




行政院環境保護署

109 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

空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染 土壤及底泥

期末報告(第一年定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立高雄師範大學／生物科技系(所)
專案主持人：陳士賢 教授
專案執行期間：2020 年 01 月 30 日起至
2020 年 12 月 04 日止

中 華 民 國 110 年 1 月





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	109 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人： 陳士賢 NO：D3	
計畫名稱	空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 模場試驗場址之土壤粒徑分析顯示，砂粒大小(0.05 至 2.0 mm)約 70%，粉粒(0.05 至 0.002 mm) 約 18%，黏粒(<0.002 mm) 約 7%(報告 38 頁)土壤質地等級屬「壤土(loam)」，此污染土壤質地特性非粉土或黏土，無法發揮此技術效益，作為必須選擇空蝕技術效益之土壤質地特性非最適當。建議增加以手摸技術得知土壤質地等級。 2. 空蝕技術移除潤滑油效益約 70~83%，空蝕結合臭氧處理效益約 31~93%，請補充說明效益變異大(處理效益僅 31~45%)的原因與討論，以作為將來技術應用之參考。如排除不確定性原因，可信賴的移除率為何？		委員一 1. 本模場試驗之污染場址為廢棄之潤滑油製造工廠，面積遼闊，土壤異質性較大，依本計畫試驗土壤所測得之粒徑分析結果，其砂土含量約為 89%，由於整治場址土壤開挖量體非常大，由於每日操作之土方量非常大，每小時平均清洗 3 公噸污染土壤，污染土壤量體甚大因此無法透過人工判釋方式得知土壤質地等級。污染土壤開挖後會先進行篩分，污染土壤首先經過 5 cm 乾式振動篩乾篩分過篩大於 5 cm 之土塊、礫石，其次將 5 cm 以下之土壤泥土(或礫石)破碎；再進入濕式破碎處理(解泥單元)，接續進入濕式滾筒篩篩分至粒徑<5 mm 以下，其後進入一般土壤清洗之搓洗清洗單元清洗後以振動篩分離 0.25 mm~5 mm 粒徑出料堆置，粒徑 0.25 mm 以下則進入空蝕清洗單元(Cavitation microjet shockwave system, CMS)清洗，最後分離洗淨後砂粒粒徑 0.074 mm~0.25 mm 出料堆置，將比較適合清洗之粒徑範圍之土方進行清洗及搓洗流程，粒徑小於 0.25 mm 部份方進入空蝕清洗流程。 2. 在土壤清洗系統試運轉階段，測試結果發現油品污染土壤總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbons, TPH)濃度範圍介於 1467~3600 mg/kg 之間，以本研究之空蝕技術清洗單元循環清洗粒徑為 0.074 mm~0.25 mm 土壤 4 次(10 分鐘)，相較於清洗 6 次(15 分鐘)之清洗成效，土壤中 TPH 去除率由 71%(殘餘濃度平均測值 733 mg/kg)提高至 84%(殘餘濃度平均測值 397 mg/kg)。經長期實場操作，空蝕技術移除潤滑油效益約 70~83%，空蝕結合臭氧處理僅在本模場試驗才開始使用，TPH 移除效益約	



<p>3. 建議比較慣用之整治方法與本案兩方法之整治操作時間、濃度、成本差異分析，以作為技術推廣之依據。在何條件可突顯此技術使用之誘因？</p> <p>4. 目前中文摘要 3 頁，結論與建議 3 頁，建議宜重點簡化。</p> <p>5. 報告之油類污染濃度以有效位數四位(如 1234 mg/kg)應可信賴，目前以 1537.61 mg/kg 表示。技術處理效益以有效位數兩位(如 78%)應可信賴，目前以 78.37% 表示。</p> <p>6. 第二年針對底泥污染之應用宜做進一步評估與改進。</p>	<p>31~93%，變異性較大，實場有時因設備細節調整或故障進而影響空蝕處理效益，近期經調整過後已較穩定。將持續觀察操作效能及進行操作參數之調整以確保可信賴的移除率。</p> <p>3. 感謝委員建議，常用之整治方法與本案方法之比較已補充於 4.5 節。</p> <p>4. 感謝委員建議，已修正縮短中文摘要篇幅。</p> <p>5. 感謝建議，已修正。</p> <p>6. 第二年空蝕清洗將優先針對臭氧處理之優化尋求極佳化操作條件參數，同時協調本整治場址由外運入不同油品之污染土壤執行空蝕清洗以評估效率之可行性，並針對污染底泥之空蝕清洗應用。</p>
<p>委員二</p> <p>1. 第一年的試驗似乎並無預期看到加入臭氧後在去除效果上有明顯的功效與穩定性。</p> <p>2. 試驗之目的在於對於客製對象清除不確定性，要確認的是：1.確認有效 2.最佳加藥(O₃)量與操作條件 3.穩定性。</p>	<p>委員二</p> <p>1. 目前空蝕清洗結合臭氧處理污染土壤之批次數數據量尚不足以確定臭氧之最佳條件，目前持續採樣蒐集數據，以找尋最佳操作條件。將持續觀察操作效能及進行操作參數之調整以確保可信賴的移除率。</p> <p>2. 感謝委員建議，空蝕清洗方式對特定粒徑範圍之油品污染土壤，能於不使用界面活性劑之情形下進行土壤清洗，對細顆粒污染土壤清洗成效，比起傳統在搓洗清洗單元中清洗粗顆粒污染土壤的清洗效果顯示較佳效果，具依定比例之污染物移除即可將以往用搓洗清洗單元難以處理之中、細、極細砂清洗至土壤污染管制標準之下。搭配整治列車(treatment train)的組合工法思維，結合生物整治或熱脫附等技術，或應用於其他類型污染物土壤清洗，建立清洗各樣污染物、土壤參數關係，持續研究探討並發展應用空蝕技術，應可為污染土壤清洗提供整治技術新方向。空蝕清洗結合臭氧處理污染土壤之效能及適切與否，將透過持續進行及調整參數來</p>



<p>3. 對象為細顆粒，在比表面積極大吸附機制可能是電荷、電化學等許多作用力，在諸多作用力下，可能這方面是主導力。</p> <p>4. 第二年如以底泥為對象可能顆粒更細，挑戰更大，宜在操作參數更進一步確認後而為之。</p> <p>5. 結合臭氧後空蝕清洗之效能未見顯著提升，且批次試驗成果之穩定性不足。</p> <p>6. 學理背景應加強探討，對於細顆粒吸附污染物(各種油品)，是單純物理性還是複雜的電化學現象，空蝕與加臭氧改變了哪些狀態？</p>	<p>採樣蒐集數據，以找尋最佳操作條件及評估臭氧處理應用性。</p> <p>3. 使用搓洗清洗技術就是從較粗的顆粒中去除黏附的污染物膜，以水與洗滌劑加入到搓洗清洗單元中的污染土壤中，油品污染土壤經過土壤清洗步驟，以水清洗的情形下，一些污染油品可能會溶於水中或上浮到水面，然後清洗砂、細砂和砂礫可以在洗滌單元中排出，使用粒徑分離方式分離洗滌土中的極細砂、粉土和黏土從較大顆粒的土壤中分離出來，部分洗滌水則再利用、部分去除污染的洗滌水需經過再處理，有時候污染會在洗滌水中被去除，這就是油品污染土壤減量的概念。最後殘餘污染物的處理方式，含有大部分污染物的粉土和黏土都吸附有污染物，或是溶於水中，因此，大多數情況下，粉土和黏土需要進一步使用其他方法一起使用完成清理，例如合併生物整治或熱脫附處理。因此，土壤清洗一般都常被認為是一種介質轉移技術或是說重新分配於清洗水中，也就是污染物從土壤轉移至水中或是較細顆粒的粉、黏土上。</p> <p>4. 第二年空蝕清洗將優先針對臭氧處理之優化尋求極佳化操作條件參數，及評估臭氧處理適切性，同時協調由外運入不同油品之污染土壤，執行空蝕清洗評估效率之可行性，並針對污染底泥之空蝕清洗應用。</p> <p>5. 目前空蝕清洗結合臭氧處理污染土壤之批次採集數據量尚不足以判定臭氧之最佳操作條件及是否適切，目前已持續採樣蒐集數據，以找尋最佳操作條件；穩定性部分經陸續調整後，近期之清洗效率已較穩定。</p> <p>6. 空蝕即是指液體中的壓力變化導致空蝕或氣泡的形成和塌陷的結果。當空蝕氣泡破裂時，它們迫使能量液體進入非常小的體積，從而氣化產生高溫點和發射衝擊波，雖然微氣泡的塌陷是相對低能量的事件，但連續不斷的空蝕效應可提供高密度局部化的微氣泡塌陷。於是可利用此大量微觀衝擊波現象，就如同有無數支的小尖錐以極高的頻率持續的點壓力或是震波，打擊於管內水流中的土壤油品污染團塊上。依據前人研究，若以此空蝕氣泡微觀物理衝擊效應，設計一應用空蝕技術清洗單元能連續取得空蝕氣泡破裂的</p>
---	--



<p>7. 第二年欲以污泥替代細顆粒，作為清洗對象，在第一年結果並未能凸顯適用性，是否有當可再加斟酌。</p>	<p>瞬間高爆力、高壓力、高溫，可作為破碎污染土壤之細小土壤團塊，清洗吸附於其上之殘留油品，或是清洗吸附於細砂，極細砂甚至於坩土、黏土之附著油品。在清洗同時利用渦流混合法或壓力溶解法吸入之臭氧形成微米氣泡或奈米氣泡，因為微、奈米氣泡的顆粒小、比表面積大，在污水處理的應用上，微米氣泡或奈米氣泡可應用於溶解空氣浮除法中，這些微小的氣泡可與水中的顆粒發生陷入(entrapment)、成長、碰撞與黏著(adhesion)反應，再因為密度變小達到去除顆粒的效果。</p> <p>7. 第二年空蝕清洗將優先針對臭氧處理之優化尋求極佳化操作條件參數，同時協調本整治場址由外運入不同油品之污染土壤執行空蝕清洗以評估效率之可行性，並針對污染底泥之空蝕清洗效能及限制性探討。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 本計畫以「空蝕清洗結合臭氧之新技術整治污染土壤及底泥」為目標，進行為期 2 年的研究發展，本計畫已完成第 1 年之工作項目，並於油污染場址進行油污染土壤空氣空蝕清洗及油污染土壤臭氧空蝕清洗處理測試，其研究(實驗)項目、進度與成果報告等符合原訂計畫規劃目標與期程、並如期提出第 1 年度期末報告。</p> <p>2. 本計畫經油污染場址進行油污染土壤空氣空蝕清洗及油污染土壤臭氧空蝕清洗處理測試實驗分析、檢測後獲得下列成果：</p> <p>(1) 本研究實測：以總石油碳氫化合物濃度範圍介於 1500~12000 mg/kg 之間油品污染土壤進行 10 分鐘空蝕清洗後，總石油碳氫化合物(TPH_d)移除效率約 70.07~83.82%，而清洗用水經空蝕清洗污染土壤後，其化學需氧量(COD)增加 3.6~16.2 倍、總有機碳(TOC)增加 6.3~8.3 倍，顯示空氣空蝕清洗運用於移除油品污染土壤中 TPH 之效用。</p> <p>(2) 油品污染土壤進行 15 分鐘空蝕清洗後，臭氧空蝕清洗移除 TPH_d 之效率約 19.15~88.96%，而空氣空蝕清洗同樣清洗 15 分鐘之移除效率為 31.11~83.15%，兩者效率無明顯差異。</p>	<p>1. 敬悉。</p> <p>2. (1) 敬悉。</p> <p>(2) 第二年空蝕清洗將優先針對臭氧處理之優化尋求極佳化操作條件參數，及評估臭氧處理適切性。</p>



<p>(3) 在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，清洗水中 COD 呈現顯著增加的狀態，添加臭氧並未與水中 COD 作用，無法減少水中 COD 濃度。</p>	<p>(3) 臭氧為一強氧化劑，溶於水中後會維持臭氧分子型態，或經過一連串反應機制，形成氧化能力更高的氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)。因此，不論是臭氧或氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)，均能以其強大的氧化力對水中有機物加以破壞。就廢水之實際應用而言，雖然氫氧自由基在氧化力及生成產物方面，較臭氧具有優勢，但其存在於水溶液中的時間卻僅數分鐘，而且其非選擇性的特徵尚會產生許多額外的氧化反應，故需消耗較多的臭氧，以產生充足的氫氧自由基($\text{OH}\cdot$)與目標化合物反應。然而，僅有少數的廢水需以氫氧自由基來破壞難分解化合物。因此，對大部分的廢水而言，臭氧分子的選擇性氧化即可達到一定的處理效果。臭氧添加量與清洗時間延長可能是下一階段探討方向以確認添加臭氧與水中 COD 作用，減少水中 COD 濃度。</p>
<p>3. 針對本計畫目前之研究成效與第 1 年度期末報告及後續計畫建議補充下列事項：</p> <p>(1) 一般土壤清洗的搓洗清洗 (attrition scrubbing) 技術(利用水和添加界面活性劑(surfactant)進行清洗者)之處理效率與廢水水質與本研究空蝕清洗之比較分析。</p> <p>(2) 本研究在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，清洗水中 COD 呈現顯著增加的狀態，且添加臭氧並未與水中 COD 作用，無法減少水中 COD 濃度是否將導致後續廢水處理之問題？</p> <p>(3) 本研究現場實測時空蝕清洗設備似乎存有穩定性問題，後續第 2 年的研究工作，建議針對系統穩定性提升及重點操作參數控制多加探討。</p>	<p>3.</p> <p>(1) 感謝委員建議，已補充內容於 4.5 節。</p> <p>(2) 試驗之清洗用水後端會進行處理後再循環利用，並不會額外衍生廢水處理問題。</p> <p>(3) 感謝委員建議，第二年空蝕清洗將優先針對臭氧處理之優化尋求極佳化操作條件參數。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 本研究第一年的實驗結果未能證明臭氧添加對空蝕清洗的移除效率並未有效的增加，是否在各項操作條件上有精進的空間？建議下年度對此再加探討，以確定臭氧添加是否對此空蝕清洗整治污染土壤有否幫助。</p>	<p>1. 空蝕清洗結合臭氧處理污染土壤之批次數據量尚不足以確定臭氧之最佳條件，目前持續採樣蒐集數據，以找尋最佳操作條件。將持續觀察操作效能及進行操作參數之調整以確保可信賴的移除率及評估臭氧處理適切性。</p>



委員五

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 計畫內容與符合預定完成內容。 2. 建議以動力圖方式同時呈現清洗水之 TOC、COD、TPH_d 濃度變化與時間關係，並分析初始 O₃ 濃度，作為未來操作參數之參考。 3. 空氣與臭氧之空蝕清洗成效的差異有限，如何提升穩定成效，仍需有更多實驗數據分析以確認其可應用性。 4. 第二年規劃以底泥為實驗介質，然底泥與土壤特性之差異，應有分析應對之確切內容。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 敬悉。 2. 每批次土壤空蝕清洗單元操作時間約 15 至 20 分鐘，因此無法即時監測 TOC、COD、TPH_d 濃度變化，僅能針對清洗前後水質參數進行監測及比對。 3. 由於空蝕清洗結合臭氧處理污染土壤之批次數據量尚不足以確定臭氧之操作最佳條件，目前仍持續採樣蒐集數據，以找尋最佳操作條件。將持續觀察操作效能及進行操作參數之調整以確保可信賴的移除率及評估臭氧處理適切性。 4. 第二年工作將優先針對空蝕清洗結合臭氧處理之優化尋求極佳化操作條件參數，同時協調本整治場址由外運入不同油品之污染土壤執行空蝕清洗以評估效率之可行性，並針對污染底泥之空蝕清洗應用。 |
|---|---|

專案主持人：



(簽名及蓋章)



