9/9 日	1.76	0.00	-	-	-	-
9/22 日	1.51	0.00	3.54	266	621	5.39

4.2-4 小結

多硫化鈣對銅、鋅、鉻、鎳、鉛、鎘皆具有去除效率，但銅、鋅、鎳、鎘濃度降低後，若再施用較高比例多硫化鈣，重金屬濃度有再回升情形，推測主要形成 MS(HS)複合物所致。鉻、鉛則無觀察到此情形。多硫化鈣為鹼性，施用於六價鉻水溶液，pH 值會上升；但施用於銅污染水溶液，pH 會先下降後再上升。推測多硫化鈣對鉻及其它金屬銅、鉛等的去除反應機制不同。銅、鉛等主要形成金屬硫化物(MS)，反應過程會釋放氫質子(H^+)，所以水溶液之酸鹼度初始上升較緩

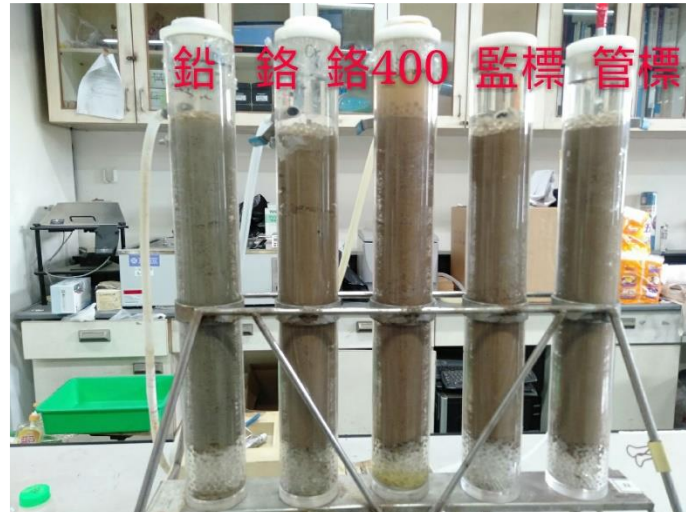


圖 4.2-21 土壤管柱試驗情形

慢，甚至有明顯降低情形。沉澱物經 XRD 分析結果可分析到金屬硫化物，以硫化鉛最顯著。六價鉻與多硫化鈣反應後，主要形成氫氧化鉻及硫，特別是硫比例最高，因此沉澱物經 XRD 分析結果，主要都是硫為主。反應過程會消耗氫質子，且多硫化鈣本身是鹼性，因此隨著多硫化鈣施用率增加水溶液酸鹼值持續上升。

管柱試驗結果顯示，施用多硫化鈣後，土壤水溶液中總鉻濃度可減少 97.9%；六價鉻可減少達 100%。經過 2 個月觀察，濃度未有回升情形。管柱未觀察出有阻塞情形。



4.3 現地模場試驗

4.3-1 場址地下水文模擬結果

本計畫以台中市大里區光正段 1533 地號作為試驗場址。場址地下水流向依過去環保署及環保局計畫調查結果皆顯示為東北向西南方向流。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



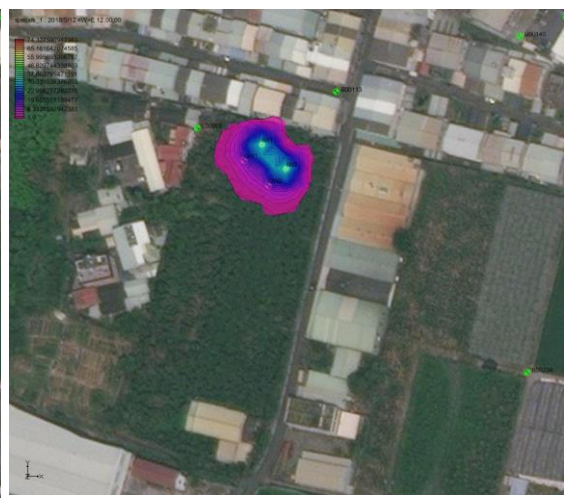
第 10 日



第 20 日



第 30 日



第 40 日

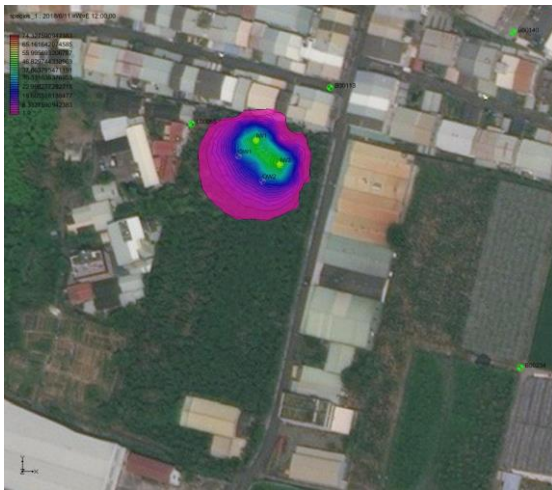
圖 4.3-1 多硫化鈣注入後隨時間分布情形模擬結果(1/2)



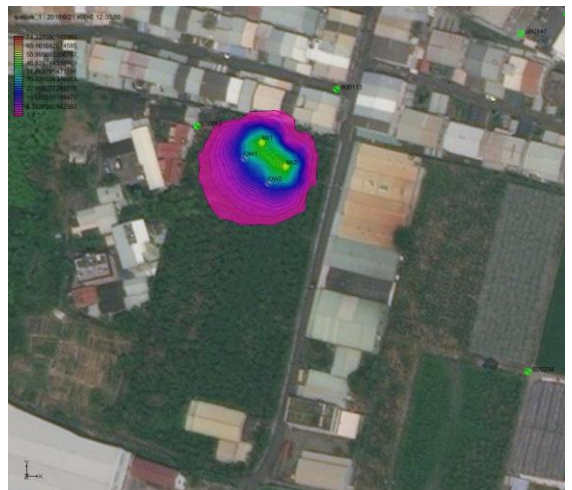
第 50 日



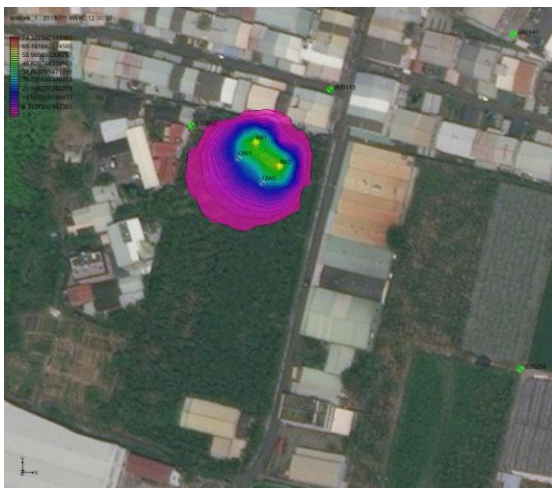
第 60 日



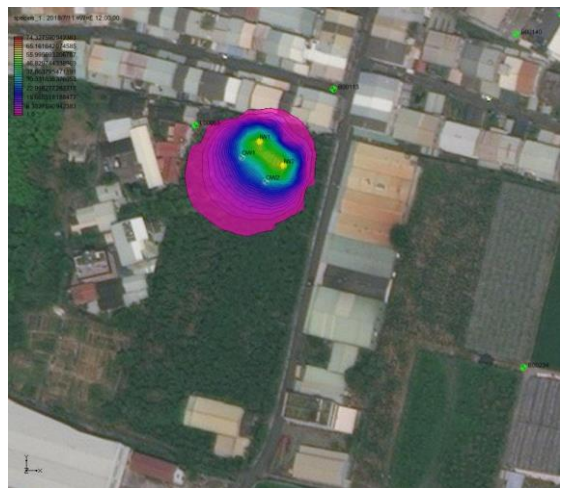
第 70 日



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)



4.3-2 場址監測井設置

依 MODFLOW 模式模擬結果，試驗場址共設置 4 口標準監測井，相對位置如圖 4.3-2 所示。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。實際測量場址北側 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，設井深度規劃達 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 4.3-3 及 4.3-4 所示。地下水流向為東北向西南，地下水流上游 2 口為注藥井編號 I1、I2，2 口井相隔 10 公尺；沿地下水流向距離注藥井 6 公尺設置 2 口監測井編號 D1、D2。四口監測井之構造相同如表 4.3-2 所示，實際設井深度達 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。

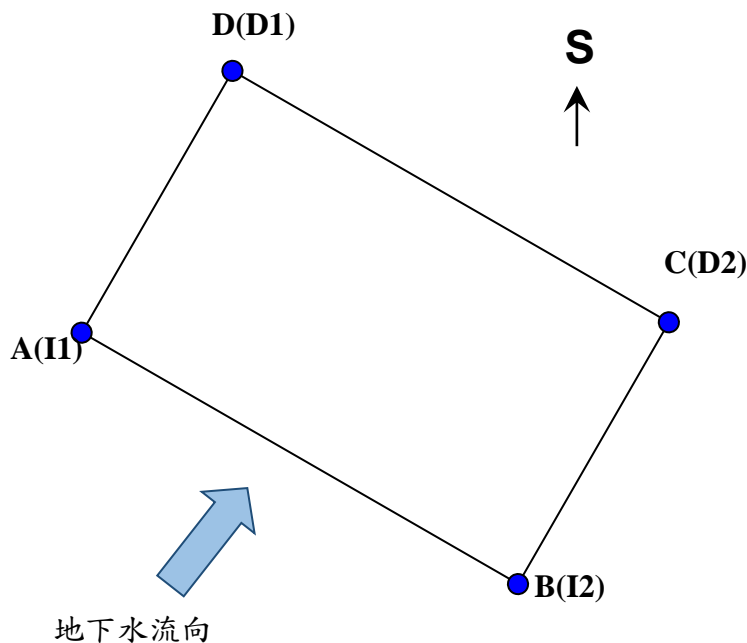


圖 4.3-2 試驗場址井位示意圖



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 4.3-3 試驗場址整地及設井情形(1)