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	109 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人： 陳士賢 NO：B8	
計畫名稱	空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <p>1. 本計畫以臺灣南部某一大型石化污染場址進行研究，該場址目前正進行整治工作，CMS 清洗單元之機具已由艾奕康公司及裕山公司於 2016 年建置完成，既然工法與使用機具都相同，本計畫的定位與目的應說明清楚。</p> <p>2. 本計畫的測試結果應與原先進行整治中之結果作分析比對。</p>		<p>1. CMS 清洗單元之機具由艾奕康公司及裕山公司於 2016 年建置完成，本模場計畫與已進行三年之現場方法最大不同在於，改進污染土壤以水清洗工法搓洗清洗單元，加入空蝕現象所產生之大量微泡噴射衝擊波破碎清洗土壤顆粒(團塊)中所含污染油品，並以空蝕結合臭氧高級氧化技術，針對土壤中較細顆粒的部分清洗，補足傳統搓洗清洗單元清洗力去清洗細小顆粒成效不足的部分，並藉由空蝕結合加入臭氧所產生更細臭氧之微泡，利用微泡進行污染土壤清洗，協助解決現地氧化反應對於土壤細顆粒難以處理之傳輸問題，並且於離地污染處理操作中避免使用界面活性劑，以物理化學現象處理油品污染土壤，一併進行水中有機物之降解，降低污水量及後續處理困境。第二年將擴大應用層面於污染底泥之處理。</p> <p>2. 感謝委員指正，艾奕康公司及裕山公司原先進行整治中之結果，已補充於報告中，並與本計畫產出比對以評析效能。</p>	
<p>委員二</p> <p>1. 本計畫期中報告內容、已完成之研究工作項目符合原計之預定進度。</p> <p>2. 本計畫期中報告內容所提出之討論與建議已涵蓋研究中心議題與範疇，有助於下半年研發工作之推展。</p> <p>3. 本計畫期中報告已說明本研究目前所遭遇之困難(模場設備故障維修)，並已提出改善方案。</p> <p>4. 本研究以「空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥」為主要目標，其初步研究成果顯示：加入空氣進行空蝕清洗 10 分鐘後，潤滑油污染土壤之總石油碳氫化合物(TPH_d)濃度約落在 1358.48~2423.94</p>		<p>1. 敬悉。</p> <p>2. 敬悉。</p> <p>3. 感謝指正。</p> <p>4. 敬悉。</p>	



<p>mg/kg 之間，移除效率約 70.07~83.82%，而清洗用水經空蝕清洗污染土壤後，其化學需氧量(COD)增加 3.6~16.2 倍、總有機碳(TOC)增加 6.3~8.3 倍，證實空氣空蝕清洗運用於移除油品污染土壤中 TPH_d之效用。</p> <p>5. 本研究將更進一步以臭氧進行空蝕清洗，進一步比較兩者之處理效能，可望為油污染土壤清洗技術提供另一提升效率之選項。</p>	<p>5. 敬悉。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 模場實驗項目，實驗操作參數應具體說明。</p> <p>2. 截至期中報告尚未進入以臭氧作為空蝕清洗，且其中完成的數據是否足以作為下一步操作參數設計的依據，仍待進一步說明。</p> <p>3. 應有明確內容規劃之後續工作進度。</p>	<p>1. 感謝委員指正，實驗操作參數已詳列於報告 4.1 節中。</p> <p>2. 本計畫依進度已進入臭氧結合空蝕清洗試驗階段，正持續蒐集數據中，結果將於期末報告呈現。</p> <p>3. 後續工作進度詳列於表 3-1 進度表中，目前正在進行臭氧空蝕清洗試驗，待累積足量數據方可界定最佳操作條件，而原先希望能將此技術運用於清洗不同油品污染土壤，目前正在規劃如何符合法規規範，將污染土壤運進整治場址。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 土壤清洗技術屬傳統技術，對粘粒子含量較高之「黏土或粉土」有其限制，有時需配合土壤粒徑篩分程序，減少土壤清洗體積以提高處理效率與降低成本。</p> <p>2. 本模場試驗場址之土壤粒徑分析顯示，砂粒大小(0.05 至 2.0 mm)約 45%，粉粒(0.002 至 0.05 mm)約 33%，粘粒(<0.002 mm)約 12% (報告 33 頁)土壤質地等級屬「壤土</p>	<p>1. 土壤篩分如 3.1.3 節詳細說明，包括：(1)預處理步驟，污染土壤包括大塊土壤、礫石、營建廢棄物經預處理流程過篩，將粒徑過大、不適合土壤礫石及土塊篩分，(2)乾式粗顆粒礫石篩分，將油品污染土壤將其礫石及油品污染土壤初步分離，5cm 以上土塊及礫石及廢棄物先行篩分，(3)在污染土壤進料後，粒徑 5 cm 以下油品污染土壤及粗顆粒礫石進行土塊破碎(解泥)至 0.5~1 cm 以下，(4)粗顆粒礫石土壤經過濕式滾筒篩分，將粗顆粒礫石粒徑>5 mm 以上砂石篩分及分離污染土水至搓洗清洗單元，(5)粒徑<5 mm 土壤進入搓洗清洗單元，搓洗清洗單元清洗後以振動篩分離粒徑> 0.25 mm 之砂粒後，振動篩分離的含水泥砂以及搓洗清洗單元以水力浮選，(6)將上浮細顆粒泥水(粒徑< 0.25 mm)，收集至空蝕清洗單元。</p> <p>2. 依本計畫試驗土壤所測得之粒徑分析結果，其砂土含量約為 89.19%，因本污染場址為廢棄化工廠，面積遼闊，土壤異質性較大，而供試土壤會先進行篩分、搓洗，粒徑小於 0.25 mm 部份方可進入空蝕清洗流程，目前</p>



<p>(loam)」，此污染土壤質地特性非粉土或黏土，作為必須選擇空蝕技術效益之條件理由不足，此結果與場址地質環境(報告 11 頁)似有明顯差異，請再查核評估其與土壤清洗之效益差異。</p> <p>3. 本案屬模場整治試驗，計畫目的在於應用空蝕技術於水洗技術中，提高處理效能及獲取空蝕技術操作最佳化參數及擴大應用面之可行性研究。</p> <p>4. 空蝕技術清洗單元主要要產生空蝕氣泡破裂的瞬間高爆力、高壓力、高溫作為破碎污染土壤之細小土壤團塊，且清洗吸附於其上之殘留石油碳氫化合物，建議期末報告討論此空蝕技術之效益與後續空蝕與臭氧同時處理之效益差異與成本差異分析。</p> <p>5. 建議期末報告增加評估與比較與擬使用之傳統技術之效益與成本差異，在何條件可突顯此技術使用誘因。</p> <p>6. 請提出此技術之重要影響土壤參數與操作影響因子，以為實場應用之參考。</p> <p>7. 本計畫編列兩年期經費，但第二年之研究規劃內容仍未詳細說明。</p>	<p>潤滑油污染土壤土方量甚大，經篩分後土方量尚足以供應水洗試驗。</p> <p>3. 敬悉。</p> <p>4. 感謝委員建議，空蝕技術之效益與空蝕與臭氧同時處理污染土壤之效益與成本差異分析，將於期末報告中完整探討。</p> <p>5. 感謝委員建議，將於期末報告中加入此部分探討。</p> <p>6. 空蝕技術之操作參數與空蝕與臭氧同時處理污染土壤之操作參數及限制因子，將於期末報告中加入此部分探討。</p> <p>7. 第二年污染底泥空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗效果研究規劃詳列於 3.1.2 節中。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 本計畫以南部某一大型石化污染場址進行研究。本階段以加入空氣進行空蝕清洗總石油碳氫化合物移除 70.07-83.82% 成效甚佳。</p>	<p>1. 感謝委員肯定。</p>
<p>委員六</p> <p>1. 清洗污染土壤所產生的廢水，後續如何處理？</p>	<p>1. 清洗後的廢水會再由廢水處理設備處理後回收重複使用以符合綠色整治之精神。</p>
<p style="text-align: center;">專案主持人：   (簽名及蓋章)</p>	



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	109 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：陳士賢	
計畫名稱	空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <p>1. 主持人與計畫執行團隊</p> <p>(1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。</p> <p>(2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。</p> <p>(3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。</p> <p>2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性</p> <p>(1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。</p> <p>(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。</p> <p>(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(原計畫書中說明：“...評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對石油碳氫化合物土壤整治效果，以降</p>		<p>1.</p> <p>(1) 感謝肯定。</p> <p>(2) 敬悉。</p> <p>(3) 感謝肯定。</p> <p>2.</p> <p>(1) 敬悉。</p> <p>(2) 本計畫第一年擬透過場址既有水洗設備，除過去用於潤滑油污染土壤清洗，將擴大應用範圍以歸納不同油品污染土壤(汽油、柴油、潤滑油)最佳適合水洗土壤粒徑範圍及彙整不同油品適合操作之 TPH 濃度範圍，並評估加入臭氧與未加臭氧時對不同油品污染土壤之處理效能。以評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對石油碳氫化合物之整治效果，歸納污染底泥最佳適合水洗粒徑範圍。第二年擬透過歸納污染底泥適合操作之污染濃度範圍。評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對有機污染物底泥整治效果。完備發展技術之適用性及限制性。</p> <p>(3) 本計畫並未規劃臭氧水現地灌注試驗，因此無臭氧傳輸至整治區域之問題，臭氧係規畫用於提升離場污染土壤清洗效能，並將利用臭氧微米氣泡處理土壤清洗水中所殘留有機物，以回收清洗用水，期望建立整治操作最佳條件。</p>	



<p>低整治成本。...第二年將瞭解污染底泥最佳適合水洗最佳粒徑範圍,及污染底泥...”傳 統 AOP 技術應用在土壤整治仍受限於傳 輸,本計畫是否能有此類限制?臭氧的殘效 期極短,在有效傳輸至整治區域前,臭氧的 半衰期對傳輸的限制建議評估)。</p> <p>(4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完 整。主持人對國內外本研究領域的發展現況 了解。</p> <p>(5) 本專案計畫的執行期限合理,計畫書中對執 行的預期成果也已說明。</p> <p>(6) 本專案計畫屬延續性計畫的第一年度。</p>	<p>(4) 感謝肯定。</p> <p>(5) 敬悉。</p> <p>(6) 敬悉。</p>
<p>委員二</p> <p>1. 計畫書已明列本計畫二年期間應執行項 目,並規劃合理期程,有利於相關研究 工作之推展。</p> <p>2. 本案研發團隊具備油污染場址調查及整 治專業背景,並擁有相關實務經驗,可 順利推動本研究完案。</p> <p>3. 前期構想書階段之審查意見,已於計畫 書中提出補充說明。</p> <p>4. 有關模場試驗所需之空蝕清洗與臭氧化 設備及處理程序已於計畫書中提出明 確,可行之規劃說明。</p>	<p>1. 敬悉。</p> <p>2. 感謝肯定。</p> <p>3. 敬悉。</p> <p>4. 敬悉。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 研究架構(兩年)明確,惟針對模場實驗 項目,操控參數未具體說明。</p> <p>2. 依處理流程系統,關鍵單元之操作參 數,成果展現研究方法欠缺逐項具體說 明。</p>	<p>1. 本計畫擬進行二年期模場計畫工作,規 劃第一年以各式油品污染土壤為對象, 進行石油碳氫化合物污染土壤以空蝕結 合臭氧高級氧化技術清洗系統之效能評 估,取得最佳操作參數後,第二年擬擴 大應用層面,研究有機物污染底泥應用 空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗系統之 清洗效果。模場實驗項目及操控參數詳 述於「研究方法及步驟」該節 14 至 18 頁。</p> <p>2. 本計畫主要工作項目包括(1)石油碳氫化 合物污染土壤以空蝕結合臭氧高級氧化 技術清洗效果研究,(2)污染底泥空蝕結 合臭氧高級氧化技術清洗效果研究,有 關處理流程系統,關鍵單元之操作參數 及成果展現研究方法,詳述於「研究方 法及步驟」該節 14 至 18 頁中。</p>



<p>3. 預期成果之檢核項目，指標未說明。</p> <p>4. 協同主持人皆實務界專家，專任助理承擔研究工作負荷/需求待釐清(人事費達144 萬/年)、模場設備租金甚高(128 萬/年)、分析費(40 萬)，整體經費配置合宜性待檢核。</p> <p>5. 執行成果產出變異因素甚多。</p>	<p>3. 第一年預期成果之檢核項目及指標包括以下各項：(1)建立空蝕現象產生基本操作參數條件，(2)歸納不同油品污染土壤最佳適合水洗土壤粒徑範圍，(3)探討不同風化程度油品污染土壤影響水洗效能，(4)評估加入臭氧與未加臭氧時針對不同油品汽油、柴油或潤滑油污染土壤之處理效能，(5)確認評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術對石油碳氫化合物整治效果。第二年預期成果之檢核項目包括(1)確認空蝕結合臭氧高級氧化技術操作參數最佳條件，(2)歸納污染底泥最佳適合水洗粒徑範圍，(3)歸納污染底泥適合操作之污染濃度範圍，(4)評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對有機污染物底泥整治效果，完備發展技術之適用性及限制性。</p> <p>4. 本計畫為大規模現場土壤水洗工作及實驗室分析工作，因此人力投入佔比較高，整體經費配置已依核定金額進行調整以求達到計畫目的及效益。</p> <p>5. 國內已有5處污染場址由不同顧問公司進行開挖處理搭配土壤水洗整治工法，針對石油碳氫化合物污染場址進行現地水洗污染土壤，以達到污染土壤濃縮及減量目的，均已操作數年，整合型操作並不須藉由本模場試驗進行評估，因應土壤之異質性及污染程度不同，本計畫執行成果產出在於提高處理效能及獲取空蝕技術操作最佳化參數及擴大應用面(處理土壤之質地及污染程度)之可行性研究，及評估空蝕清洗結合臭氧之新穎污染土壤處理技術處理效能及適用範圍，並進行處理成本計算及操作參數最佳化以完備所發展技術之適用性及限制性。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 模場之規模應說明，批次操作量與次數應規劃說明。</p>	<p>1. 本空蝕水洗裝置預計評估不同油品(汽油、柴油或潤滑油)污染土壤之處理效能，及歸納不同油品污染土壤最佳適合水洗土壤粒徑範圍，並將探討不同風化程度之油品污染土壤是否影響水洗效能，因此針對這些特定實驗變因(不同油</p>



	品、土壤粒徑、不同風化程度、添加臭氧與否)，擬定每批次污染土壤空蝕水洗操作量約300至500公斤，土壤與水比例約為1：8或1：9。
委員五 1. 已就委員意見回覆說明，無進一步意見。	1. 敬悉。
委員六 1. 缺少模場同意函，請於修正稿補充。 2. 人事費請以11個月編列。 3. 人事費-計畫主持人月支酬金建議編列以15,000元為限。 4. 期許多培育專業土水人才，建議將專任助理調整為2位兼任助理或臨時工協助執行計畫。 5. 消耗性器材及主要費用-細項編列有誤，請確認。 6. 建議酌減差旅費會議人次。 7. 雜項費用-報告書印刷建議編列以12,000元為限。	1. 感謝指正，同意函已補充於修正稿。 2. 感謝指正，已修正於修正稿。 3. 感謝建議，計畫主持人月支酬金已修正於修正稿。 4. 本計畫包括現場污染土壤水洗工作及實驗室分析工作工作量大將由專任助理帶領2位研究生一起進行計畫執行工作，以訓練及培育專業土壤及地下水人才。 5. 感謝指正，已修正於修正稿。 6. 感謝建議，已修正於修正稿。 7. 感謝建議，已修正於修正稿。



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	109 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人： 陳士賢 NO：D3	
計畫名稱	空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. CMS 清洗單元之機具設備是否已具備，且有操作經驗？ 2. 本計畫主要目標是最佳操作參數之建立，擴及不同油品污染及不同受污染土壤基質。		1. CMS 清洗單元之機具已由艾奕康公司及裕山公司於2016年建置完成，並持續應用於場址現場進行潤滑油污染土壤水洗處理。 2. 敬悉。	
委員二 1. 本研究係2年期模場型專案，TRL 由5至6。 2. 本研究處理方式係以空蝕方式來處理，可以減少水處理或界面活性劑之處理，比較環保。 3. 第一年希望對粒徑的大小作研究，第二年針對底泥。 4. 已經選好場址，研究方法明確，預期目標尚符合預期。 5. 建議宜就經濟效益作評估分析。		1. 敬悉。 2. 感謝建議。 3. 敬悉。 4. 敬悉。 5. 本模場試驗未來進行時，將針對處理石化污染土壤之成本進行估算，及第二年處理污染底泥進行處理成本估算。	
委員三 1. 此計畫為改進現有作業模組之試驗，重點在空蝕結合臭氧。 2. 此研究團隊實作經驗豐富，計畫可行性高，但不清楚是否極需要額外經費支持。		1. 敬悉。 2. 模場經費支出將由本計畫負責，若未來有額外工項將協調由協同合作公司協助。	
委員四 1. 本計畫擬以空蝕清洗及臭氧氧化等輔助技術整合至污染土壤水洗系統，具有提升整治成效之潛力。 2. 空蝕破碎將污染土壤顆粒進一步細化，是否可能影響粗細分離效率或增加污染去除困難，建議加以分析。		1. 敬悉。 2. 感謝建議，空蝕技術清洗單元能連續取得空蝕氣泡破裂的瞬間高爆力、高壓力、高溫作為破碎污染土壤之細小土壤團塊，且清洗吸附於其上之殘留石油碳氫化合物，有關空蝕	