監測井設井結合現地示範教學(2018.05.07)



結合地球物理探測井管 (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)



現場導水質監測(2018.06.06)

圖 4.3-3 試驗場址設井及監測情形(2)



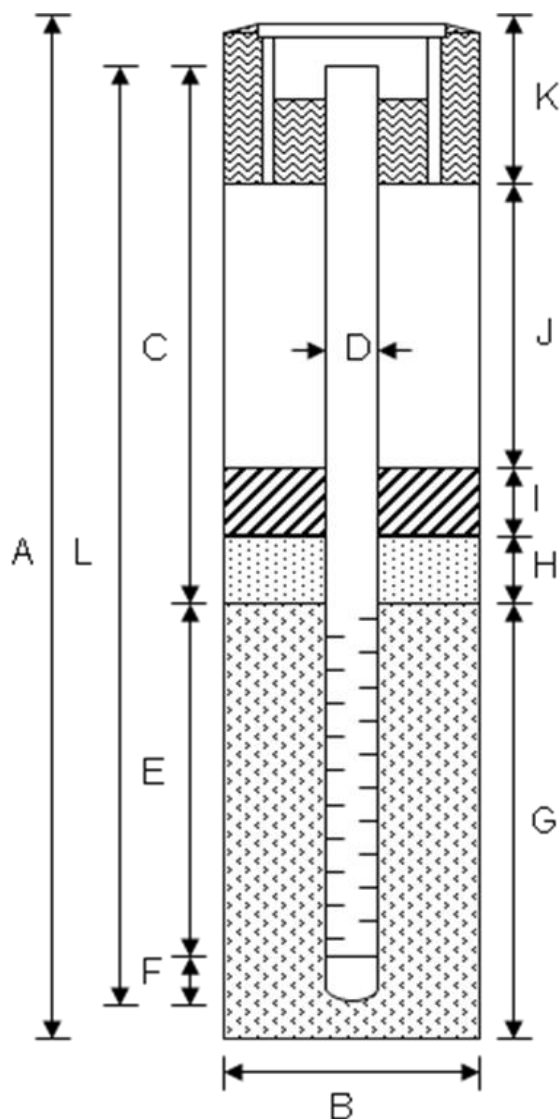
表 4.3-2 監測井構造紀錄表

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		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1533地號	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 Cu	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)				

Diagram illustrating the construction of a monitoring well. The well is shown as a vertical shaft with various seals and materials. Key components and dimensions are labeled:

- A: Total depth of the well (30.71 m).
- B: Well diameter (6 inches).
- C: Total length of the well pipe (18.71 m).
- D: Well pipe diameter (2 inches).
- E: Total length of the screen (12 m).
- F: Bottom seal (0.00 to 0.20 m).
- G: Filter pack (18.19 to 30.79 m).
- H: Fine sand seal (17.89 to 18.19 m).
- I: Bentonite seal (17.29 to 17.89 m).
- J: Cement seal (0.20 to 17.29 m).
- K: Surface seal (0.00 to 0.20 m).
- L: Monitoring well depth (30.71 m).

範例圖示
(未按比例繪製)



範例圖示
(未按比例繪製)



4.3-3 場址土壤及地下水水質監測結果

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 4.3-3 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。

表 4.3-3 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 6 月 6 日進行 4 口井的第一次採樣與監測，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 4.3-4 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



$\mu\text{S/cm}$ 。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。

表 4.3-4 四口井水質監測結果

井號	水位 (m)	pH	DO (mg/L)	ORP (mV)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	鉻/六價鉻 (mg/L)
日期	107.06.06 (貝勒管)					
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
日期	107.08.01(貝勒管)					
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

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 $\mu\text{S/cm}$ 。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，懷疑地下水流向可能有變化。

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 4.3-5 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。

表 4.3-5 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 (μ S/cm)	總鉻/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



4.3-4 現地多硫化鈣灌注試驗

108 年 3 月 20 日進行現地多硫化鈣灌注試驗，同時進行跨孔式地電阻監測，作業情形如圖 4.3-4 所示。



圖 4.3-4 現地多硫化鈣灌注及跨孔式地電阻監測情形



多硫化鈣灌注前水質監測結果如表 4.3-6，I1、I2、D1、D2 四口井六價鉻濃度分別為 0.088、0.116、0.025 及 0.034 mg/L，皆未超過監測標準。第一次多硫化鈣灌注先以 I1 井位為主，灌注量約 200 公升。灌注後水質監測結果如表 4.3-7 所示。注藥後 7 天，四口井六價鉻濃度分別為 0.035、0.005、0.003 及 0.012 mg/L；注藥 6 個月後四口井六價鉻濃度分別為 0.004、0.001、0.006 及 0.011 mg/L，濃度皆相當低，沒有出現回升情形。I1、I2、D1、D2 四口井濃度分別降低 95%、99%、76% 及 68%。灌注後水質各項參數沒有顯著差異，推測間隔時間較久，藥劑已經擴散。

表 4.3-6 監測井多硫化鈣灌注前水質監測結果

監測日期：108.03.19 (灌注前)						
井位	水位(m)	pH	ORP (mV)	DO (mg/L)	EC (μs/cm)	Cr(VI)濃度(mg/L)
I1	19.2	6.13	215	4.44	606	0.088
I2	19.13	6.32	238	4.31	588	0.116
D1	19.21	6.02	233	4.23	536	0.025
D2	19.07	6.26	241	4.31	568	0.034

表 4.3-7 監測井多硫化鈣灌注後水質監測結果

監測日期：108.03.27 (灌注後 7 天)						
井位	水位(m)	pH	ORP (mV)	DO (mg/L)	EC (μs/cm)	Cr(VI)濃度(mg/L)
I1	19.35	6.53	86	3.16	563	0.020
I2	19.26	6.36	209	3.31	545	0.005
D1	19.3	6.11	209	4.08	518	0.003
D2	19.22	6.38	197	3.33	521	0.012
採樣位置	監測日期：108.07.15					
I1	16.59	5.88	255	4.93	512	0.005
I2	16.60	5.76	234	4.68	489	0.002
D1	16.72	6.05	284	4.67	473	0.006
D2	16.22	6.13	239	4.98	418	0.011
採樣位置	監測日期：108.09.25					
I1	16.60	5.74	238	4.64	415	0.004
I2	16.89	5.89	232	4.94	459	0.001
D1	16.73	6.12	220	4.73	459	0.006
D2	16.57	6.19	214	5.07	309	0.011



4.3-5 試驗場址二維跨孔式地電阻(CHERT)影像測定結果

1. 注藥前場址背景測定結果

場址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 4.3-5 所示。

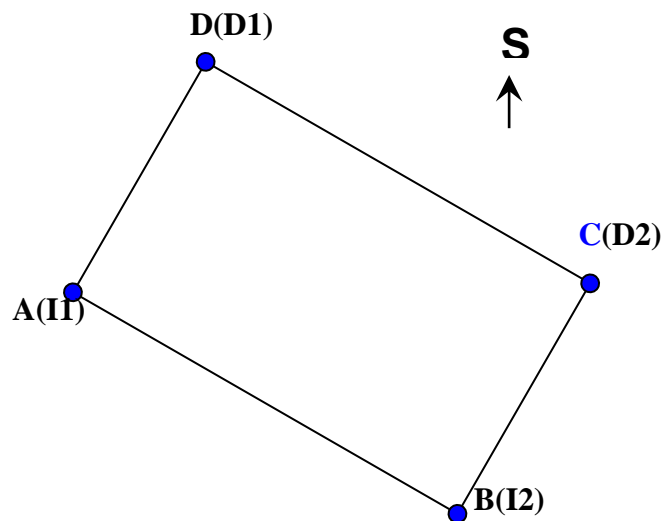


圖 4.3-5 試驗模場井位示意圖

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 4.3-6 所示；AD、DC 如圖 4.3-7 所示；AC、DB 如圖 4.3-8 所示；三維逆推切面如圖 4.3-9 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，如圖 4.6-2 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 4.5-1 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 4.6-5 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，D 井列為觀察重點。

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 4.6-6，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低的，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。