<p>3. 建議考慮將空蝕+臭氧水現地灌注整治試驗納入本計畫之可能性。</p>	<p>作用是否造成土壤破碎及粒徑改變或單純只是自土壤上搓洗移除污染物未改變粒徑，將透過本計畫執行試驗觀察不同質地及不同污染程度土壤以深入了解。</p> <p>3. 本計畫並未規劃臭氧水現地灌注試驗，臭氧係規畫提升土壤清洗處理效能，並將利用臭氧微米氣泡處理土壤清洗水中所殘留有機物，以回收清洗用水，建立整治操作最佳條件。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 本計畫屬於模場型與部分研究導向，國內已有相關研究，但整合型的操作仍待試驗評估。</p> <p>2. 本計畫屬於模場型與部分研究導向，對現行國內土水污染技術的突破性仍待說明(成本)。</p> <p>3. 本計畫是否有專利之價值目前不易評估，待有具體的研究成果後，再加以完整的說明。</p> <p>4. 本計畫的研究成果具有技術轉移、實場應用性的可能性。</p> <p>5. 本計畫書中對研究工作的構想與規劃的說明完整。</p>	<p>1. 國內已有5處污染場址由數家顧問公司進行開挖處理搭配土壤水洗工法實作，針對石油碳氫化合物污染場址進行現地水洗污染土壤，另外亦有針對重金屬污染土壤的離場土壤水洗處理場，以達到污染土壤濃縮及減量目的，均已操作數年，整合型操作並不須藉由本模場試驗進行評估，本計畫目的在於應用空蝕技術於水洗技術中，提高處理效能及獲取空蝕技術操作最佳化參數及擴大應用面之可行性研究。</p> <p>2. 土壤水洗工法針對國內重金屬污染土壤場址及石油碳氫化合物污染場址，已操作數年，操作成本、可行性及利弊得失，各水洗處理場均有一定評估，對現行國內土水污染技術的突破性在於獲取空蝕技術操作最佳化參數及擴大應用面(處理土壤之質地及污染程度)之可行性研究。</p> <p>3. 土壤水洗工法在各國已發展多年，並非新創技術，本計畫目的在於應用空蝕技術於水洗技術中，獲取空蝕技術操作最佳化參數及擴大應用面之可行性研究，由於土壤水洗工法已操作數年，均針對國內重金屬污染土壤場址及石油碳氫化合物污染場址，如何獲得最佳操作參數，擴大土壤及底泥之處理應用面，實際解決國內眾多場址問題比束之高閣的專利權更具實務性。</p> <p>4. 本計畫期望獲得最佳操作參數，擴大土壤及底泥之處理應用面，比束之高閣的專利更具實務性。</p> <p>5. 感謝肯定。</p>



6. 本計畫對研究方法的說明具體，研究工作與執行流程具可執行性。	6. 感謝肯定。
委員六 1. 核心技術掌握明確。 2. 研究流程掌握具體。 3. 關鍵參數之管控待釐清。 4. 預期成果待釐清。	1. 感謝肯定。 2. 感謝肯定。 3. 本計畫空蝕水洗關鍵操作參數在於：(1)適用之土壤質地及粒徑範圍，(2)不同油品污染土壤之處理效能，(3)擴大空蝕水洗土壤及底泥之處理應用面。 4. 本計畫將以空蝕水洗用於清洗吸附於細砂，極細砂、粉土、黏土之附著油品，期望透過本研究所發展之離地土壤清洗整治技術，預期成果包括下列：(1)了解不同油品污染土壤適合操作之 TPH 濃度範圍，(2)探討不同風化程度油品污染土壤適合操作之 TPH 濃度範圍，(3)確認空蝕清洗其對石油碳氫化合物污染土壤整治效果，(4)評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術對石油碳氫化合物污染土壤整治效果，(5)歸納污染底泥最佳適合水洗粒徑範圍，(6)歸納污染底泥適合操作之污染濃度範圍，及(7)評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對有機污染物底泥整治效果，完備發展技術之適用性及限制性。
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 10px;"> 專案主持人： (簽名及蓋章) </div>	



109年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗申請計畫書

一、專案基本資料表

申請編號：

(由本署填寫)

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案技術編碼	NLAB-S-R-C1、C2-M (如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-C1-B，填寫請參考附件1-4)	
專案類別(單選)	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型		研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他	
申請機構系所	國立高雄師範大學生物科技系(所)				
機構地址	高雄市燕巢區深中路62號				
專案主持人	陳士賢	職等/職稱	教授		
協同主持人	劉原宏	職等/職稱	董事長		
協同主持人	官長勝	職等/職稱	副總裁		
專案名稱	中文	空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥			
	英文	Treatment of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soils and Sediments by Soil Washing with Cavitation Technique and Ozonation			
	關鍵字	土壤清洗、空蝕清洗、臭氧高級氧化技術、石油探氫化合物污染土壤、有機物污染底泥			
執行期程	自民國 109 年 01 月 30 日起 至民國 109 年 12 月 04 日止				
專案主持人	姓名：陳士賢 E-mail：cschen@nknknu.edu.tw		專線：(07)7172930 ext 7312 手機：0935236622		
專任助理	姓名：王鈺淇 E-mail：singlan0831@gmail.com		專線：(07)7172930 ext 7312 手機：0983010869		
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估 總經費		第一年 核定金額	第二年 申請金額	編列說明
	1.	人事費用	784,748	869,156	(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	1,230,271	1,073,117	(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	6,545	71,000	(含差旅與租賃費用)
	5.	雜項費用	5,709	14,000	(1~6項相加之5%為限)
	6.	行政管理費	202,727	202,727	(1~5項相加之10%為限)
	7.	自籌款	0	0	(申請單位自行籌備款項)
	申請補助金額(1~6項)		2,230,000	2,230,000	總金額：4,460,000
計畫總金額(1~7項)		2,230,000	2,230,000	總金額：4,460,000	

說明：

1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。
2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請時向本署專簽說明，俾利審查。
3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人：



(簽名及蓋章)

日期：11/26/109



小





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

109 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：2020年11月2日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	國立高雄師範大學生物科技系	專案主持人	陳士賢
專案名稱	空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 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欄位中。

(一)學術面

項目			目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 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.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1		已進行投稿。	
		(2)研討會論文						
	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						
		(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	2	2	2			
		(2)博士						
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊						
		(2)跨機構團隊	1	1	1			
		(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	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 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					
			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)	1	0	1		已進行移轉給合作單位。	
		(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	期中達成數	期末達成數	結案後半年達成率	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）

土壤清洗技術近年已被應用在高雄中油苓雅寮儲運所、中油成功廠及亞洲新灣區場址現地處理石化污染土壤，及以離場處理桃園、彰化及嘉義農地重金屬污染土壤等，在目前土壤及地下水整治工法中，扮演減少污染土壤量或離場外運處理量的角色，但土壤清洗技術之發展普遍面臨幾項問題，如清洗單元清洗力不足，添加藥劑效能問題，及使用水回收處理。本計畫擬應用空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術，結合物理性及化學性方法，第一年以整治石化類污染場址土壤為主，將研究不同油品污染土壤最佳適合水洗之土壤粒徑範圍，評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對石油碳氫化合物土壤整治效果，以降低整治成本。第二年將瞭解污染底泥最佳適合水洗最佳粒徑範圍，及污染底泥適合操作之污染濃度範圍，評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術對處理有機污染物底泥之效果及應用面。

整體而言本計畫擬突破現有土壤清洗整治技術瓶頸，提升土壤清洗技術之適用性，獲得空蝕清洗最佳化操作參數，完備發展技術之適用性並探討其限制性，提供給國內整治業者，並可提昇綠色及永續整治之工法。





中文摘要

本研究應用空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術，開發新穎土壤清洗整治技術應用於污染土壤及底泥，其原理乃是利用空蝕(cavitation)現象，使清洗水在短時間經壓力變化而形成空蝕氣泡的生成與破滅，造成連續的破碎衝擊力量，並形成微米氣泡微觀物理衝擊效應，應用空蝕技術清洗單元，能連續取得空蝕氣泡破裂的瞬間高爆力、高壓力、高溫，作為破碎污染土壤之細小土壤團塊，清洗吸附於其上之殘留石油碳氫化合物，用於清洗吸附於細砂，極細砂甚至於粉土、黏土之附著油品，同時利用臭氧微米氣泡處理土壤清洗水中所殘留有機物，回收清洗用水，建立整治操作最佳條件，期望透過本研究所發展之離地土壤清洗整治技術，突破現有整治技術瓶頸，發展本土化且實際可行之整治技術。

本計畫以台灣南部某一大型石化污染場址進行研究，該場址為公告之整治場址，目前正進行整治工作，亦有相關土壤清洗設備供本模場計畫使用，污染物種類主要以石化污染物為主，場址原生土壤地質環境以砂質為主，地質分層在地表下約 4 至 6 m 為砂質粉土，其下有約 1~2 m 的細砂層；再向下則以中砂為主。進行模場試驗之土壤以現地原有潤滑油污染土壤為主，透過粒徑分析可得知其砂質高達 92.91%，而將進入空蝕清洗流程之土壤佔 46.15%。

在實場土壤清洗系統試運轉測試結果發現，油品污染土壤總石油碳氫化合物濃度範圍介於 1500~12000 mg/kg 之間，模場試驗於 4 月份以空氣進行空蝕清洗，空蝕清洗時間為 10 分鐘，潤滑油污染土壤經採用空氣空蝕清洗後，其總石油碳氫化合物 (TPH)濃度約介於在 1358 mg/kg 至 2424 mg/kg 之間，移除效率約 70.07~83.82%，而清洗用水經空蝕清洗污染土壤後，其化學需氧量(COD)增加 3.6~16.2 倍、總有機碳 (TOC)增加 6.3~8.3 倍，綜合以上結果可證實空氣空蝕清洗運用於移除油品污染土壤中 TPH_d之效用。

6 月中旬開始進行臭氧空蝕清洗試驗，至 9 月 7 日空蝕清洗試驗之臭氧添加量為 12 L/min 而清洗時間為 15 分鐘，臭氧空蝕清洗移除 TPH 之效率約在 19.15~88.96%，而空氣空蝕清洗同樣清洗 15 分鐘之移除效率為 31.11~83.15%，兩者效率差異不大。

自 9 月中開始增加臭氧添加量至 20 L/min 而清洗時間為 20 分鐘，所測得 TPH_d之移除效率為 82.12~85.32%；而 9 月 21 日開始將臭氧添加量提升至 24 L/min、清洗



時間為 20 分鐘，所測得移除效率約在 64.36~81.20%。顯然添加臭氧與空蝕技術對 TPH 移除率並未有具體顯著效果，甚至在四個批次試驗中，添加臭氧對 TPH 移除率反而比未添加者較差。因此由目前試驗結果得知臭氧添加量為 20 L/min、清洗時間為 20 分鐘之移除效率較佳，但就目前試驗數據，欲比較添加臭氧與否對 TPH 移除率提升是否有幫助，可能需更多批次試驗，方能提供較明確方向。

針對清洗水之水質在空蝕清洗試驗之臭氧添加條件採 12 L/min，清洗時間為 15 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.48 mg/L，將臭氧添加量提升至 20 L/min，並延長清洗時間為 20 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.6 mg/L 至 0.72 mg/L，當臭氧添加量提升至 24 L/min，清洗時間為清洗 20 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.90 mg/L 至 0.96 mg/L。

在本計畫中不論是空氣空蝕清洗潤滑油污染土壤或空氣空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土壤操作模式，使用後之清洗用水 pH 值維持在 7.42~7.98 之間，DO 值維持在 1.15~4.68 mg/L 之間。在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，TOC 由 4.3~6.0 mg/L 增加為 27.1~50.0 mg/L，在採用空氣空蝕結合臭氧清洗污染土壤後，依不同臭氧添加條件下，TOC 由 7.2~20.7 mg/L 增加為 12.1~31.1 mg/L，由 2.9 mg/L 增加為 7.7 mg/L，由 1.9~2.8 mg/L 增加為 8.0~27.7 mg/L。

在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，清洗水中 COD 呈現顯著增加的狀態，COD 由 16.0~24.4 mg/L 增加為 87.9~260 mg/L，在多批次操作多數情況下，添加臭氧並未與水中 COD 作用，減少水中 COD 濃度。清洗廢水除 CMS 操作初期外，TPH 濃度多能維持在 10 mg/L 以下，比較空氣空蝕清洗污染土壤之廢水，與空氣空蝕結合臭氧清洗污染土壤之廢水中，TPH_d 差距並不大，添加臭氧並未與水中 TPH 作用，達成減少水中 TPH 濃度，可能與清洗時間較短有關。

第二年工作預計將本技術運用於受有機物污染之土壤及底泥，預計工作項目由第一年模場試驗成果，修正及調整空蝕結合臭氧高級氧化技術操作參數，評估加入臭氧與未加臭氧時針對不同油品如汽油、柴油或燃料油污染土壤之處理效能，歸納污染底泥適合水洗粒徑範圍及污染底泥適合操作之污染濃度範圍及污染物移除率，評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對有機污染物底泥整治效果及適用範圍。處理成本計算及操作參數最佳化，提出技術之適用性及限制性。



英文摘要

Soil washing is a technique of concentrating contaminants through separation. It is a dynamic, physical process that cleans contaminated soil through transfer of the contaminant into a liquid stream. It does not destroy or immobilize the contaminants. Three mechanical washing methods such as jet reactor, attrition, and ultrasonic washing were commonly used on a laboratory scale. Consequently, the resulting concentrated soil must be disposed of carefully. Soil washing systems are used for soils contaminated with semivolatile organic compounds, fuels, and heavy metals. Adopting soil and groundwater remediation technologies such as soil washing to clean up petroleum hydrocarbon contaminated soils in the case that contaminated soil coupled with high sand content is considered as a fast and economical method. However, high organic content of the soil may require pretreatment and thus fully characterizing and understanding the site is of utmost importance. Wash water requires treatment before it can be discharged, as it is usually not completely free of smaller particles or organic particles. Soil washing processes for soil contaminated with volatile organic compounds may require emission controls. In order to facilitate the removal efficiency, certain physical and chemical processes will be incorporated. Given the above mentioned limitations, the promotion to obtain ultimate operation parameters and to improve the success of soil washing is proposed.

The objective of this study was to evaluate treatment efficiency of the soil washing system in a petroleum hydrocarbon contaminated site. In particular, the technique of cavitation micro-jet shock wave (CMS) soil washing system was employed petroleum hydrocarbon contaminated soils.

A two-year study was conducted in a petroleum hydrocarbon contaminated site which is located in Kaohsiung. The major tasks in the first year were to evaluate the removal efficiencies of total petroleum hydrocarbons (TPH) from contaminated soils by CMS soil washing processes under various operation conditions. The first step was to use air-injected CMS soil washing system to treat lubricant contaminated soils. The cavitation cleaning time was set up at 10 minutes. TPH concentration ranged from 1500 mg/kg to 12000 mg/kg in the contaminated soils. After the cavitation, the concentration of TPH in the lubricant contaminated soil is about 1358 to 2424 mg/kg. The removal efficiency of TPH is about 70 to 83.2%.



The ozone treatment was initiated in June to September 7, the ozone addition in the treatment was 12 L/min and the cavitation cleaning time was set up at 15 minutes. The removal efficiency of TPH was about 19 to 89%. At the same time, the removal efficiency of TPH with cavitation soil washing was about 31 to 83%. No enhanced removal of TPH was observed with ozonation.

The ozone addition in the soil washing treatment was increased to 20 L/min and the cavitation cleaning time was set up at 20 minutes since September 15. The removal efficiency of TPH is about 82 to 85%. Since September 15, the ozone addition in the treatment was increased to 24 L/min and the cavitation cleaning time was still set up at 20 minutes. The removal efficiency of TPH is about 64 to 81.2%.

Water quality parameters were monitored in the CMS system. The pH was maintained at 7.42 to 7.98 in the wastewater. Dissolved oxygen was at 1.15 mg/L to 4.68 mg/L. Apparent increase of TOC and COD was observed. After the cavitation washing, TOC in wastewater was increased to 27.1 to 50 mg/L and concentration of COD increased to 87.9-260 mg/L. While in the ozonation treatment system, TOC varied from 7.7 to 31.1 mg/L in the wastewater.

Soil particle size and contamination level onto removal efficiency was examined. The operating parameters for each washing process were investigated in detail and mechanisms were proposed for the observed effects. Factors such as soils contaminated from different fuel types such as gasoline and diesel will be assessed in the second year. Treatment of organic contaminated sediments will also be the tasks in the second year. Contaminant extent and level, particle size in the sediment will be the focus. Addition of ozone to treat contaminated sediments will also be evaluated. Moreover, design and operation parameters for full-scale CMS soil washing will be suggested. It is anticipated the system can serve as an option of treatment train in soil and groundwater remediation technique.



目錄

第一章、研究背景與目的.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	5
第二章、原理與設計.....	7
2.1 空蝕(cavitation)技術.....	7
2.2 空蝕結合臭氧高級氧化技術.....	8
2.3 空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗系統設計.....	10
2.4 模場試驗場址環境特性.....	12
2.5 技術可行性、新穎性及未來性.....	14
第三章、研究方法.....	15
3.1 研究架構.....	15
3.1.1 石油碳氫化合物污染土壤以空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗效果研究.....	17
3.1.2 污染底泥空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗效果研究.....	18
3.2 模場試驗規畫.....	19
3.3 實驗設備.....	24
3.4 實驗方法.....	25
3.4.1 土壤質地.....	25
3.4.2 粒徑分析.....	25
3.4.3 含水率測定.....	26
3.4.4 有機碳含量.....	26
3.4.5 臭氧濃度測定.....	27
3.4.6 目標污染物.....	28
3.5 實驗品保/品管.....	30
3.6 進度及預期完成之工作項目.....	32
第四章、結果與討論.....	35
4.1 空蝕清洗系統(CMS).....	35
4.2 土壤粒徑分析.....	37
4.3 污染土壤清洗效能評估.....	39



4.3.1 空氣空蝕清洗污染土壤.....	39
4.3.2 空蝕結合臭氧高級氧化技術.....	41
4.4 清洗用水之水質參數檢測.....	45
4.4.1 清洗後之臭氧濃度.....	45
4.4.2 清洗後之 pH 值及溶氧濃度.....	46
4.4.3 清洗後之總有機碳(TOC)、化學需氧量(COD)及總石油碳氫化合物 (TPH _d).....	47
4.5 空蝕清洗與傳統搓洗清洗方法比較.....	53
第五章、結論與建議.....	55
第六章、參考文獻.....	59



圖目錄

圖 1-1	土壤清洗技術.....	4
圖 2-1	空蝕原理示意圖.....	7
圖 2-2	空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗系統設計.....	11
圖 2-3	模場試驗場址圖.....	13
圖 2-4	模場試驗模擬場址之地質條件.....	13
圖 3-1	研究架構.....	16
圖 3-2	空蝕清洗實驗設計.....	19
圖 3-3	污染土壤洗淨處理流程.....	22
圖 3-4	污染土壤空蝕清洗系統單元配置.....	23
圖 3-5	微波萃取系統.....	24
圖 3-6	滴定前後溶液顏色變化.....	27
圖 4-1	CMS 清洗單元.....	35
圖 4-2	CMS 清洗單元清洗情形.....	36
圖 4-3	潤滑油污染土壤之粒徑分析結果.....	37
圖 4-4	經空蝕清洗之潤滑油污染土壤污染物移除.....	40
圖 4-5	臭氧製造機.....	41
圖 4-6	空蝕清洗潤滑油污染土壤之 TPH _d 檢測結果.....	44
圖 4-7	清洗用水之 TOC 檢測結果.....	49
圖 4-8	清洗用水之 COD 檢測結果.....	51
圖 4-9	清洗用水之 TPH _d 檢測結果.....	52



表目錄

表 1-1 我國石化污染場址整治技術使用統計.....	3
表 2-1 臭氧氧化法之機制比較.....	9
表 3-1 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖).....	33
表 4-1 潤滑油污染土壤之粒徑分析結果.....	38
表 4-2 以空氣空蝕清洗潤滑油污染土壤之 TPH_d 檢測結果.....	41
表 4-3 空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土壤之 TPH_d 檢測結果.....	43
表 4-4 空蝕清洗試驗臭氧添加條件及清洗後之臭氧濃度(O_3)檢測結果.....	45
表 4-5 清洗用水之 pH 值及溶氧濃度(DO)檢測結果.....	47
表 4-6 清洗用水之 TOC、COD 及 TPH_d 檢測結果.....	48
表 4-7 傳統搓洗清洗系統與空蝕清洗系統清洗之比較.....	54



第一章、研究背景與目的

1.1 研究背景

早期土壤清洗(soil washing)被定位為污染土壤的最終處理技術，在多元化的整治列車概念之下，近年來土壤清洗被轉變成減少污染土壤處理量的單元處理角色，特別是整合粒徑分離、應用不同化學溶劑萃取至土壤清洗系統，針對不同污染場址之多樣污染物及土壤質地，可調整土壤清洗流程，不僅提高土壤清洗技術應用於污染土壤處理之面向，更具有環境永續及綠色整治之概念，因此國內在高雄中油苓雅寮儲運所之整治、中油成功廠及亞洲新灣區整治、桃園、彰化及嘉義農地重金屬污染土壤處理等，均可見使用土壤清洗單元處理目標污染物如重金屬及石油碳氫化合物並獲致良好之成效。

過去國內在面對層出不窮的石油碳氫化合物土壤及地下水污染物場址時，大多會選用物理性的方法如土壤氣體抽除法、雙相抽除法搭配空氣注入法、或蒸氣注入法，或以化學性處理方法如化學氧化法、界面活性劑或共同溶劑沖洗法，或加強式好氧生物復育方法來進行整治工作，其選擇的整治工法如表 1-1 所示。

在石油碳氫化合物污染場址整治工法決策中，面對各種不同場址土壤質地，不同的污染土壤，在選擇整治技術的考量上，當有時間之急迫性，或受限於現地整治成效不佳及不易施作時，可採用土壤整治離地(ex-situ)處理技術，可在短時間將受污染土壤以開挖的方式自污染源移除，可採用之技術如熱脫附(thermal desorption)及土壤清洗技術等，使用熱脫附方法整治，就是利用油品達蒸發溫度後氣化後進行處理，對於油品污染土壤而言是最快速的處置方案，此方法雖然可以將油品污染土壤確實快速地整治完成，但熱脫附後之土壤可能喪失其原有之特性，限制其再利用途徑，同時在整治費用較不經濟及綠色整治通盤考量上較不具環境友善性。

若明確掌握石化污染場址的特性、土壤質地與總石油碳氫化合物的相互關係，並加以分選處理，將更有助於在石化污染場址提升整治效率，在分析污染土壤粒徑後，若土壤質地中屬含砂量比例較高的石化污染土壤場址，土壤清洗技術為相當適用的整治方法，圖 1-1 為常見之土壤清洗技術。

研究指出，土壤清洗對含有超過 30%至 50%的粉土、黏土或有機物質的土壤通常是比較沒有效率的(USEPA, 1993；Sharma and Redd, 2004)，因此在實務操作上，依據整治工程經驗及考量後續處理成本，設計石化污染土壤整治工法時，採用土壤清洗時



機，大部分都應用於污染土壤經過粒徑分析後，其土壤質地砂粒比例含量較高之土壤(砂 65~75%以上)，但在一般整治經驗，石化污染場址土壤若是屬於較易清除之油品類；例如柴油、航空燃油、汽油等中低碳數油品，雖然經由分析各種土壤質地、特性及實驗室污染土壤清洗方法實驗或小型模場驗證，都具有一定成效時，實際選取整治工程於整治技術時，仍不敢貿然以土壤清洗技術進行污染整治工程，乃因土壤清洗技術有其一定限制性，其主要原因分為下列三點：

(1) 清洗單元清洗力不足

在搓洗清洗單元清洗力不足方面，在機械過篩後，搓洗清洗技術若能簡易清除附著於粗顆粒上的被污染細顆粒或油污，則搓洗清洗即可快速清洗，若污染油品是屬於高碳數或強烈風化性質之油品，此類油品污染土壤經過搓洗清洗單元處理的效果不明確，即使利用震動篩分或粒徑水力旋流分離出中砂或細砂、極細砂等細顆粒土壤，僅留下粗顆粒砂粒。搓洗清洗單元仍無法單獨以物理方法去除石油碳氫化合物污染土壤上之殘存污染物，通常需要輔以界面活性劑進行處理。

(2) 添加藥劑問題

以水清洗石油碳氫化合物污染土壤時，一旦添加界面活性劑輔助清洗，就必須思考界面活性劑於土壤中的殘餘或其毒性問題。通常以界面活性劑經清洗過後之土壤，還須利用清水將土壤中殘留之界面活性劑沖洗乾淨，因此使用界面活性劑，可能導致後續處理回收水源及不易土壤再利用。

(3) 使用水回收

在使用水方面，石油碳氫化合物污染土壤清洗整治，在破碎解泥單元之中，搓洗清洗單元清洗時，需使用大量水源，油水分離後，大量污泥水需進行後續處理，油污泥沉降處理時，需添加大量化學聚合物、混凝劑，水源回收不易，同樣於土壤再利用方面也是有殘留化學物質的問題。

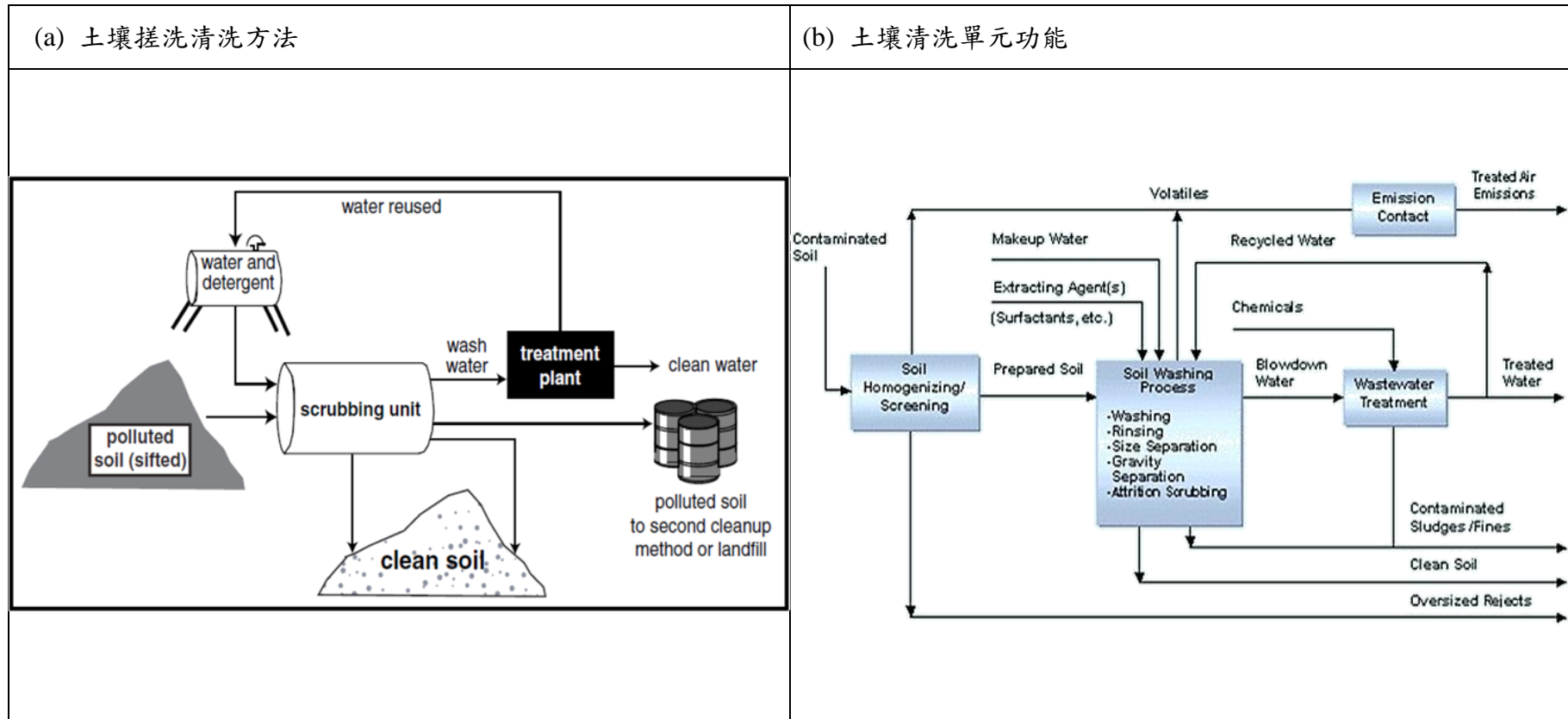
有鑒於上述，如何應用現有科技或創新技術使土壤清洗技術於整治過程中快速完成部分污染減量後，搭配已較成熟之油品類污染場址各式整治工程技術，如生物整治或熱脫附等其他技術，可以加快場址復原，並且具經濟效益，是現今土壤整治工程中亟欲研究及發展之方向，因此擬透過本模場試驗提高土壤清洗成效。



表 1-1 我國石化污染場址整治技術使用統計

整治技術		使用場址		
土壤污染整治				
主要	搭配使用	數量	百分比	
開挖處理	排客土	94	54.3%	69.9%
	生物復育	18	10.4%	
	化學氧化	6	3.5%	
	土壤清洗	5	1.2%	
	熱脫附	5	1.2%	
	生物堆法	1	0.36%	
土壤氣體抽除法	-	38	22%	51.4%
	空氣注入法	43	24.9%	
	生物曝氣法	8	4.6%	
現地化學氧化法		48	27.7%	
雙相抽除法	-	27	15.6%	16.8%
	空氣注入法	2	1.2%	
加強好氧生物整治法		26	15%	
界面活性劑沖排法	-	4	2.3%	4.6%
	抽出處理法	2	1.2%	
	雙相抽除法	2	1.2%	
生物曝氣法		1	0.6%	
現地電熱法	雙相抽除法	1	0.6%	
地下水污染整治				
現地化學氧化法		60	52.2%	
空氣注入法	-	10	8.8%	49.1%
	土壤氣體抽除法	46	40.4%	
抽出處理法		39	34.2%	
雙相抽除法		29	25.4%	
加強好氧生物整治法		26	22.8%	
現地地下水生物整治		6	5.3%	
生物曝氣法	-	1	0.9%	5.3%
	土壤氣體抽除法	5	4.4%	
界面活性劑沖排法		5	4.4%	
現地電熱法	雙相抽除法	1	0.9%	

參考文獻：全國土壤及地下水污染整治策略旗艦領航計畫(行政院環保署，2014)



參考資料：The Remediation Technologies Screening Matrix 4.19 Soil Washing (FRTR, 2007)；A Citizen's Guide to Soil Washing, EPA 542-F-01-008 (USEPA, 2001).