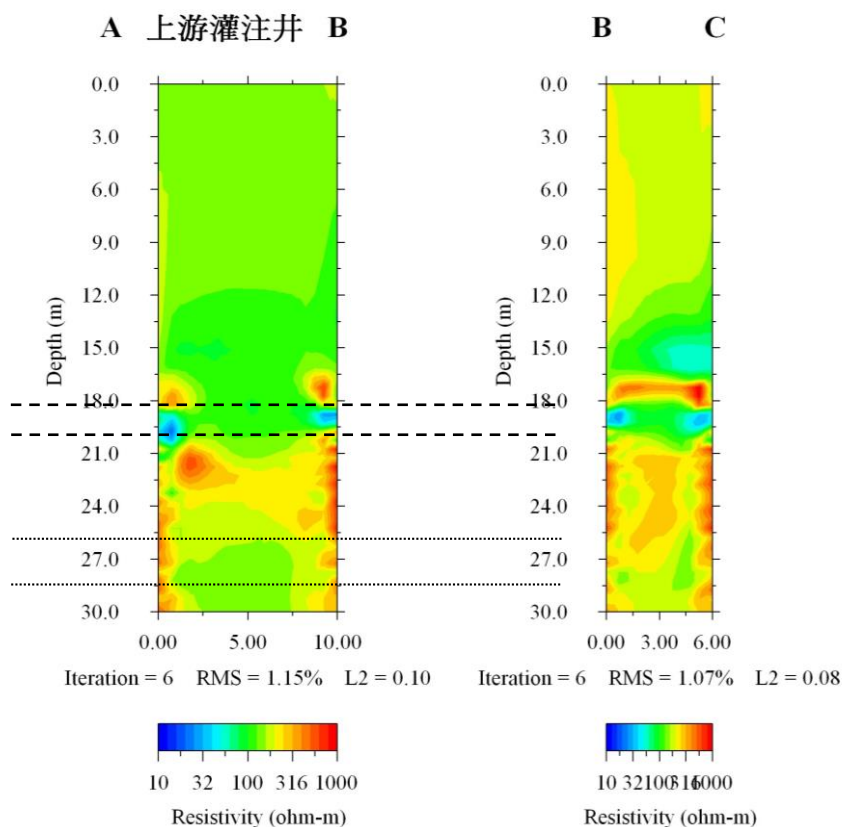


圖 4.3-6 AB、BC 地電阻率剖面

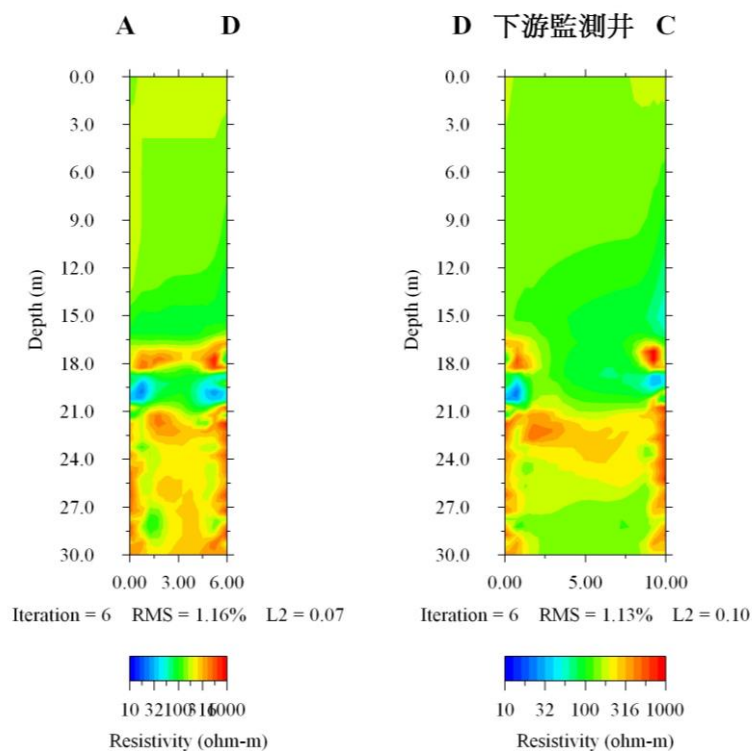


圖 4.3-7 AD、DC 地電阻率剖面

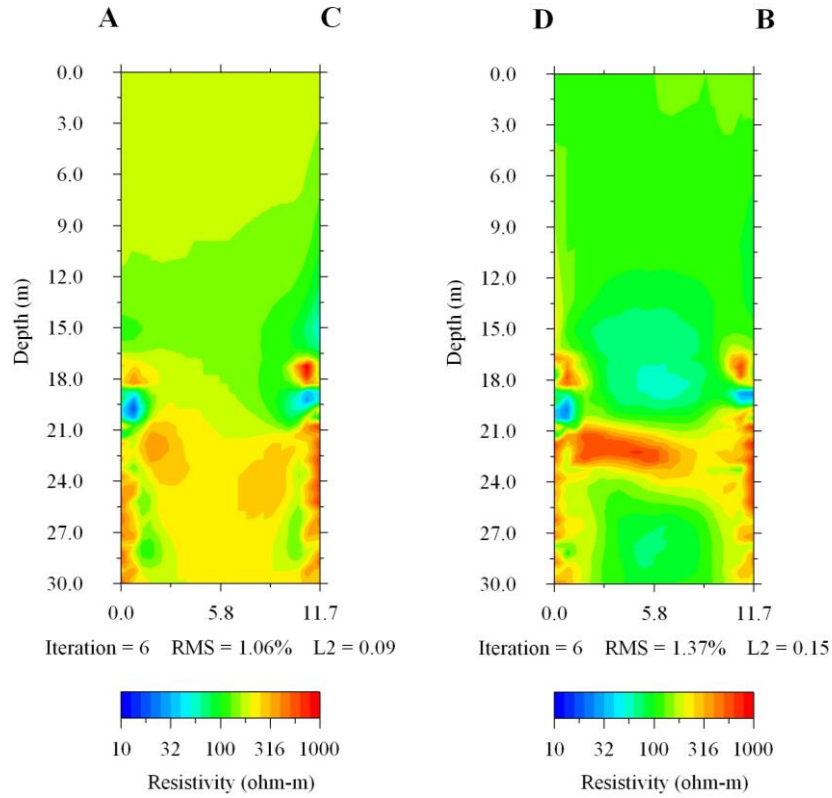


圖 4.3-8 AC、DB 地電阻率剖面

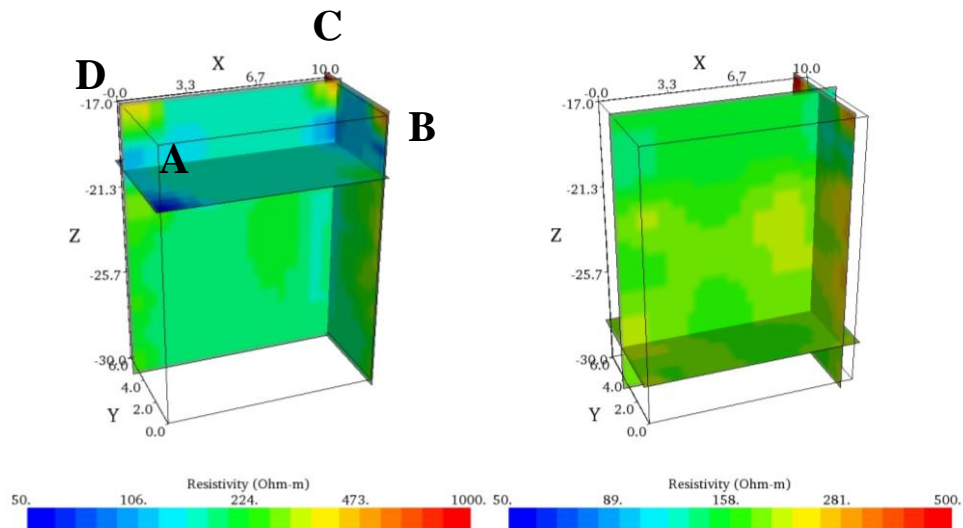


圖 4.3-9 三維逆推地電阻率切面

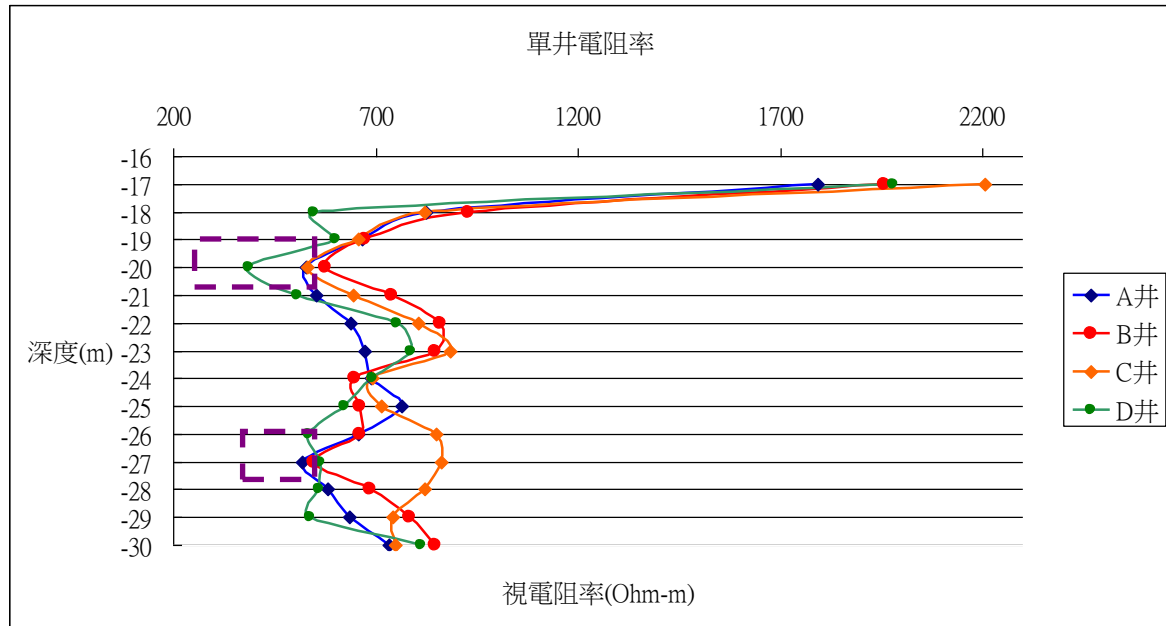


圖 4.3-10 單井電阻率比較圖

2 注藥後場址二維跨孔式地電阻影像測定結果

大致而言，剛灌注完成時，藥劑受重力作用的影響範圍大約 2 m 左右，井底與地下水位面附近的未飽和層部分影響範圍略大，但隔日的訊號明顯衰減，研判此二處的藥劑已經流失，未飽和層應是流入地下水中，井底則可能流入更深的地下水，井開篩段的藥劑訊號並未擴大，也同樣呈現降低的訊號反應，此可能是因為並沒有持續補充藥劑，地下水移流並無法將藥劑帶至更遠處，且 600 公升的藥劑量也不算多，擴散後使得濃度降低。單井比較電阻法也呈現相似的訊號，A 井在灌注中時電阻率下降最為明顯，灌注中的電阻率與背景值相較下降最為顯著，灌注完成時電阻率在各深度已有上升的現象，隔日各深度電阻率又較前一日略高，兩種成果可以說明藥劑確實已傳輸至井外的各深度外約 2 m 範圍。