圖 1-1 土壤清洗技術



1.2 研究目的

我國土壤及地下水整治技術應用廣泛，但在技術上大多仍遵循歐美先進國家所開發之技術與方法，空蝕(cavitation)於流體力學解釋上是一種現象，是液體在輸送的過程中，輸送管線內部的流場壓力低於該液體在當時溫度下所具有的飽和蒸氣壓，因此被輸送的液體將會在該處產生局部汽化的現象進而形成氣泡，此形成的氣泡，在液體中像是一個個的空洞，隨著液體的流動，氣泡也就被帶離此低壓處。當氣泡在離開低壓處後，由於受到環境周邊壓力迅速上升的影響，當環境壓力高於液體的飽和蒸汽壓，此時氣泡會被急劇的壓縮塌陷而破滅。氣泡在破滅的瞬間，氣泡邊緣的液體為填補空缺會突然衝入原來由氣泡所產生的空洞內，此時液體因而會被迫瞬間加速。而就在這瞬間衝入的過程中，液體會激烈的撞擊，會產生瞬時的極端的壓力和溫度(Brennen, 1995)，此壓力可能高達 10^4 atm，溫度可能達3000 K (Riesz et al., 1985)，此種空蝕氣泡的微噴射(micro jet)現象及衝擊波，通常是高速(1,500 m/s)且具破壞性(Ohl et al., 1999; Soyama, 2005)，因此可將其應用於土壤清洗程序上。

本研究應用空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術，開發新穎整治技術應用於污染土壤及河川底泥，利用空蝕現象形成微米氣泡微觀物理衝擊效應，設計一應用空蝕技術清洗單元能連續取得空蝕氣泡破裂的瞬間高爆力、高壓力、高溫作為破碎污染土壤之細小土壤團塊，清洗吸附於其上之殘留石油碳氫化合物，用於清洗吸附於細砂，極細砂甚至於粉土、黏土之附著油品，利用臭氧微米氣泡處理土壤清洗水中所殘留有機物，回收清洗用水，建立整治操作最佳條件，期望透過本研究所發展之離地土壤清洗整治技術，突破現有整治技術瓶頸，發展本土化且實際可行之整治技術。

本計畫目標在空蝕清洗整治技術之發展，第一年以整治石化類污染場址土壤為主，第二年將擴大應用面將此整治技術使用於污染底泥整治，預計目標污染物包含：汽、柴油及潤滑油造成之總石油碳氫化合物等。



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

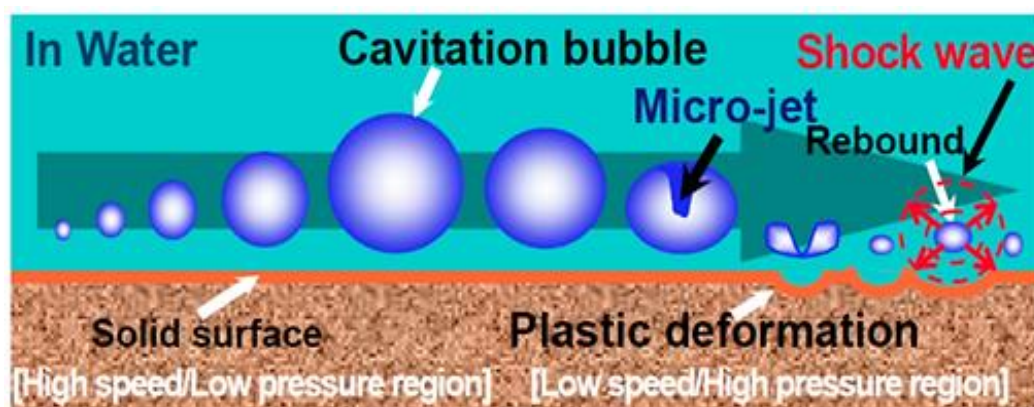


第二章、原理與設計

2.1 空蝕(cavitation)技術原理

所謂空蝕(cavitation)，有人又將它稱作為氣蝕或者是孔蝕，這是泵浦、輸水管路中或是水閘門中在使用上時常會遇到的一種現象。之所以會發生空蝕的原因，主要液體在泵浦運轉輸送液體的過程中，當輸水設備內部的流場有某處的壓力低於該液體在當時溫度下所具有的飽和蒸氣壓時，此時所輸送的液體將會在該處產生局部氣化的現象進而形成氣泡，此形成的氣泡，在液體中像是一個個的空洞，隨著液體的流動，氣泡也就被帶離此低壓處，當氣泡在離開低壓處後，由於受到周邊環境壓力迅速上升的影響，環境壓力高於液體的飽和蒸氣壓，此時氣泡會被急劇的壓縮而破滅(Brennen, 1995)。當氣泡在破滅的瞬間，氣泡邊緣的液體為填補空缺會突然衝入原由氣泡所產生的空洞內微噴射(micro jet)，如圖 2-1(Soyama, 2014)所示。

因此空蝕即是指液體中的壓力變化導致空蝕或氣泡的形成和塌陷(cavitation bubble collapse)的結果。當空蝕氣泡破裂時，它們迫使能量液體進入非常小的體積，從而氣化產生高溫點和發射衝擊波，雖然微氣泡的塌陷是相對低能量的事件，但連續不斷的空蝕效應可提供高密度局部化的微氣泡塌陷(工業技術研究院，2009)。於是可利用此大量微觀衝擊波現象，就如同有無數支的小尖錐以極高的頻率持續的點壓力或是震波，打擊於管內水流中。



參考文獻：(Soyama, 2014)

圖 2-1 空蝕原理示意圖



2.2 空蝕結合臭氧高級氧化技術

目前氧化技術對於淨水工程與廢水處理、回收再利用等方面，均被廣泛的研究與應用，然而可否順利達成反應的主要因素關鍵均在於氧化劑之氧化還原電位是否足夠，另一問題則為反應物是否能接觸到污染物。臭氧(O_3)為無色且不安定之氣體，在自然環境中容易自然分解成氧分子與氧原子，在1大氣壓下，其沸點為 $-112^{\circ}C$ ，臭氧卻比氧更容易溶解在水中，其在 $0\sim 30^{\circ}C$ 的溶解度為氧的13倍。臭氧對人體具有毒性，會引起呼吸道疾病，當空氣中的臭氧濃度達到 $0.01\sim 0.05$ ppm 時，人體即可嗅出刺激性味道。此外，因臭氧本身即擁有極高的氧化能力，其還原電位為 2.07 V，僅次於氟(2.87 V)與氫氧自由基($OH\cdot$ ，Hydroxyl Radical)(2.33 V)，因臭氧具有高氧化力的特性，故直接以臭氧取代空氣，使其與廢水中之污染物接觸便可有效破壞水中有機/無機污染物。

臭氧為一強氧化劑，溶於水中後會維持臭氧分子型態，或經過一連串反應機制，形成氧化能力更高的氫氧自由基($OH\cdot$)。因此，不論是臭氧或氫氧自由基($OH\cdot$)，均能以其強大的氧化力對水中有機物加以破壞。臭氧氧化可分為直接反應與自由基的間接反應兩種，其氧化機制之差異性，如表2-1所示。在臭氧氧化過程中，直接反應與間接反應的氧化機制可能同時發生，故在某種程度上，也可將臭氧氧化法視為一種高級氧化法，然而隨著溶液狀態的不同，則只會有一種作用機制較為顯著。

從表 2-1 中可知，在酸性或中性水溶液環境，臭氧以直接氧化反應為主；在鹼性溶液時則以間接反應為主。另外，臭氧直接反應的速率較慢，而自由基的間接氧化反應，則速率較快且較無選擇性。當水中含有未飽和芳香族、烯類、簡單胺類或是含有一OH、 $-NH_2$ 、 $-OCH_3$ 等官能基之化合物時，則會發生選擇性較高的臭氧直接氧化反應(司等人，2003)。

就廢水之實際應用而言，雖然氫氧自由基在氧化力及生成產物方面，較臭氧具有優勢，但其存在於水溶液中的時間卻僅數分鐘，而且其非選擇性的特徵尚會產生許多額外的氧化反應，故需消耗較多的臭氧，以產生充足的氫氧自由基($OH\cdot$)與目標化合物反應。然而，僅有少數的廢水需以氫氧自由基來破壞難分解化合物。因此，對大部分的廢水而言，臭氧分子的選擇性氧化即可達到一定的處理效果。



表 2-1 臭氧氧化法之機制比較

項目	直接反應	間接反應
氧化劑	臭氧分子(O_3)	氫氧自由基($OH\cdot$)
氧化能力	強	較強
反應 pH 值	酸性($pH < 7$)、中性($pH = 7$)	鹼性($pH > 7$)
反應速率	慢	快
作用機制	電偶極加成反應、親電子反應、親核反應	親電子反應、脫氫反應、電子轉移作用
作用物選擇性	1. 未飽和芳香族、烯類、簡單胺類 2. 含 $OH\cdot$ 、 NH_2 、 OCH_3 等官能基之化合物 3. 非極性與微極性分子	無
氧化產物	醛類、酮類、羧酸、極性分子	醛類、酮類、羧酸、醇類



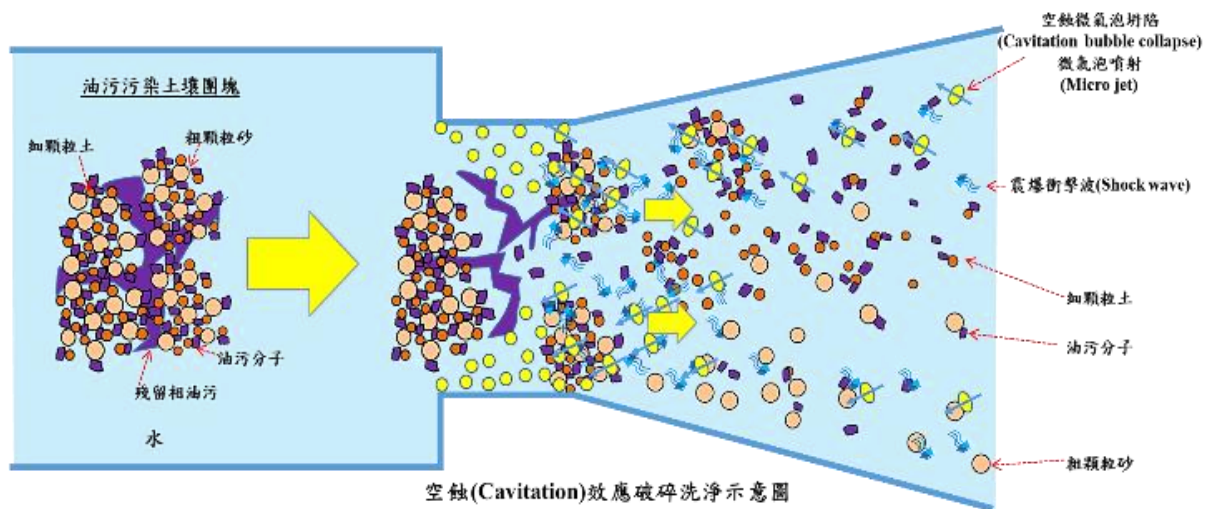
2.3 空蝕結合臭氧高級氧化技術之清洗系統設計

本研究主要設備為空蝕效應破碎清洗系統，其設計如圖 2-2 所示，在清洗單元輸水管線迴路中裝置空蝕效應破碎清洗單元，使清洗單元藉由流速變化，讓喉管中液體壓力變化低於水的飽和蒸氣壓力，利用低於飽和蒸氣壓力之水流，造成清洗單元之空蝕現象破碎細顆粒土壤，產生清洗污染土壤效能。

在清洗同時利用渦流混合法或壓力溶解法吸入之臭氧形成微米氣泡或奈米氣泡，因為微、奈米氣泡的顆粒小、比表面積大，在污水處理的應用上，微米氣泡或奈米氣泡可應用於溶解空氣浮除法中，這些微小的氣泡可與水中的顆粒發生陷入(entrapment)、成長、碰撞與黏著(adhesion)反應，再因為密度變小達到去除顆粒的效果(Edzwald, 1995)，而也因為氣泡顆粒小，微米氣泡通常會長時間存在水中，這個過程中微米氣泡的體積會逐漸縮小，最後崩潰，此時存在於氣泡中的氣體會逐漸溶解於水中，而奈米氣泡因直徑更小則可以在環境中存在更久的時間，甚至數個月，因此亦有應用奈米氣泡水或微米氣泡水進行半導體製程中的表面顆粒清洗的應用(小林秀彰等，2014)。



(a)空蝕效應破碎清洗單元示意圖



(b)空蝕結合臭氧高級氧化技術示意圖

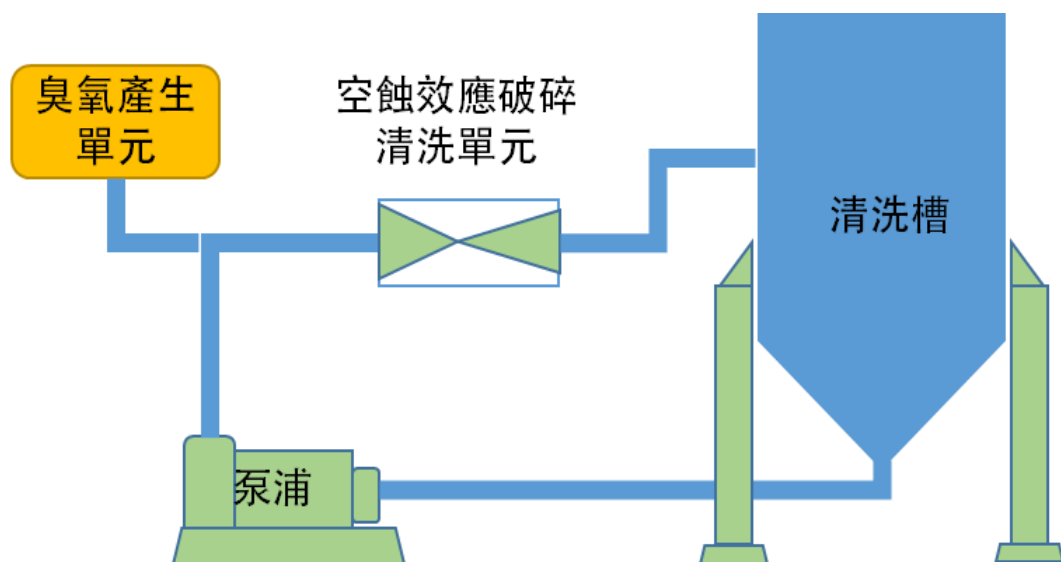


圖 2-2 空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗系統設計



2.4 模場試驗場址環境特性

本整治技術發展之目標以應用空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術整治石化類污染場址土壤為主，並以應用空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術整治污染底泥進行第二年，預計目標污染物包含：汽、柴油及潤滑油等油品之烷類(alkanes)、烯類(alkenes)及環烷類(cycloalkanes)及芳香族(aromatics)組成之總石油碳氫化合物等。在場址環境特性部份，原則上以土壤質地為砂質或粉土質砂為主。

依據計畫徵求書中所列之要求，場址需為控制或整治場址，故本計畫篩選國內石化類污染場址，以台灣南部某一大型石化污染場址進行研究，位置為高雄市楠梓區油廠段 171-176、183、184、186、188、189、190~198共20筆地號，場址面積約13餘公頃。分別於2010年被公告儲槽區、2016年被公告174地號為土壤污染控制場址(圖2-3)。

該場址過去主要生產潤滑油、製氣油、輕質循環油、蒸餾油、橡膠軟化油、海灣精煉油、脫臘油、基礎油、柏油等項產品，目前正進行整治工作，亦有相關土壤清洗設備以供本模場計畫使用，污染物種類主要以石化污染物為主，其公告污染物為苯、二甲苯、乙苯及總石油碳氫化合物。

該場址原生土壤地質環境以砂質為主，地質分層在地表下約 4~6 m 為砂質粉土，其下有約 1~2 m 的細砂層；再向下則以中砂為主，第一含水層約為地表下 20~22 m，地下水自西南向東北流，本區域地下水位約為 4.0~5.0 m，枯豐水期變化可達 1.5 公尺(圖 2-4)。

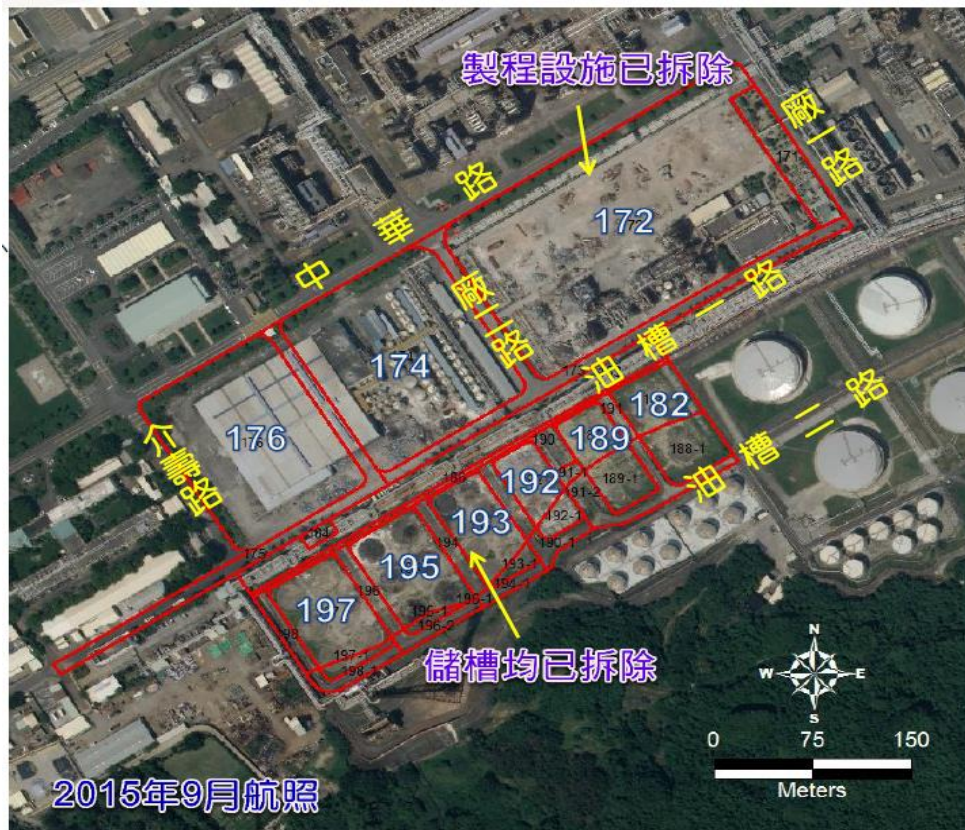


圖 2-3 模場試驗場址圖

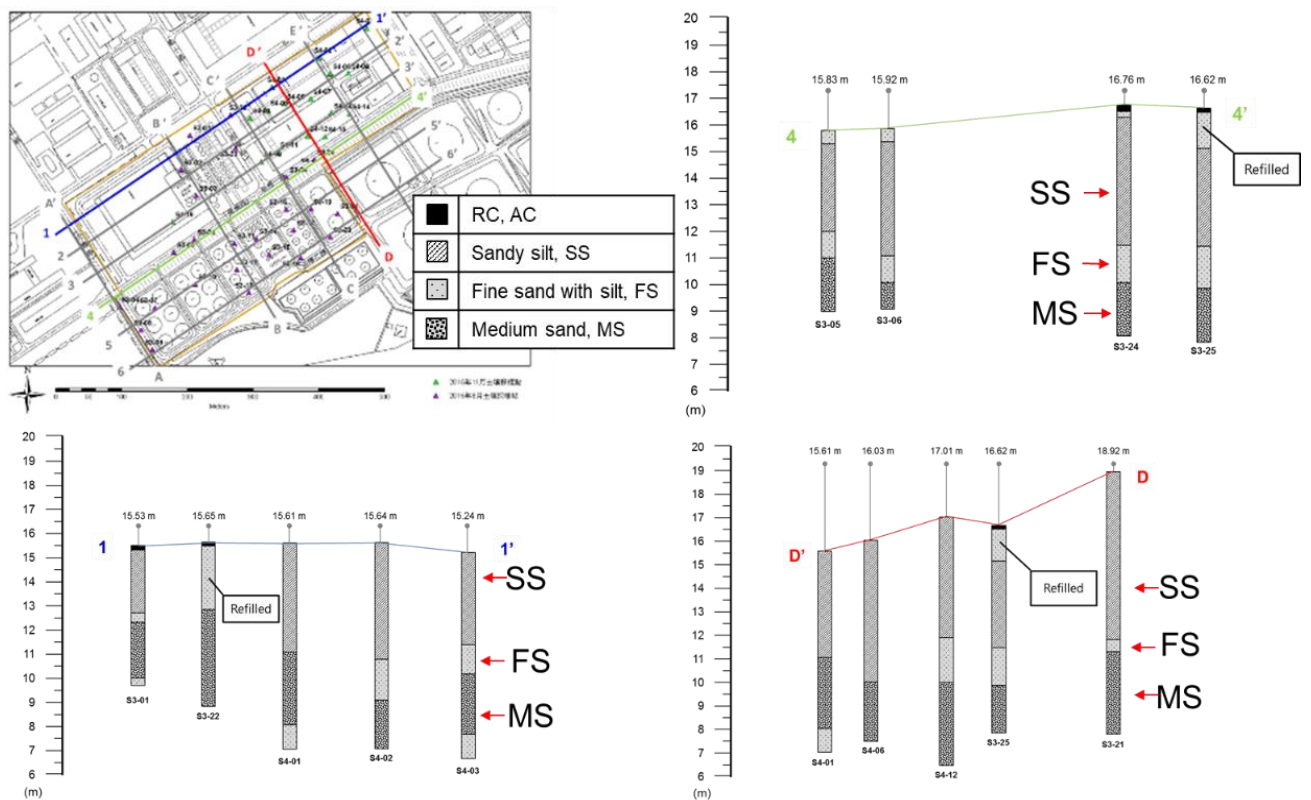


圖 2-4 模場試驗模擬場址之地質條件



2.5 技術可行性、新穎性及未來性

本模場計畫為突破傳統油品污染土壤清洗方法困難及技術限制，改進污染土壤以水清洗工法受限於搓洗清洗單元清洗力不足部分，並不添加藥劑而造成增加廢水處理及衍生污泥之負荷，以達再土壤資源利用，並回收再利用水源符合綠色整治之效益。

利用空蝕現象應用於土壤清洗系統之中，空蝕現象所產生之大量微泡噴射(micro jet)衝擊波(shock wave)破碎清洗土壤顆粒(團塊)中所含污染油品，結合過去臭氧被廣泛運用來處理水中較難降解的污染物，以空蝕結合臭氧高級氧化技術，針對土壤中較細顆粒的部分清洗，補足傳統搓洗清洗單元清洗力去清洗細小顆粒成效不足的部分，此外利用空蝕現象結合氧化劑中為氣態、微溶於水之臭氧，作為清洗油品污染土壤之方法，符合綠色整治元素及減少溶劑及能耗。

應用上述技術製作之清洗單元整合於土壤清洗單元，以空蝕氣泡破滅時所產生之作用力分離油品與砂、粉土及黏土小團塊，重新打散污染物，再次於清洗水中重新分配、吸附，並藉由空蝕結合加入臭氧所產生更細臭氧之微泡，利用微泡進行污染土壤清洗，理論上應可解決現地氧化反應對於土壤細顆粒難以處理之傳輸問題，並且於離地污染處理操作中避免使用界面活性劑，以物理化學現象處理油品污染土壤，一併進行水中有機物之降解，降低污水量及後續處理困境。水洗技術已經使用於整治場址之實作上但為擴大應用面須經模場試驗求取最佳操作參數，除可應用於石化污染土壤之處理，並可擴大應用層面治於污染底泥之處理。



第三章、研究方法

3.1 研究架構

本計畫進行二階段之技術開發工作，以技術開發與操作條件建立為前提規劃整體研究內容，本研究模場試驗預定執行二年期模場計畫工作，研究之實驗架構如圖 3-1 所示，圖 3-1 中搓洗土壤部分非本計畫重點，故以虛線標示。

規劃第一年以各式油品污染土壤為對象，進行石油碳氫化合物污染土壤以空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗系統之效能評估，取得最佳操作參數後，第二年擬擴大應用層面，將空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗系統應用於受有機物污染底泥，評估其清洗效果。

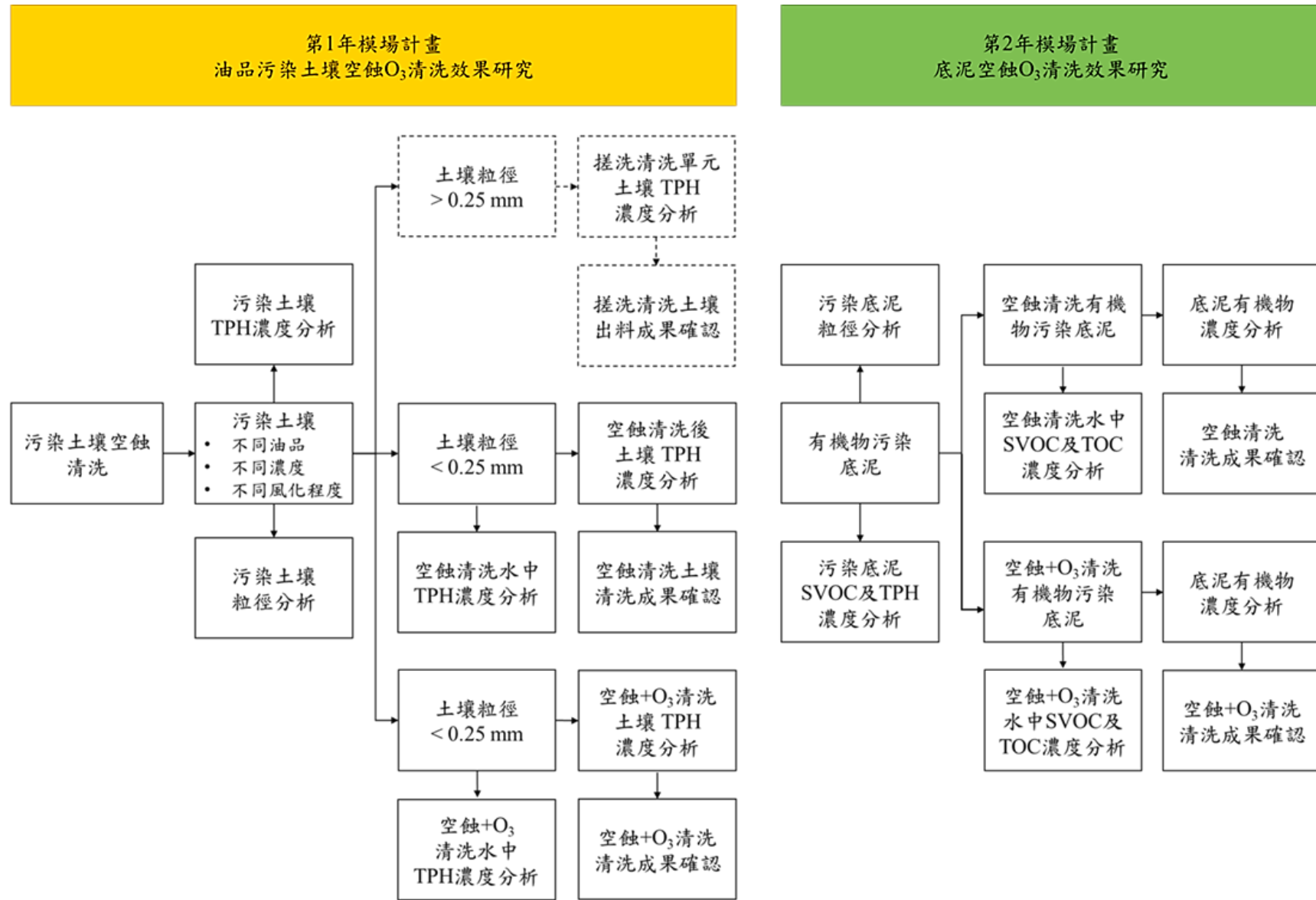


圖 3-1 研究架構



3.1.1 石油碳氫化合物污染土壤以空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗效果研究

- (1) 研究之空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗系統主要是由下列兩種單元組成：
 - A. 應用空蝕技術之土壤清洗單元。
 - B. 臭氧產生單元:設置一清洗設備，加裝空蝕效應破碎清洗單元及臭氧產生單元，調整流速流量在可產生空蝕現象之條件之下。
- (2) 針對不同種類油品污染土壤進行粒徑分析，應用空蝕技術之土壤清洗單元，在產生空蝕現象之條件之下，比較不同粒徑之油品(汽油、柴油及潤滑油) 污染土壤及不同風化程度污染土壤處理效能。
- (3) 油品污染土壤經土塊破碎(解泥)並混合適當水量後，利用篩網分離粒徑0.25~5 mm 粗顆粒土壤，藉由搓洗清洗單元清洗，粗顆粒土壤藉由搓洗清洗方法搓洗出料後、檢測並分析土壤及水中 TPH 濃度測值。
- (4) 油品污染土壤經土塊破碎(解泥)並混合適當水量後，利用篩網分離粒徑< 0.25 mm 細顆粒土壤，藉由經空蝕清洗單元(加入空氣)清洗，檢測並分析細顆粒土壤及水中 TPH 濃度測值。
- (5) 應用空蝕技術之土壤清洗單元，在產生空蝕現象之條件之下，比較加入臭氧與未加臭氧時污染土壤處理效能。
- (6) 於入流水中加入一定量臭氧，觀察輸入臭氧因其空蝕現象被破碎之情形。
- (7) 量測水中臭氧量(O_3)、水中氫氧自由基($OH\cdot$)、水含氧量(DO)、水中總有機碳含量(TOC)、化學需氧量(COD)等項目作為觀察之指標。
- (8) 油品污染土壤經土塊破碎(解泥)並混合適當水量後，利用篩網分離粒徑< 0.25 mm 細顆粒土壤，藉由經空蝕清洗單元(加入臭氧)清洗，檢測並分析細顆粒土壤及水中 TPH 濃度測值。
- (9) 歸納不同油品污染土壤如汽油、柴油或潤滑油污染土壤，因其不同碳數分布範圍，最佳適合水洗土壤粒徑範圍及適合操作之 TPH 濃度範圍。
- (10) 評估加入臭氧與未加臭氧時針對不同油品污染土壤如汽油、柴油或潤滑油污染土壤之處理效能。



3.1.2 污染底泥空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗效果研究

- (1) 污染底泥混合適當水量後，經由泵浦循環輸送(不經由空蝕清洗單元)底泥經單位時間後，檢測底泥有機污染物濃度為對照。
- (2) 污染底泥混合適當水量後，經由空蝕清洗單元清洗(僅加入空氣)，檢測底泥及水中有機物濃度測值。
- (3) 底泥混合適當水量後，經由空蝕清洗單元清洗(加入臭氧)，檢測底泥及水中有機物濃度測值。
- (4) 水中臭氧量(O_3)、水中氫氧自由基($OH\cdot$)、水含氧量(DO)、水中總有機碳含量(TOC)、化學需氧量(COD)等項目作為觀察之指標。
- (5) 歸納污染底泥最佳適合水洗底泥粒徑範圍及適合操作之污染底泥濃度範圍。
- (6) 評估加入臭氧與未加臭氧時針對不同污染程度底泥之處理效能。



3.2 模場試驗規畫

配合場址整治計畫進行，本試驗使用設備為實場規模空蝕清洗單元，油品污染土壤材料為油品污染場址所取出油品污染土壤，土壤清洗前進行粒徑分析，檢視其土壤質地，土壤清洗時主要使用水源為清洗後之回收水，補充水源為現地土壤挖除時，降低地下水位之祛水及補充自來水，使用水源檢測其水中油品類揮發性有機化合物。

研究主要設備空蝕清洗單元，其設計如圖 3-2，空蝕清洗單元其泵浦輸水量為固定之流量 1.2 mL/min，輸水管路 3 英吋，管中流速約為 3 m/sec，輸水管線迴路中裝置空蝕現象產生器，喉管處收縮比為 3：1~4：1，使空蝕清洗單元藉由流速變化，讓喉管中液體壓力變化低於水飽和蒸氣壓力，利用低於飽和蒸氣壓力之水流，造成清洗單元之空蝕現象產生清洗污染土壤，其清洗桶槽容量為 3 立方米，配置一個 5~10 g/hr 的標準模組臭氧產生機，可適用於水處理。