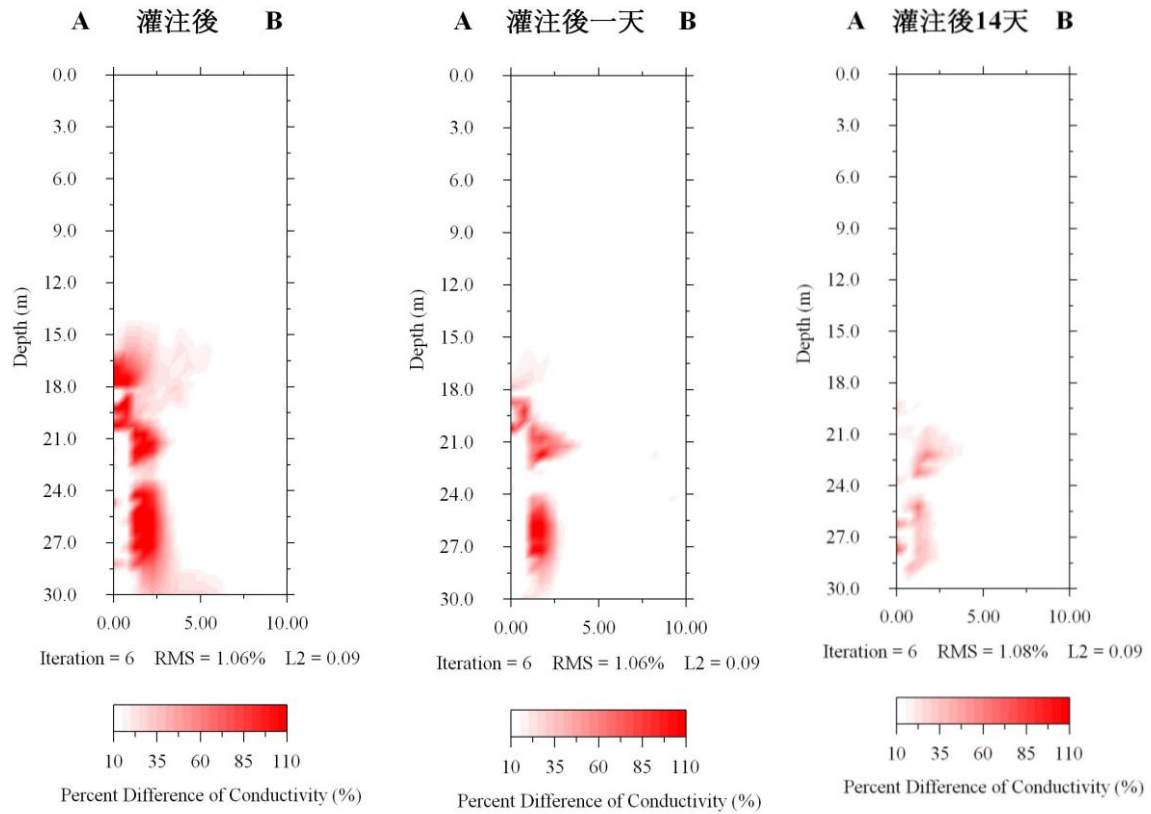


圖 4.3-11 注藥後 AB 剖面 TL-CHERT 監測成果

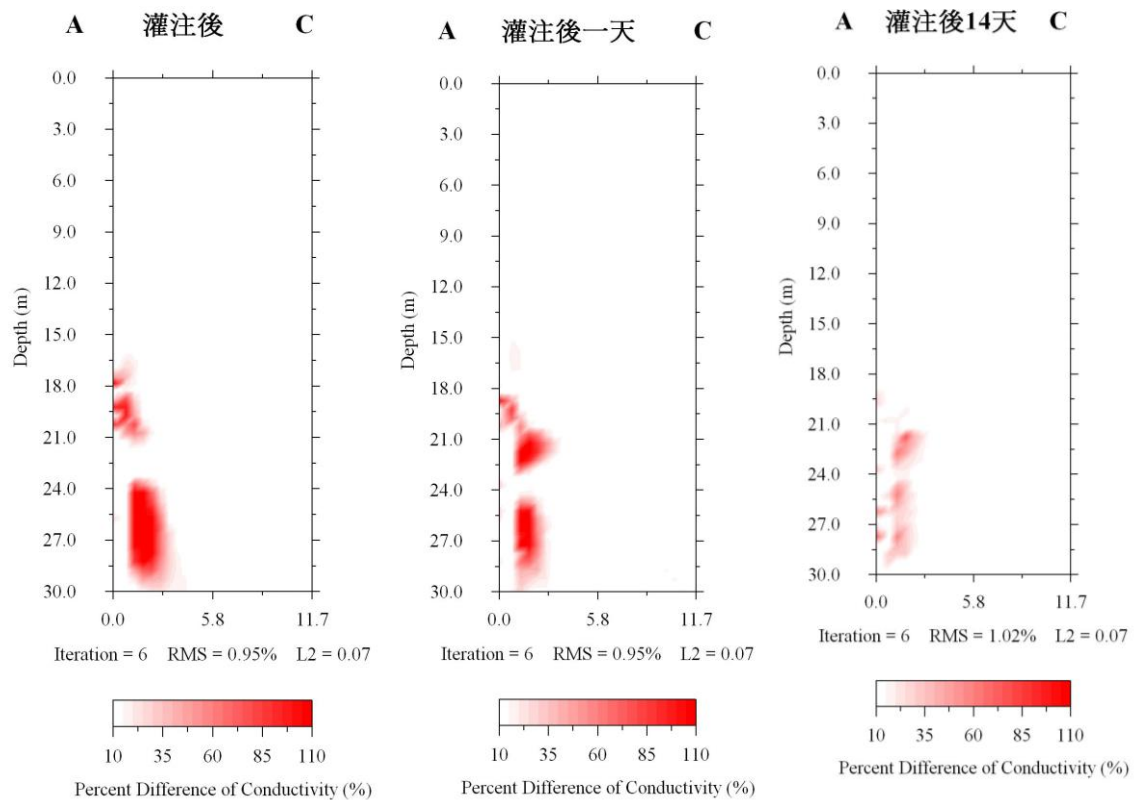


圖 4.3-12 注藥後 AC 剖面 TL-CHERT 監測成果

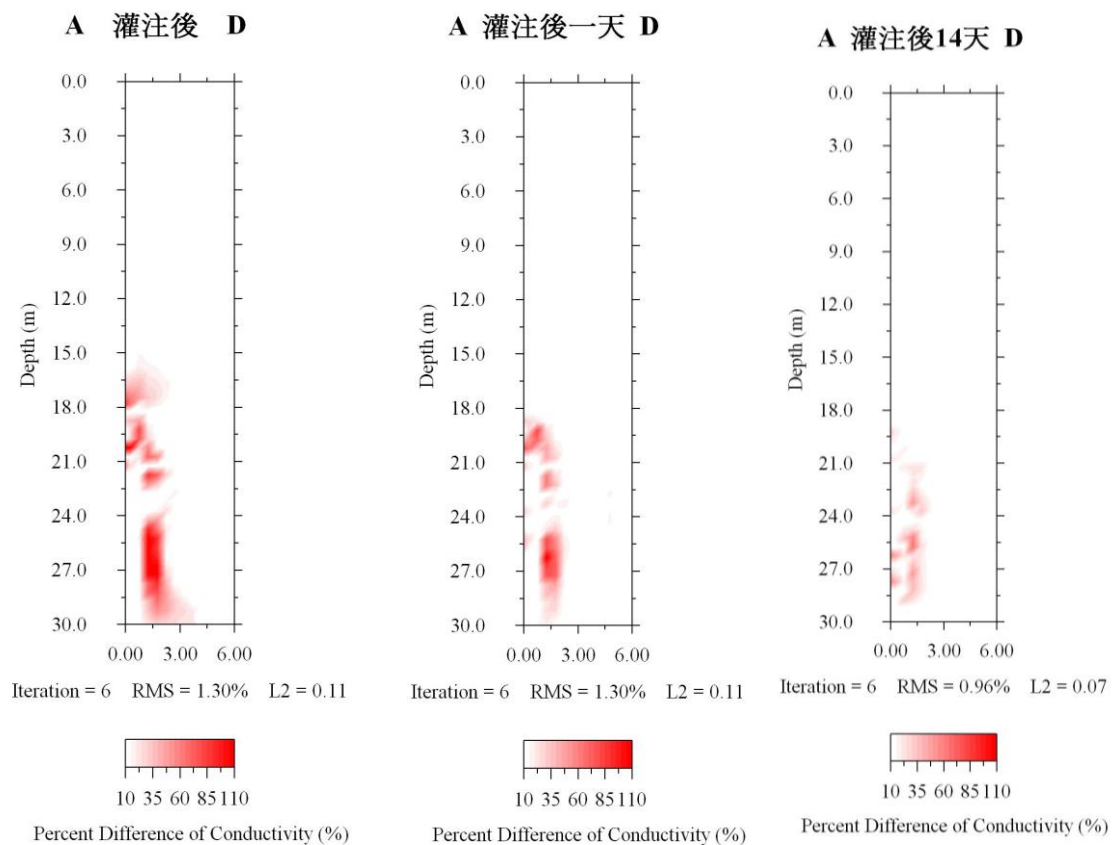


圖 4.3-13 注藥後 AD 剖面 TL-CHERT 監測成果

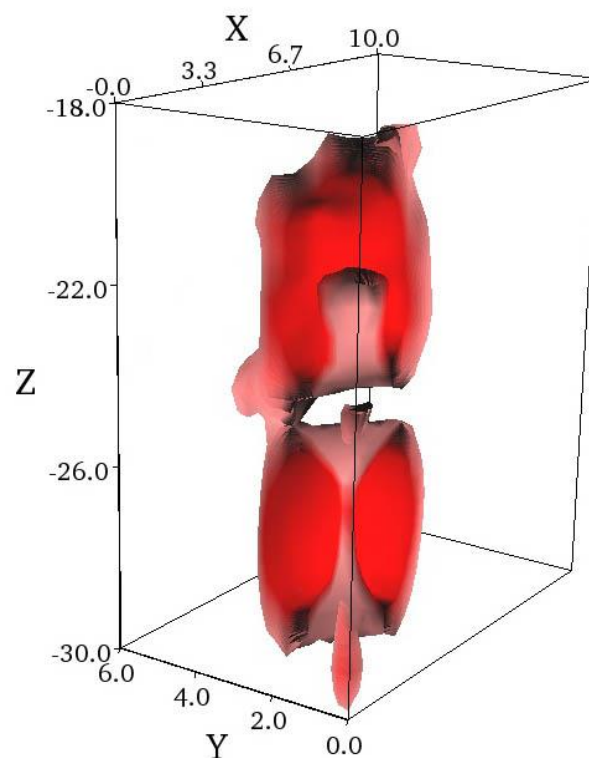


圖 4.3-14 注藥區 TL-CHERT 3D 監測成果

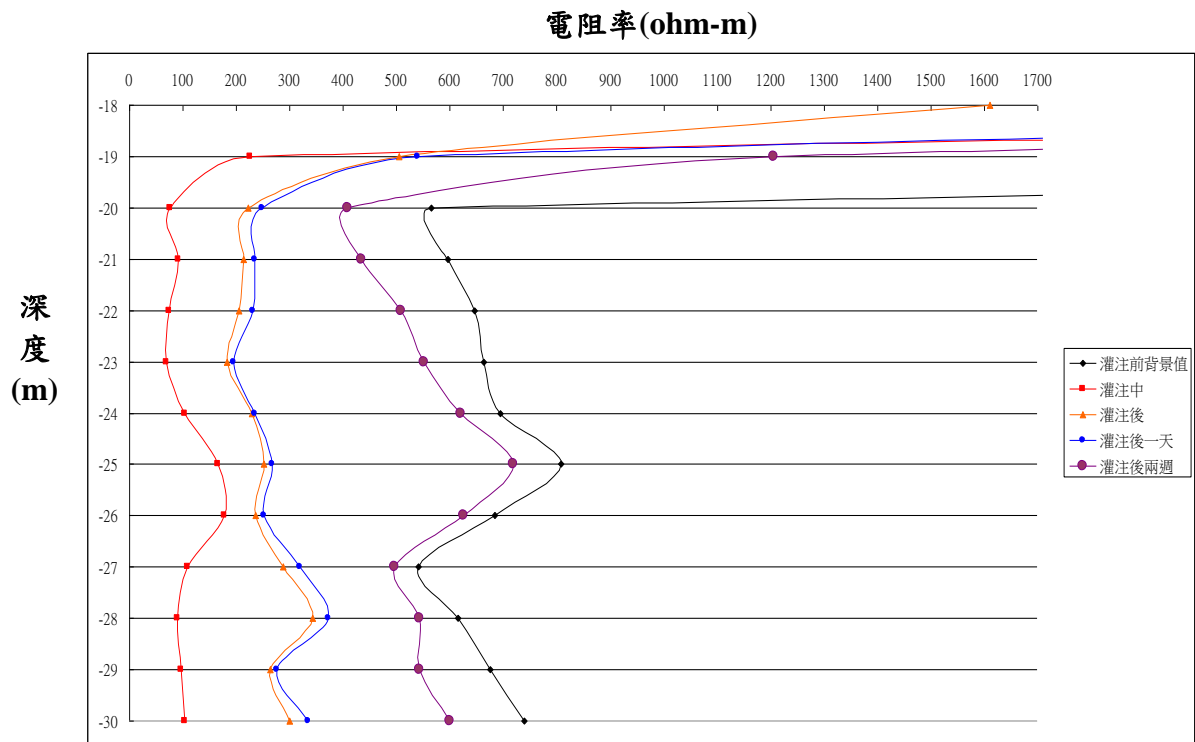


圖 4.3-15 灌注井 A(I1)灌注前後各深度比較電阻成果圖

灌注後兩週的成果顯示，電阻率下降的範圍(藥劑影響)與灌注後大致相同，影響半徑至少超過 1.5~2 m，但導電率時序分析與灌注後相較明顯降低，研判是藥劑已移流或擴散，影響半徑外仍可能有藥劑存在，但可能電性改變不大，無法從 TL-CHERT 分析中呈現。A 井的單井比較電阻也顯示各深度電阻率已上升，已接近背景值，推測灌注井周圍仍有部分藥劑存在。



4.3-6 灌注藥劑分佈之 NGST 追蹤試驗結果

4.3-6.1. NGST 追蹤探測規劃與執行方法

藥劑灌注前先進行電極設置井規劃評估的工作。選定位於場址西側的 L00065 做為脈波電極 NGST1-1 的設置井；場址東南邊的 B00234 井做為脈波電極 NGST1-2 的設置井，相關位置如圖 4.7-2 所示。其中 L00065 井的地下水位約在井口下 19.3m；井 B00234 的地下水位則在井口下約 21.3m 的深度，因此脈波電極 NGST1-1 設置在井口下 21.0 公尺的位置，脈波電極 NGST1-2 則設置在井口下 23.0m 的深度。

本次試驗採用重力式灌注工法，在 IW2 以濃度約 20% 的多硫化鈣水溶液 600 公升進行灌注。NGST 追蹤探測配合灌注試驗，規劃了 12m×12m 的探測區域，並以 1.0 公尺作為測點間距，探測區域內共計有 169 個探測點。在重力式灌注工法實施前先執行背景探測，作為灌注前 NGST 背景探測資料。在藥劑灌注後的 45 小時、163 小時及 355 小時各執行一次 NGST 探測，執行時程如圖 4.7-3 所示。