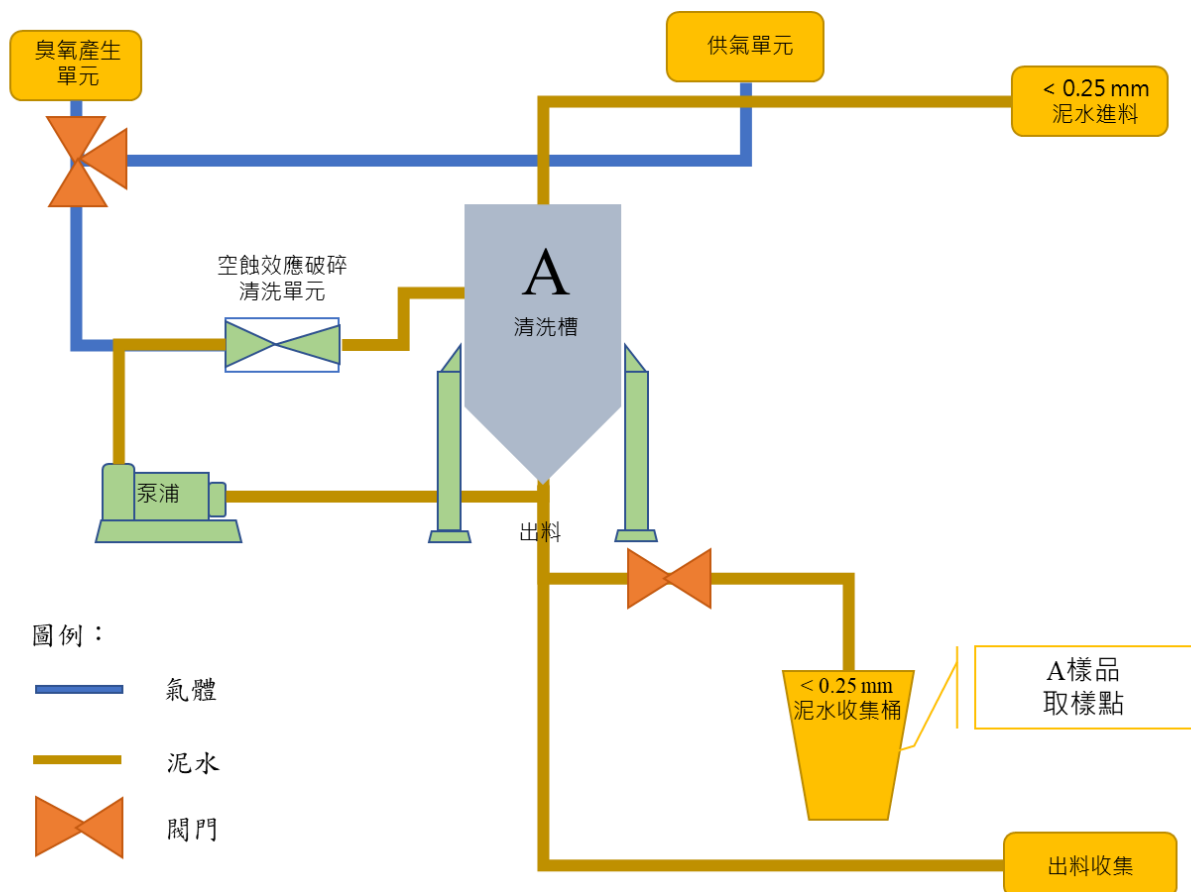


圖 3-2 空蝕清洗實驗設計



污染土壤空蝕清洗系統單元配置如圖 3-3 說明，清洗步驟同樣依據 USEPA 土壤清洗方式(USEPA, 1993)，分為數個步驟進行。研究粗顆粒處理效能時土壤其粒徑分布為 0.25~5 mm。研究細顆粒處理效能時其土壤細顆粒粒徑為小於 0.25 mm。

以下為各清洗步驟說明：

- (1) 預處理步驟：污染土壤(大塊土壤、礫石、營建廢棄物預處理流程)過篩。
 - A. 油品污染土壤經過預處理階段將粒徑過大、不適合土壤礫石及土塊篩分，此階段可先去除污染土壤中殘留之營建廢棄物及粒徑較大之礫石，土塊去除。破碎(解泥)單元，把粒徑 $< 5\text{ cm}$ 因為油污聚合之土塊砂礫，破碎成較小粒徑，以便進入清洗系統中清洗。
 - B. 乾式粗顆粒礫石篩分：將油品污染土壤將其礫石及油品污染土壤初步分離， 5 cm 以上土塊及礫石及廢棄物先行篩分。
 - C. 污染土壤進料：將油品污染土壤經由進料斗及輸送帶，送至濕式破碎。
 - D. 土塊及礫石進行濕式破碎：粒徑 5 cm 以下油品污染土壤及粗顆粒礫石進行土塊破碎(解泥)至 $0.5\sim 1\text{ cm}$ 以下。
- (2) 粗顆粒處理步驟：濕式土壤過篩，搓洗清洗單元清洗。
 - A. 濕式滾筒篩篩分較小礫石及廢棄物，藉由噴水清洗砂石上所附著土壤、油污，沖洗分離已破碎之土壤團塊(或以濕式振動篩篩分方法作粒徑分離)分出小礫石、砂及土水，再進入搓洗清洗單元清洗。
 - B. 解泥後污染土壤進料：粉碎後泥水，送至濕式滾筒篩。
 - C. 粗顆粒礫石土壤濕式滾筒篩篩分：經過濕式滾筒篩，將粗顆粒礫石粒徑 $> 5\text{ mm}$ 以上砂石篩分及分離污染土水至搓洗清洗單元。
 - D. 粒徑 $< 5\text{ mm}$ 土壤進入搓洗清洗單元分離粒徑 $> 0.25\text{ mm}$ 之砂粒後出料。
- (3) 細顆粒處理步驟：空蝕清洗單元清洗。
 - A. 搓洗清洗單元清洗後以振動篩分離粒徑 $> 0.25\text{ mm}$ 之砂粒後，振動篩分離的含水泥砂以及搓洗清洗單元以水力浮選，上浮細顆粒泥水(粒徑 $< 0.25\text{ mm}$)，收集至空蝕清洗單元，單元中產生空蝕微泡坍塌所產生之微泡噴射衝擊清洗細顆粒土壤。
 - B. 清洗時以加入臭氧及未加臭氧之情形下進行清洗。
 - C. 空蝕清洗單元主要是利用抽砂(水)機輸水管線中空蝕現象產生器產生空蝕現象清洗力，將土壤砂粒及粉土、水、油，於泥水中重新分散分配。



- (4). 空蝕氣泡油水分離：經空蝕清洗單元清洗，清洗土壤後含油坭、黏土經由空蝕現象破碎空氣造成之氣泡，形成含油坭土、黏土及自由相油污油水與微泡相互吸附後浮出水面再加以刮除分離。

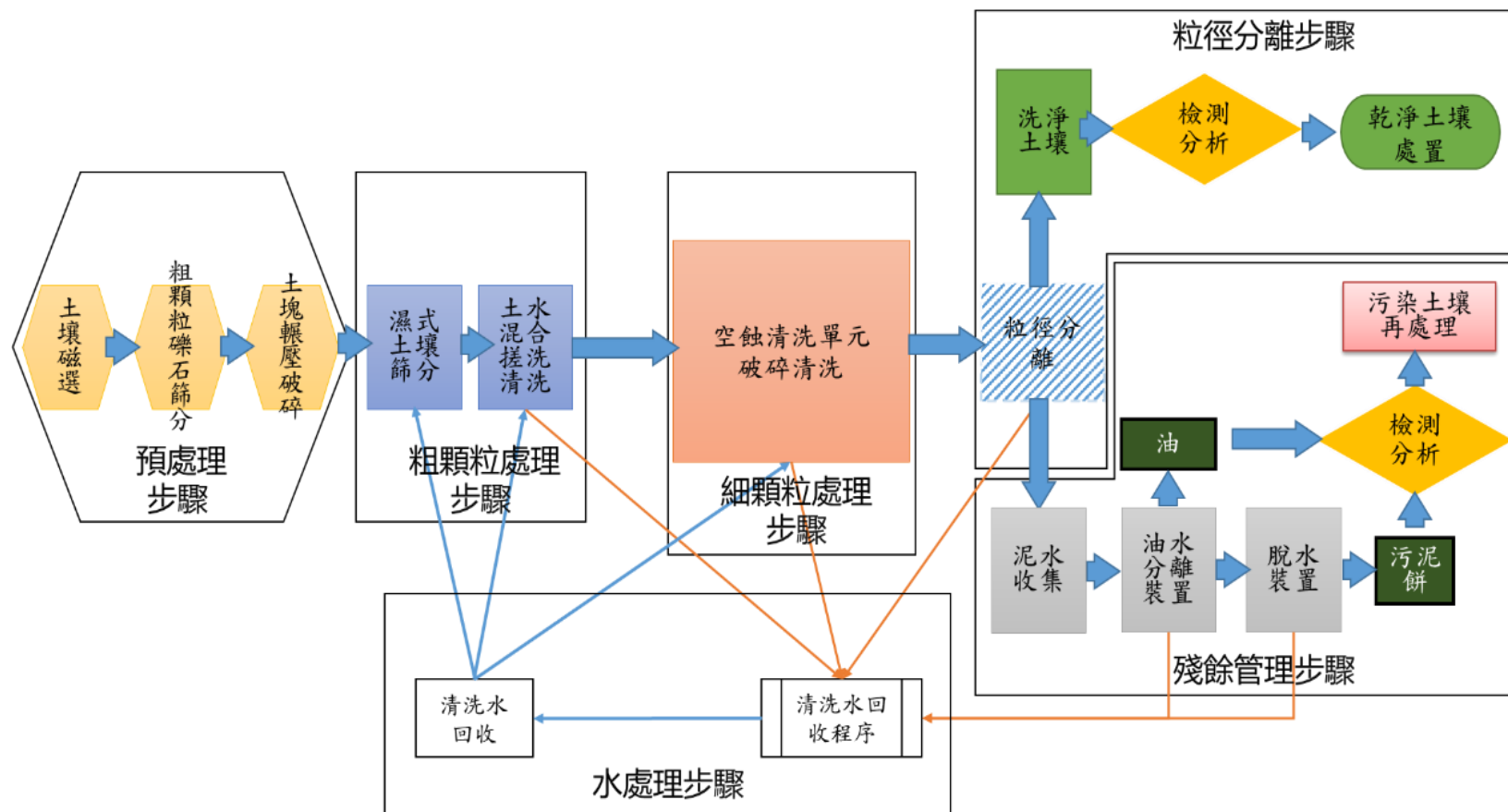


圖 3-3 污染土壤洗淨處理流程



3.3 實驗設備

(1) 氣相層析/質譜儀

本研究使用氣相層析質譜儀(GC/MS) (HP 7890/5977, Agilent, USA)進行有機物定性及定量分析，所使用的分離管柱為 DB-5MS (Agilent J&W, USA)，內徑 0.25 mm，管柱膜壁厚度 0.25 μm ，60 公尺長，攜帶氣體為高純度氦氣。

(2) 微波萃取系統

本研究使用的微波萃取系統(Extraction Microwave Extraction System)是 CEM 公司製造(MARS 6, USA)，見圖 3-5，實驗時以 800 W 之功率進行微波萃取，使樣品在 15 分鐘內升溫至 150°C，於 150°C 持續 15 分鐘的程序萃取。



圖 3-5 微波萃取系統



3.4 實驗方法

3.4.1 土壤質地

土壤固態物質依據組成分分為有機物質與無機礦物兩部分；根據粒徑大小可分為石塊(stone)、石礫(gravel)、砂粒(sand)、粉粒(silt)及黏粒(clay)等。土壤質地之測定方法以比重計法進行，操作步驟簡述如下：

- A. 取 50 g之烘乾土，加入 100 mL蒸餾水及 40 mL 5%偏磷酸鈉，攪拌後靜置 24 小時。
- B. 將攪拌後之懸浮液洗入量筒並加水至 1000 mL，接著以封口膜封緘其口或手掌緊壓量筒口，上下翻轉使懸浮液均勻混合，翻轉時若有土粒黏於底部，則用力震動使之鬆動落下，但需注意溶液不可逸出，混勻後迅速將量筒至於桌面並開始計時。
- C. 靜置 30 秒後，輕輕插入比重計不使其上下晃動，至 40 秒鐘時紀錄比重計與液面接觸處之數值。重複(2)及(3)之步驟，將兩次讀值之差控制於讀值 0.5 內方可繼續下一步驟，計算此二讀值之平均值。此數值即可計算黏粒與粉粒之含量。
- D. 繼續靜置並讀取 4 分鐘與 2 小時之讀值。每次皆於預定時間前約 10 秒鐘緩慢插入比重計，並紀錄比重計與液面接觸處之讀值，此數值可做為計算黏粒含量之用。
- E. 每次測定時應同時量測土壤溶液之溫度，若高於 67°F (19.4°C)時每增高 1°F讀值應增加 0.2，反之則降低 1°F減少 0.2。經上述實驗求得之砂粒、粉粒與黏粒百分比，再依USDA土壤質地三角表求得土壤質地種類。

美國分級系統：

$$\text{砂粒}\% = 100 - \left[\left(\frac{PS_{US}}{W} \right) \times 100 \right]$$

$$\text{黏粒}\% = \left[\left(\frac{PC}{W} \right) \times 100 \right]$$

$$\text{粉粒}\% = 100 - \text{砂粒}\% - \text{黏粒}\%$$

W：烘乾供試土之重量。

PS_{US}：靜置 40 秒鐘後之比重計讀值且經空白與溫度校正者。

PC：靜置 2 小時後之比重計讀值且經空白與溫度校正者。

3.4.2 粒徑分析

污染場址所取出各油品污染土壤使用乾篩分析，先以烘箱烘乾土壤樣品，溫度 110±5°C取烘乾樣品 500 g，以#4 (4.76 mm)至#200 (0.074 mm)號篩過篩率計算方法，依序扣除留置在特定篩號(粒徑)的土壤重量百分比。本樣品組裝#4、#20、#40、#60、



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

#100、#200 及底盤共 6 組篩網，將烘乾的土樣置入篩網內，放在搖篩機上，計算留篩百分率。

3.4.3 含水率測定

依據環保署「土壤及底泥水分含量測定方法－重量法(NIEA S280.62C)」來進行，取乾淨稱量瓶及瓶蓋置於烘箱內，以 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 乾燥 1 小時，然後蓋上蓋子移至乾燥器內冷卻至少 45 分鐘，測定加蓋稱量瓶的重量(m_0)，精稱至 10 mg。稱取 30 至 40 g 土壤置入稱量瓶中，精稱內含土壤之加蓋稱量瓶重量(m_1)，精稱至 10 mg。將土壤、稱量瓶及瓶蓋放入烘箱中，以 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 乾燥至恆重。將稱量瓶加蓋後移至乾燥器中冷卻至少 45 分鐘，取出稱量瓶，旋即精稱內含乾燥後土壤之加蓋稱量瓶重量(m_2)，精稱至 10 mg。以下式乾重為基礎計算水分含量，以重量百分比表示，精確至 0.1%(m/m)：

$$\text{水份含量 } w_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100$$

m_0 ：含蓋稱量瓶空重 (g)

m_1 ：含蓋稱量瓶及風乾樣品或田間含水土壤重 (g)

m_2 ：含蓋稱量瓶及烘乾樣品重 (g)

3.4.4 有機碳含量

利用重鉻酸鉀與濃硫酸之共同作用將有機質中之碳氧化，由氧化劑之耗用量計算其有機碳含量。首先秤取 1 g 土壤樣品，置於 500 mL 三角錐形瓶中，使用定量吸管加入過量之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液再加入濃硫酸 10 mL，輕晃 1 分鐘使其充分反應後，放至冷卻後加 100 mL H_2O 、5 mL H_3PO_4 、5 滴 Diphenylamine 指示劑，以 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定之，直至其顏色由灰藍色變成綠色為止，記錄 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液所消耗的體積。將無土壤樣品之空白組(Fe_{blank})依上述相同步驟進行，所得結果為空白實驗所消耗的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液體積。

$$\text{有機碳}(\%) = \frac{(\text{Fe}_{\text{blank}} - \text{Fe}_{\text{soil}}) \times N \times 3 \times f \times 10}{\text{土壤重量}}$$

N： $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 之當量濃度

3：C 之當量或毫當量

f： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化有機碳之比例



上述之有機碳檢測法乃美國土壤學者 Walkley 與 Black 兩人所發展，此法雖簡易可行，惟滴定終點不易辨認是其缺點。後來 Smith 與 Weldon 發展出間接滴定法後，此缺點才獲改善。此改良法之實驗步驟如下：

稱取 1 g 之土壤於 500 mL 三角錐形瓶中，加入過量 $K_2Cr_2O_7$ 及 H_2SO_4 ，待其充分反應後，加入過量之 $FeSO_4$ 或 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ，並加入 100 mL 蒸餾水，再以已知濃度之 $KMnO_4$ (約 0.3N) 滴定剩餘之 $FeSO_4$ 或 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ，滴定終點為紫色之 $KMnO_4$ 不消失為止，即溶液成淡紫色。此法需進行空白試驗，實驗過程與上述內容完全相同，僅未置入土壤樣本。

將實驗結果所得之二數據依下列公式計算土壤中之有機碳含量：

$$\text{有機碳(\%)} = \frac{(\text{土壤耗用 } MnO_4 \text{ 之 m.e. 數} - \text{空白試驗耗用 } KMnO_4 \text{ 之 m.e. 數}) \times 3 \times f \times 100}{\text{土壤重量(mg)}}$$

3.4.5 臭氧濃度測定

本計畫採用碘滴定法以測定水樣中臭氧的濃度，其原理為臭氧與碘化鉀水溶液反應生成游離碘，臭氧還原為氧氣，游離碘顯色，再以硫代硫酸鈉標準溶液進行滴定，游離碘變為碘化鈉，其反應式如下所示：