圖 4.3-16 試驗場址灌注井及觀測井配置圖



圖 4.3-17 大里光正路試驗場址 NGST 探測配置圖

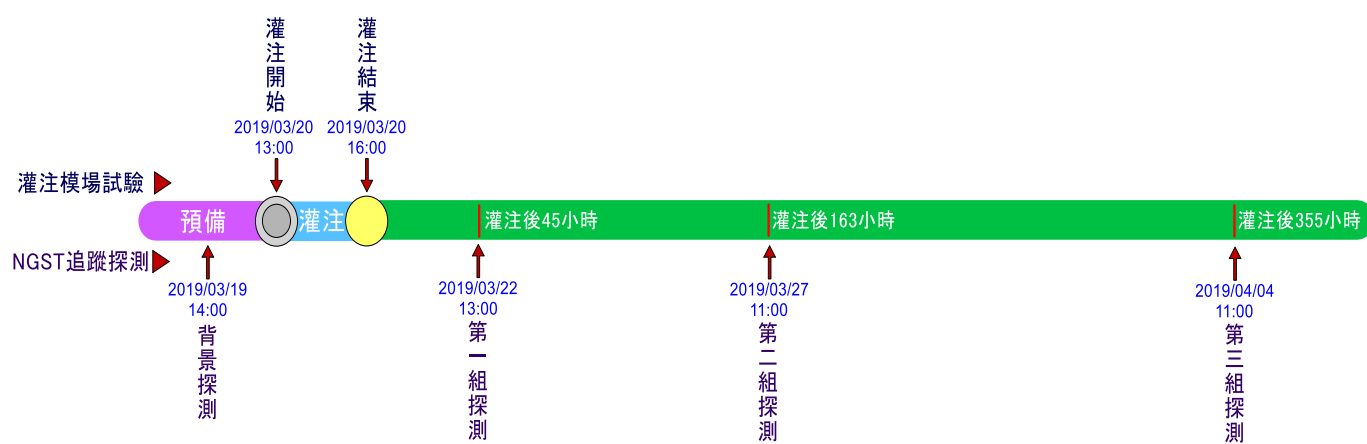


圖 4.3-18 場址注藥試驗與 NGST 追蹤探測之時程



4.3-6.2 NGST 追蹤探測結果

一、藥劑灌注前背景探測結果

圖 4.3-19 為 2019 年 3 月 19 日執行藥劑灌注前背景探測結果 SAI 指標分布圖。SAI 指標代表該探測點位置地下水中的脈波電流強弱，最大值為 10，電流弱則指標大。由圖 4.3-19 的結果顯示在本區域中 SAI 等值線的分佈相當均勻，在座標(0, 0)附近的指標值較高，而往座標(12,12)方向指標值逐漸降低，整體呈現均勻的層狀分布型態，此結果乃因為座標(12, 12)較靠近脈波電極 NGST1-1 及 NGST1-2 之連線所致。

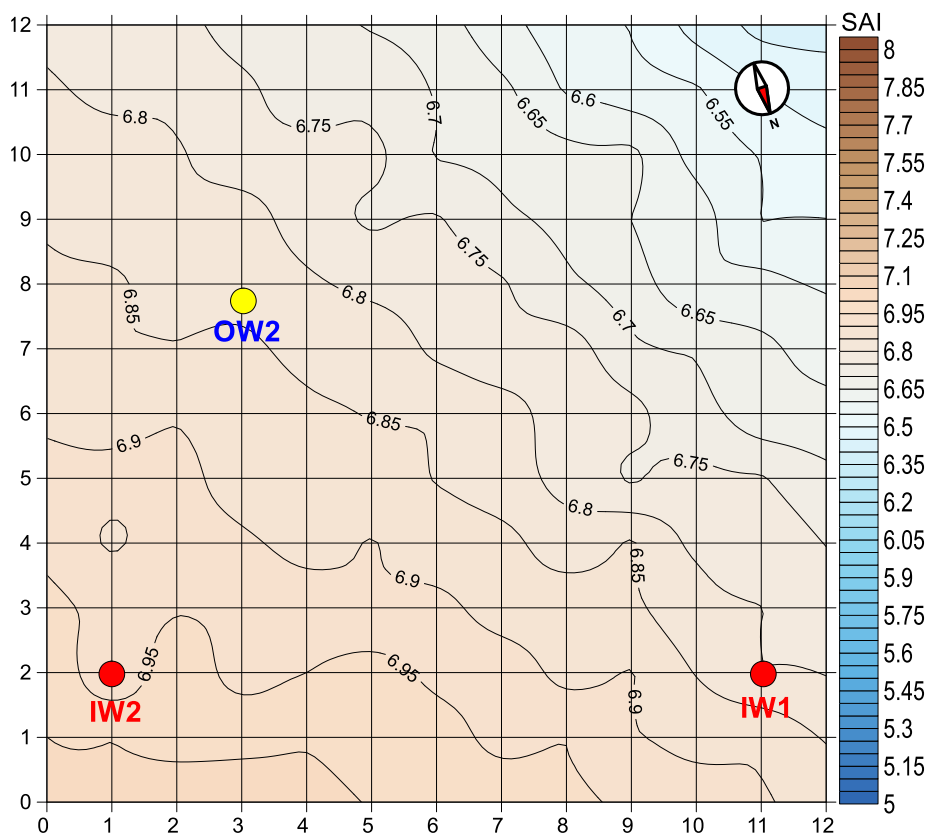


圖 4.3-19 藥劑灌注前 NGST 背景探測指標分佈結果

一、藥劑灌注後追蹤探測結果

1. 第一次 NGST 追蹤探測

圖 4.3-20 為多硫化鈣藥劑灌注後 45 小時由 NGST 探測所呈現的指標分布情形，圖中藍色的區域是探測指標值較小的區域，對應電流較強，代表可能是藥劑



濃度分布較高區域。圖中顯示在灌注後藥劑有往 IW2 灌注井東北方向擴散情形，然因本次探測聚焦在注藥井下游西南方向的區域，對於灌注井上游區域僅做部分延伸，因此本次探測對於灌注井 IW2 東北方向的藥劑分布情形無法掌握。

藥劑除了在灌注井周圍的分布外，另外還有一優勢路徑往 OW2 流動，此結果表示本次灌注的藥劑有部分往地下水流動方向移動的情形。

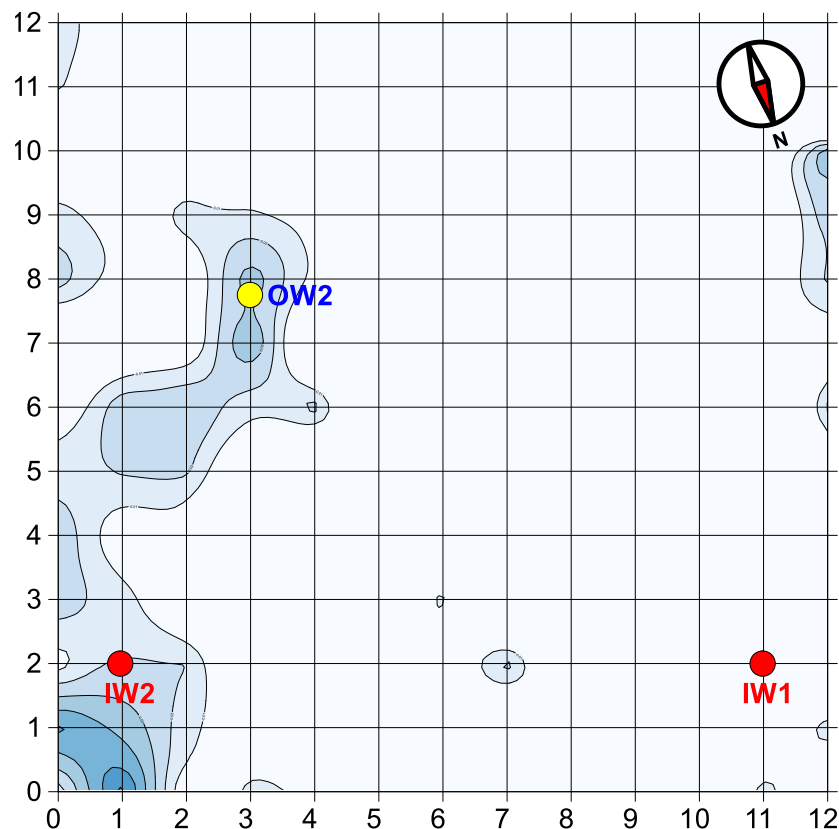


圖 4.3-20 藥劑灌注 45 小時後 NGST 探測指標值分佈情形

2. 第二次 NGST 追蹤探測

在灌注後的 163 小時，執行第二次追蹤探測結果如圖 4.3-21 所示，藥劑主要分布在二個區域，一個在 IW2 灌注井四周，另一個在觀測井 OW2 附近。在 IW2 灌注井附近的藥劑，在 45 小時後原本在座標(1, 0)附近，在圖 4.3-21 則是在座標(0, 2)和(0, 3)附近，此結果顯示藥劑有稍往南移動的情形。而在觀測井 OW2 附近的藥劑分布，163 小時後轉移到座標(3, 7)到(3, 9)之間，相較圖 4.3-20 原本主要分布在座標(3, 7)到(3, 8)之間，此結果顯示經過 118 小時之後，原本在 OW2 觀測井附近的藥劑由(3, 8)往南移動到(3, 9)的位置。

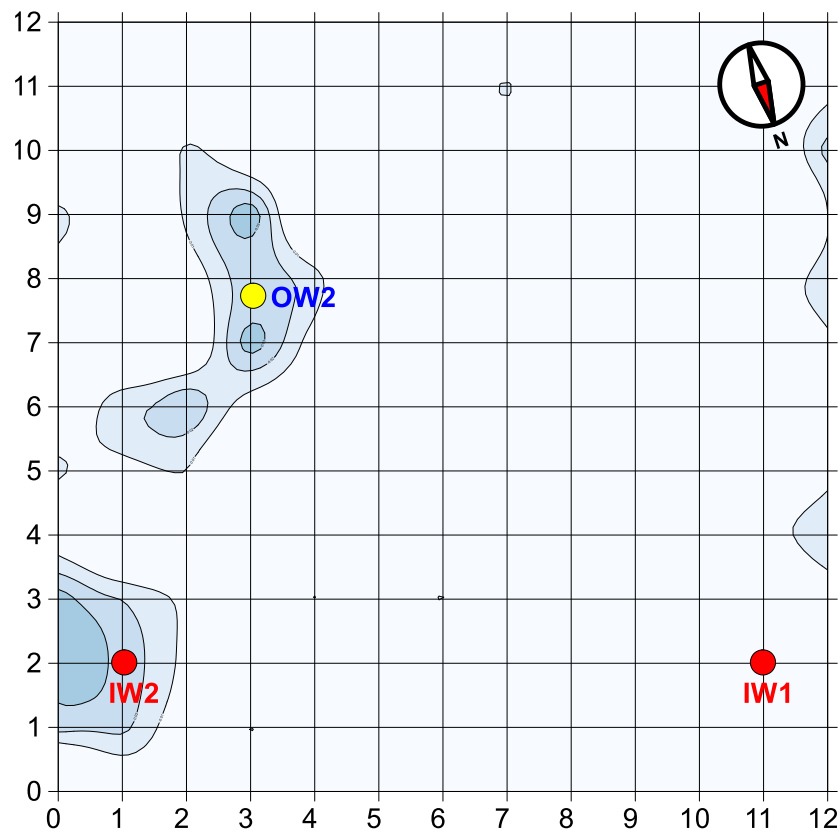


圖 4.3-21 藥劑灌注 163 小時後 NGST 探測指標值分佈情形

3. 第三次 NGST 追蹤探測

在灌注後 355 小時，執行第三次 NGST 追蹤探測，探測結果如圖 4.3-22 所示，圖 4.3-21 經過 192 小時後，圖 4.3-22 與圖 4.3-21 有明顯的差異。圖 4.3-21 顯示藥劑分布主要有四區域，第一是在 IW2 灌注井四周，第二是在灌注井 IW2 南邊座標 (2, 6) 附近，第三是在觀測井 OW2 附近，第四則是在座標 (5, 10) 附近。在 IW2 灌注井附近，圖 4.3-21 藥劑分布原本在座標 (0, 2) 附近，在圖 4.3-22 則轉移到座標 (2, 3) 附近，指標值變化結果顯示藥劑從原本 IW2 東北側區域往西南方向移動。在座標 (2, 6) 附近的藥劑可能是由本次探測區域外流動過來。在觀測井 OW2 附近，藥劑有集中蓄積情形。在座標 (5, 10) 出現新的區塊，可能來自於圖 4.3-21 中 OW2 附近團塊的轉移。將圖 4.3-20 到圖 4.2-22 的指標分布情形重疊，可呈現藥劑分佈的移動變化，如圖 4.3-23 所示。

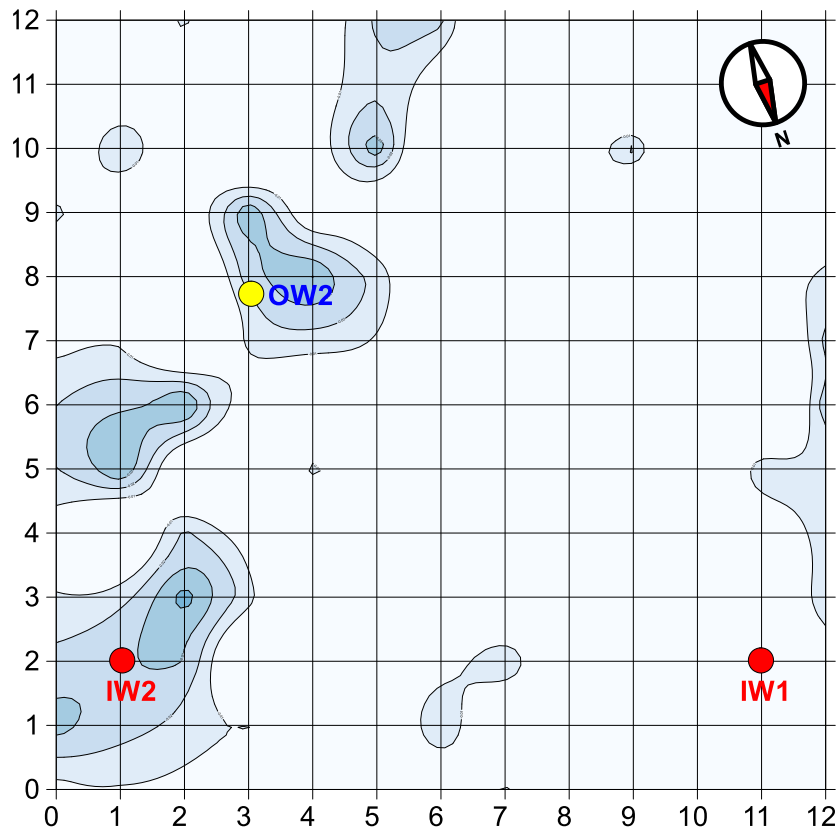


圖 4.3-22 藥劑灌注 355 小時後之 NGST 探測指標變化分佈結果

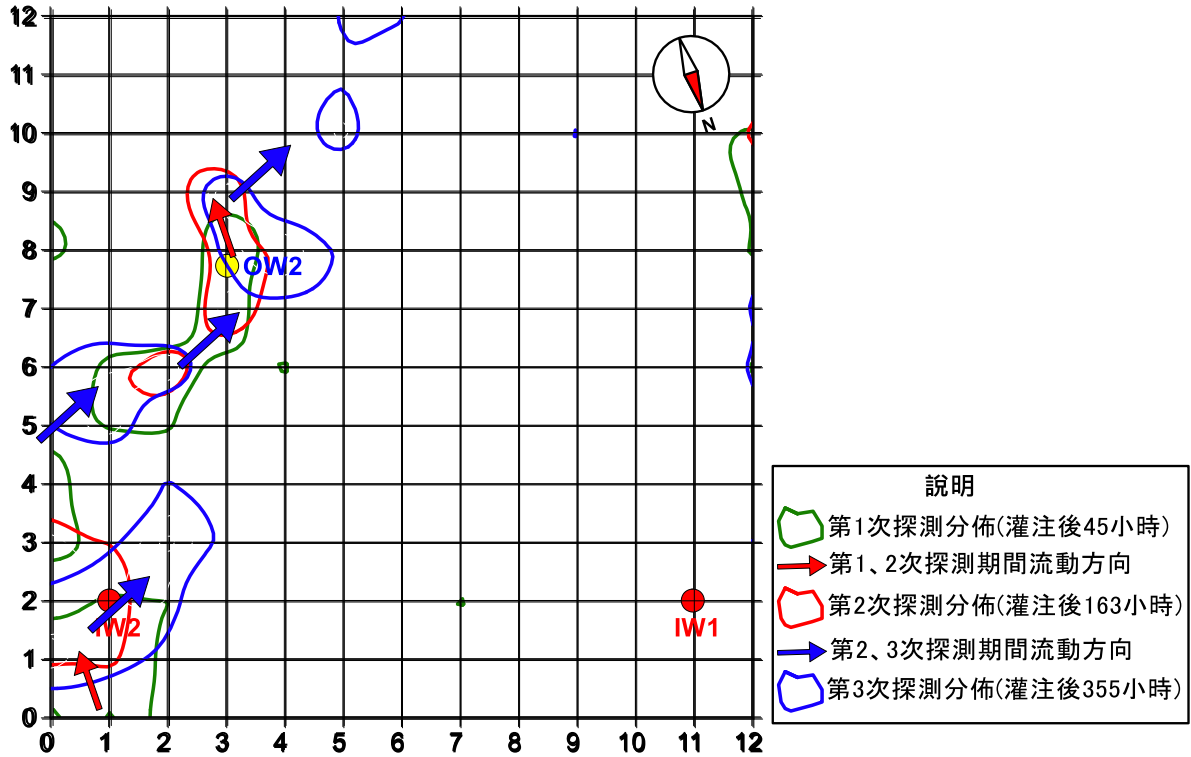


圖 4.3-23 三次 NGST 探測指標分佈變化圖



第一次探測指標區域以綠色線條呈現，經過 118 小時後的第二次探測結果則以紅色線條呈現，期間移動方向以紅色箭頭來表示，從圖形的變化來看，第一次探測和第二次探測期間的淨位移方向大致是向南方，兩個團塊呈現一致的移動方向。第三次探測指標區域則以藍色線條來呈現，在第二次探測和第三次探測期間的變化方向以藍色箭頭來表示，由藍色箭頭方向顯示淨位移方向則呈西偏南方向，四個箭頭方向也都相當一致。只是兩段期間藥劑分佈的變動方向並不同，研判可能受場址附近抽水行為所影響。

4.3-7 小結

本場址地下水中鉻濃度經幾次監測結果顯示，鉻雖有濃度但並未有顯著超標情形，注藥前 I1、I2、D1、D2 四口井六價鉻濃度分別為 0.088、0.116、0.025 及 0.034 mg/L。多硫化鈣灌注選定 I1 井位，灌注量約 200 公升。注藥後 7 天，四口井六價鉻濃度顯著降低；注藥 6 個月後四口井六價鉻濃度分別為 0.004、0.001、0.006 及 0.011 mg/L，濃度皆相當低，沒有出現回升情形。I1、I2、D1、D2 四口井濃度分別降低 95%、99%、76% 及 68%。經跨孔式地電阻量測結果推測，多硫化鈣在本場址灌注後，主要影響範圍大約在 2 公尺左右；經過 2 個星期，地下水質幾乎都已回復到注藥前背景條件，除了藥劑添加量適當控制外，隨地下水流擴散，以及多硫化鈣會分解都是主要因素。跨孔式地電阻量測與 NGST 監測結果，以跨孔式地電阻之監測結果與實地採樣分析結果較吻合。



4.4 結論與建議

4.4-1 結論

研究結果顯示多硫化鈣製備時，硫磺與石灰比例以 2:1 及足夠。添加陽離子型界面活性劑之多硫化鈣，對於低濃度六價鉻溶液，去除效率明顯較添加陰離子、中性界面活性劑高。存在乳化油情況下，多硫化鈣對六價鉻的反應性沒有顯著的影響。

多硫化鈣對銅、鋅、鎘、鎳四種重金屬在特定施用率範圍內，對重金屬具有良好的去除成效，但施用率超出此特定範圍時，水溶液中重金屬濃度有再回升情形，推測過多硫化物形成 $MS(HS)^-$ 複合物所致。多硫化鈣對鉻、鉛兩種重金屬去除效果較穩定，沒有出現水溶液中重金屬濃度再回升情形。多硫化鈣對鉻水溶液之去除率在添加體積比 4000 分之一時，1 mg/L 六價鉻去除率達 100%；5 mg/L 六價鉻去除率達 99.7%；添加多硫化鈣體積比 100 分之一時，100 mg/L 六價鉻去除率達 100%。對於濃度 1 mg/L 鉛溶液，添加多硫化鈣於體積比 1000 分之一時，去除率達 99.6%；5 mg/L 鉛溶液添加多硫化鈣於體積比 2000 分之一時，去除率達 100%；100 mg/L 鉛溶液添加多硫化鈣於體積比 1200 分之一時，去除率達 100%。

六價鉻水溶液施用多硫化鈣會造成水質酸鹼值上升，但其它金屬如銅、鉛等，pH 會有下降情形。推測二者之反應機制不同。銅、鉛等主要形成金屬硫化物 (MS)，反應過程會釋放氫質子 (H^+)，所以水溶液之酸鹼度初始上升較緩慢，甚至有明顯降低情形。六價鉻與多硫化鈣反應後，主要形成氫氧化鉻及硫，特別是硫比例最高。反應過程會消耗氫質子，且多硫化鈣本身是鹼性，因此隨著多硫化鈣施用率增加水溶液酸鹼值持續上升。

管柱試驗結果顯示，施用多硫化鈣後，土壤水溶液中總鉻濃度可減少 97.9%；六價鉻可減少達 100%。經過 2 個月觀察，濃度未有回升情形。管柱未觀察出有阻塞情形。

氫氧化鉻 $Cr(OH)_3$ 之 K_{sp} 值為 6.3×10^{-31} ，在 pH 7 的情況下， Cr^{+3} 的溶解度為 6.3×10^{-10} M，相當於 3.3×10^{-5} mg/L；在 pH 6 的情況下， Cr^{+3} 的溶解度為 6.3×10^{-7} M，相當於 3.3×10^{-2} mg/L。 Cr^{+3} 的溶解度會隨 pH 的降低而增加，一般未受污染的地下水 pH 大都在 6 以上，氫氧化鉻的溶出濃度可符合管制標準。硫化鉛水溶解度相當



低， K_{sp} 值為 8×10^{-28} ，在常溫下依 K_{sp} 計算結果，硫化鉛中鉛的溶解度只有 2.8×10^{-14} M，相當於 5.8×10^{-9} mg/L，遠低於地下水管制標準 0.1 mg/L。

本場址地下水中鉻濃度經幾次監測結果顯示，鉻雖有濃度但並未有顯著超標情形，隨著第一次藥劑現地灌注後，鉻濃度有顯著降低。注藥 6 個月後四口井六價鉻濃度分別為 0.004、0.001、0.006 及 0.011 mg/L，沒有出現回升情形。I1、I2、D1、D2 四口井濃度分別降低 95%、99%、76% 及 68%。經跨孔式地電阻量測結果推測，多硫化鈣在本場址灌注後，主要影響範圍大約在 2 公尺左右；經過 1 個星期，地下水質幾乎都已回復到注藥前情形。跨孔式地電阻量測與 NGST 監測結果，以跨孔式地電阻之監測結果與實地採樣分析結果較吻合。

本研究結果已彙整成論文，標題為”Feasibility of Self-made Calcium Polysulfide for Remediation of Heavy Metal Contaminated Groundwater”，投稿於 2019 年 CESE 國際研討會(The 12th International Conference on the Challenges in Environmental Science and Engineering)，本研討會於 2019 年 11 月 3~7 日於高雄舉辦，本論文安排於 11/5 日進行口頭發表，接受函如下。



16 July 2019

Dear Authors,

Paper Ref: CESE2019-3-013
 Corresponding Author: Shu-Fen Cheng
 Co-Authors: Chin-Yuan Huang, Xiang-Min Hong, Wen-Chien Chang, Jih-Hsing Chang
 Title of the Abstract: Feasibility of Self-made Calcium Polysulfide for Remediation of Heavy Metal Contaminated Groundwater

It is our pleasure to inform you that the above abstract you submitted for CESE-2019 conference has been accepted for **oral presentation** based upon peer-review by the technical committee of the event. The abstract will be published in the conference proceedings. Could you kindly reply us by return email (cese.conference@gmail.com and li.shu846@gmail.com) confirming that one of the authors of the abstract will be presenting the paper at the conference as soon as possible please?

Your paper will be recommended for publication in a special issue of the *Environmental Science and Pollution Research* journal after peer review. The journal will call for papers for the CESE-2019 special issue in December and we will notify you as soon as the announcement for the call has been made by the journal. The special issue will carry only the papers that are presented at CESE-2019 by a registered participant.

Please kindly book your accommodation through CESE-2019 organisers at Grand Hi-Lai Hotel (conference venue) or by your own well in advance as there will be a lot of demand for the accommodation in Kaohsiung around November due to various social activities. Also, kindly register for the conference early (early bird deadline for registration is **31 August** 2019) to facilitate the smooth organization of the conference.

Please send us your short biography to cese.conference@gmail.com (150 words or less) also by the 15th of September.

Look forward to meeting you in Kaohsiung, Taiwan.

Kind regards,

Dr. Li Shu

On behalf of the CESE-2018 Organizers
li.shu846@gmail.com; cese.conference@gmail.com



4.4-2 建議

存在乳化油情況下，多硫化鈣對六價鉻的反應性沒有顯著的影響，但多硫化鈣對厭氧脫氯菌之活性是否會有影響，仍須進一步研究。

多硫化鈣對鉻、鉛兩種重金屬去除效果較穩定，沒有出現水溶液中重金屬濃度再回升情形，未來可用於土壤地下水鉛、鉻污染整治。多硫化鈣對銅、鋅、鎘、鎳四種重金屬在特定施用率範圍內，對重金屬具有良好的去除成效，但施用率超出此特定範圍時，水溶液中重金屬濃度有再回升情形。因此，對於地下水中銅、鋅、鎘、鎳四種重金屬污染整治的應用，多硫化鈣添加率建議應就現地特性先經過小型模廠試驗，決定施用率，以達到最佳處理成效。對於有多種重金屬存在時，多硫化鈣與重金屬之競爭反應本研究未進行這方面的研究，建議未來可以持續研究。

多硫化鈣處理重金屬主要靠形成沉澱物之穩定機制，地下水 pH 值為影響沉澱物穩定最重要的因子，當 pH 小於 5 時，氫氧化鉻之溶解度可能造成地下水鉻超過管制標準 0.5 mg/L 的情形，建議多硫化鈣應用於地下水整治前，應先掌握地下水質的特性，避免 pH 值過低。



五、研究進度及完成之工作項目(甘特圖)

本計畫於執行期限內已完成所有預定工作，未有進度落後情形。各項工作執行進度如表 5.1 所示。

表 5.1-1 研究進度及預期完成之工作項目甘特圖

108 年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
多硫化鈣藥劑製備技術的開發精進													
添加不同界面活性劑及劑量，對多硫化鈣反應立之影響													
試驗多硫化鈣調配乳油之可行性													
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													
多硫化鈣對低濃度鉻、鎳、銅、鋅、鉛、鎘六種重金屬處理成效													
釐清多硫化鈣對鉻、鎳、銅、鋅、鉛、鎘五種重金屬反應機制													
管柱試驗探討反應產物之穩定性													
投稿 SCI 國際期刊論文 1 篇													
現地模場試驗，建立多硫化鈣施用技術													
監測井採樣分析，建立地下水水位、水文參數及水質特性資料 pH、DO、ORP；總鉻及六價鉻濃度													
跨孔式地電阻、NGST 監測													
第一階段藥劑稀釋重力流灌注試驗及成效監測													
期中、末報告撰寫													
預定查核點						※				※			
						期中報告					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	期中	1. 建立多硫化鈣藥劑製備技術。 2. 確認多硫化鈣穩定技術適用之重金屬種類與最佳適用條件與劑量。 3. 完成第一階段藥劑灌注試驗與影響成效評估。 4. 完成期中報告
	期末	1. 完成多硫化鈣與各種重金屬反應產物在地下水環境穩定性評估。 2. 評估多硫化鈣與乳化油共同施用之影響。 3. 評估添加不同界面活性劑之影響 4. 建立多硫化鈣還原穩定法現地施用技術 5. 投稿 SCI 期刊論文一篇 6. 完成期末報告
說明：實心黑線表示工作內容已完成 ■■■■■		



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 sulfurated 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 sulfurated 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 O₂. *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 Eng*, 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.