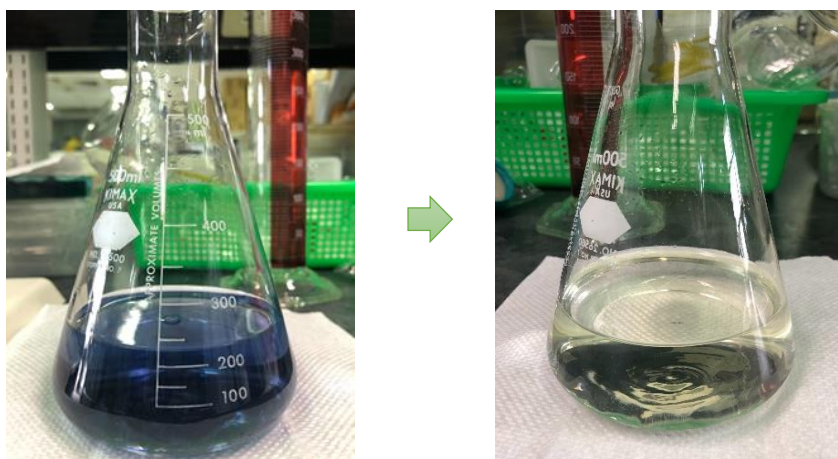
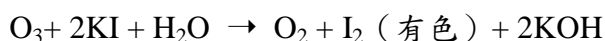


圖 3-6 滴定前後溶液顏色變化



取 20 mL 20% 碘化鉀溶液置於 500 mL 碘量瓶或具塞錐形瓶中，再加入 200 mL 待測樣本及 5 mL (1+5) 硫酸溶液，瓶口加塞，均勻混合後避光靜置 5 分鐘，再以 0.01 mole/L 硫代硫酸鈉標準溶液滴定至溶液呈淡黃色，加入約 1 mL 1% 澱粉指示劑，繼續滴定至藍色恰好消失為止，記錄消耗的硫代硫酸鈉標準溶液的體積。

將實驗結果所得之數據依下列公式計算水樣中之臭氧濃度：

$$C_{O_3} \text{ (mg/L)} = V_{Na_2S_2O_3} \times C_{Na_2S_2O_3} \times \frac{48 \div 2 \times 1000}{V_0}$$

C_{O_3} (mg/L)：臭氧濃度

$V_{Na_2S_2O_3}$ (mL)：硫代硫酸鈉標準溶液用量

$C_{Na_2S_2O_3}$ (mol/L)：硫代硫酸鈉標準溶液濃度

V_0 (mL)：取樣體積

3.4.6 目標污染物

A. 半揮發性有機物測定

半揮發性有機物將以 GC/MS 分析，GC/MS 儀器條件設定使用非分流進樣，管柱流速為 1 mL/min，注射口溫度為 310°C，掃描範圍為 50—650 amu，倍增器電壓為 1565 eV。起始溫度為 40°C，維持 5 分鐘後，再以每分鐘 4°C 升溫至 300°C，並於 300°C 維持 10 分鐘，依此升溫模式，樣品分析共需約 80 分鐘。

B. 污染土壤 TPH 分析方法

實驗室中傳統總石油碳氫化合物之分析包括將土壤樣品微波萃取方法進行萃取，然後使用 GC/MS 分析，包括下列各項步驟：

(a) 微波萃取方法(microwave extraction)

油品污染土壤中的總石油碳氫化合物包含揮發與半揮發的有機化合物，本分析方法是要以微波萃取土壤中的總石油碳氫化合物。首先秤取 5 g 土壤樣本，將秤好之土樣置入 75 mL 鐵氟龍(Teflon)萃接管內。配製 1：1 比例的二氯甲烷與甲醇萃取溶劑 40 mL，將此萃取溶劑緩緩地加入含土壤之萃接管中，使萃液與土壤混合均勻，避免土樣殘留於管壁。將微波管外壁擦拭去除溶劑殘留後，放入微波萃取系統(CEM，型號：MARS，機型：MJ-3476)中，以 800 W 之功率進行微波萃取，使其在 15 分鐘內升溫至 150°C，於 150°C 持續 15 分鐘的程序萃取。萃取後待樣品溫度降至室溫，取澄清液置



於 10 mL 的玻璃注射針筒中，針筒前端需加裝孔徑 0.22 μm 的過濾盤(材質為 PTFE, Millipore)，過濾後收集萃取液以 2 mL 之棕色瓶保存於-20°C冰箱待分析。

(b) 總石油碳氫化合物分析方法

分析 TPH 使用氣相層析質譜儀(GC/MS) (HP 7890/5977, Agilent, USA)進行有機物定性及定量分析，所使用的分離管柱為 DB-5MS (Agilent J&W, USA)，內徑 0.25 mm，管柱膜壁厚度 0.25 μm ，60 公尺長，攜帶氣體為高純度氮氣。

設定為使用不分流進樣(splitless injection)，管柱流速為 1 mL/min，注射口 310°C，掃描範圍 50~650 amu，倍增器電壓 1565 eV。起始的溫度為 40°C 維持 5 分鐘，接著每分鐘上升 4°C 到達 300°C，於該溫度維持 30 分鐘，依此升溫模式，樣品分析共需 100 分鐘。分析後的圖譜再分別以建立好的 TPH 檢量線進行濃度估算。



3.5 實驗品保/品管

(1) TPH 檢量線製備

TPH 標準混合液(C₈~C₄₀) 1 mL (Supelco, USA)中每種化合物之濃度皆為 500 mg/L。將 500 mg/L 之標準液以二氯甲烷稀釋成 2.5 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、50 mg/L 及 100 mg/L 七種濃度，儲存於 4 °C 的冰箱中，待測時自冰箱中取出，以 GC/MS 進行定性及定量分析。將 GC-MS 分析所得 TPH 在各濃度之波峰豐度(abundance)與其對應濃度建立標準檢量線，所得之決定係數(coefficient of determination) R² 值需要大於 0.995。

(2) 方法偵測極限

首先以實驗室標準品製作標準濃度檢量線，之後配置七個標準品，經過完整分析步驟，將此分析值經過運算，可得到標準偏差(standard deviation, SD)，3.14 倍標準差即為此研究之初步方法偵測極限。確認 MDL 之計算為將各個最低濃度之標準品進行第二次分析，計算其變異度(S²)，與前次分析之 S² 值比較，將較大值記為 S_A² 為分子，較小值為 S_B²，若 S_A²/S_B² < 3.05，則利用下述公式(1)計算共同標準偏差(Pooled standard deviation, Spooled)。最後以公式(2)將 Spooled 之值代入，即可求出 MDL。

$$S_{pooled} = \left[\frac{6S_A^2 + 6S_B^2}{12} \right]^{1/2} \quad \text{----- (1)}$$

$$MDL = 2.681 \times S_{pooled} \quad \text{----- (2)}$$

(3) 精密度(Precision)

精密度為一批次重複分析所得到測量值之間的差異性，一般而言會重複分析相同濃度的標準溶液七次，計算所得結果的平均值與標準偏差，再將標準偏差值除以平均值，所得之值稱為相對標準偏差(RSD)，以此表示分析系統的精密度，其值必須低於 25%。

$$\text{相對標準偏差(RSD, \%)} = (\text{標準偏差/平均值}) \times 100\%$$

本研究分析校正曲線最低濃度七次，將所得結果依照上式計算本方法之精密度。

(4) 準確度(Accuracy)

為一批次所得之分析平均值與真值的差異程度，以百分比表示，需低於 30%，計算公式如下：



準確度(Accuracy) = $\left| \text{分析平均濃度} - \text{配製理論濃度} \right| / \text{配製理論濃度} \times 100\%$ ，
本研究取校正曲線的最低濃度並分析七次，並將所得結果依照上式計算之。



3.6 進度及預期完成之工作項目

本計畫研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)如表 3-1 所示。第一年計畫進度均符合規畫完成，獲核定後並將持續第二年工作項目。

表 3-1 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

工作項目	年月	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	備註
第 1 年模場試驗														
設備建置 模場油品污染土壤採樣分析														
油品污染土壤空蝕清洗操作(未加臭氧時)														
實驗室分析														
油品污染土壤空蝕清洗操作 (加入臭氧時)														
實驗室分析														
歸納評估不同性質油品污染土壤整治效果														
第 2 年模場試驗														
模場污染底泥採樣分析														
污染底泥空蝕清洗操作 (未加臭氧時)														
實驗室分析														
污染底泥空蝕清洗操作 (加入臭氧時)														
實驗室分析														
成果報告			◎			◎			◎			◎		
工作進度估計百分比 (累 積 數)		5%	10%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	75%	80%	90%	100%	

表 3-1 (續)

預定查核點	第一年 期中	(1) 完成設備建置。 (2) 模場油品污染土壤採樣分析。 (3) 完成油品污染土壤空蝕清洗模場試驗，未加臭氧及加入臭氧後之操作之結果分析。
	第一年 期末	(1) 完成歸納評估不同性質油品污染土壤整治效果。 (2) 評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對石油碳氫化合物整治效果。
	第二年 期中	(1) 模場污染底泥採樣分析。 (2) 完成污染底泥未加臭氧及加入臭氧空蝕清洗模場試驗後之操作之結果分析。
	第二年 期末	(1) 完備發展技術之適用性及限制性。
<p>說明：</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p>		



第四章、結果與討論

本計畫目的為建立空蝕清洗油品污染土壤之最佳化條件，評估 TPH 移除效率，並觀察伴隨污染土壤清洗衍生之廢水其總有機碳、化學需氧量及總石油碳氫化合物濃度之變化，以確認單獨使用空蝕清洗污染土壤及空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗污染土壤之成效。以下各節將針對計畫第一年執行成果逐項陳述。

4.1 空蝕清洗系統建置(cavitation micro-jet shockwave soil washing, CMS)

本計畫以污染場址中實場污染土壤清洗工法進行模場試驗，使用設備為現地規模 CMS 清洗系統，如圖 4-1 所示，設計每小時之污染土壤進料量為 3 至 5 噸，每日操作時間約為 6 至 8 小時。

油品污染土壤來自台灣南部某油品污染場址之潤滑油污染土壤，土壤清洗設備亦設置在場址內，污染土壤現地開挖後即可在現場進行清洗作業。土壤清洗前進行粒徑分析，檢視及篩分其土壤質地是否適合清洗，土壤清洗所使用水源主要為清洗後之回收水，補充水源為現地土壤挖除時，降低地下水位之祛水工程，必要時補充自來水。



圖 4-1 CMS 清洗單元



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

CMS 清洗單元之清洗情形如圖 4-2 所示，在參數設定上 CMS 清洗單元之泵浦輸水量為固定之流量 $1.2 \text{ m}^3/\text{min}$ ，輸水管路 3 英吋，管中流速約為 3 m/sec ，輸水管線迴路中裝置空蝕現象產生器，喉管處收縮比為 $3:1 \sim 4:1$ ，使 CMS 清洗單元藉由流速變化，讓喉管中液體壓力變化低於水飽和蒸氣壓力，利用低於飽和蒸氣壓力之水流，造成 CMS 清洗單元之空蝕現象產生清洗污染土壤，CMS 清洗單元為批次式清洗污染土壤，其清洗桶槽容量為 3 m^3 ，CMS 清洗土壤作用時間為 10 分鐘。



圖 4-2 CMS 清洗單元清洗情形



4.2 土壤粒徑分析

污染土壤(大塊土壤、礫石、營建廢棄物預處理流程)先經過預處理步驟過篩，油品污染土壤經過預處理階段將粒徑過大、不適合土壤礫石及土塊篩分，此階段可先去除污染土壤中殘留之營建廢棄物及粒徑較大之礫石，土塊去除。破碎(解泥)單元，把粒徑 $< 5\text{ cm}$ 因油污染聚合之土塊砂礫，破碎成較小粒徑，以便進入清洗系統中清洗。乾式粗顆粒礫石篩分為將油品污染土壤中之礫石及油品污染土壤初步分離， 5 cm 以上土塊及礫石及廢棄物先行篩分。

為了解污染土壤的質地，將其進行粒徑分析，相關步驟如圖 4-3 所示，取 500 g 污染土樣置於現場實驗室之震動篩，以 4000 rpm 震動 30 分鐘，再分別秤量每層篩網之土重，以了解其粒徑分布情形，結果列於表 4-1，由結果顯示潤滑油污染土壤以砂質為主(佔 95.69%)。

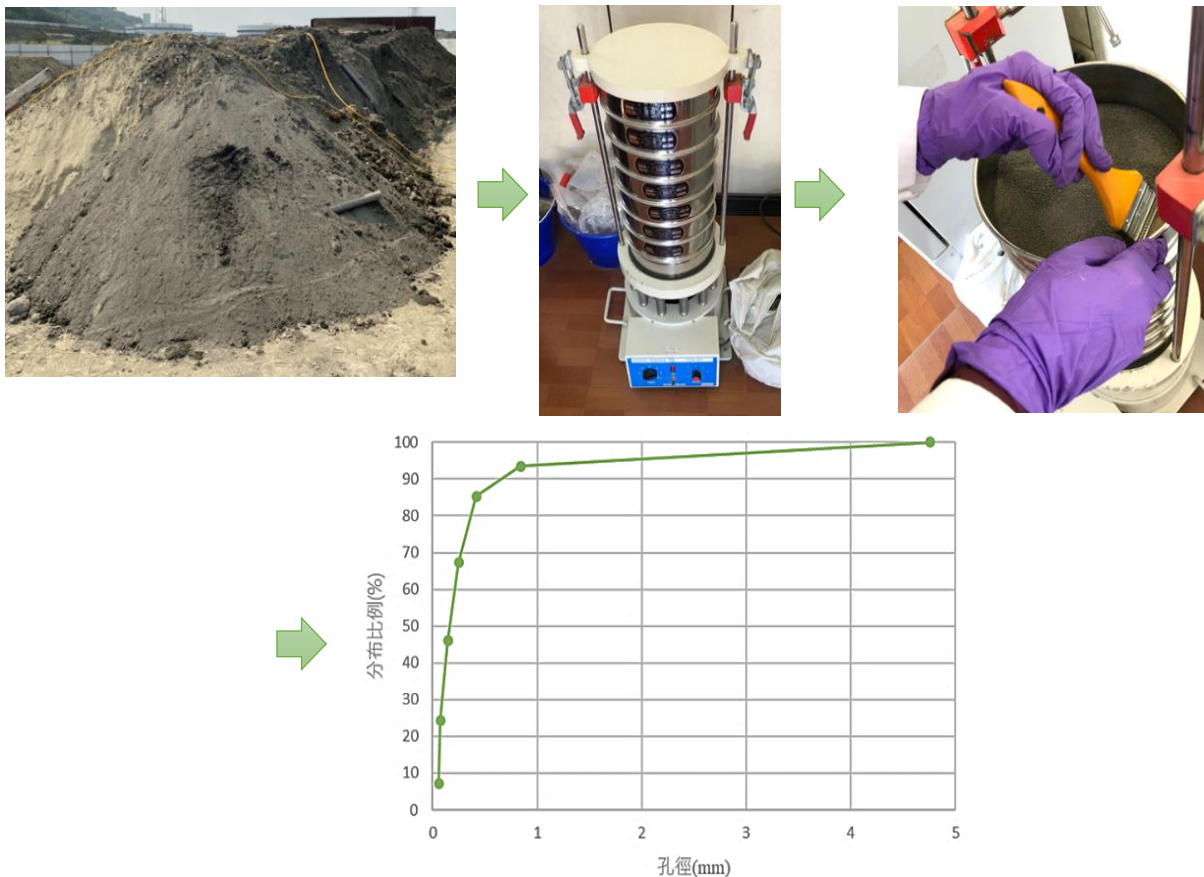


圖 4-3 潤滑油污染土壤之粒徑分析結果



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

表 4-1 潤滑油污染土壤之粒徑分析結果

篩網號	孔徑(mm)	原始污染土壤(g)	
#4	4.76	30.2	6.50%
#20	0.84	38.2	8.23%
#40	0.42	83.3	17.94%
#60	0.25	98.3	21.17%
#100	0.149	101.1	21.77%
#200	0.074	80.3	17.29%
#250	0.061	12.9	2.78%
#底	-	20.0	4.31%
乾重		464.3	-
濕重		500	-
水分		35.7	8%



4.3 污染土壤清洗效能評估

4.3.1 空氣空蝕清洗污染土壤

本場址已歷經四年整治期程，在 CMS 系統設置完成後，亦已操作及修正操作參數條件，圖 4-4 為今年第一季 1 至 3 月實場以空氣空蝕清洗潤滑油污染土壤，TPH_d之清洗效率結果，LSO 為原始潤滑油污染土壤，LSA 為經空氣空蝕清洗之潤滑油污染土壤，由圖 4-4 所示污染土壤經空蝕清洗後 TPH_d可被移除約 70.18~91.30%，經空氣空蝕清洗後之潤滑油污染土壤，濃度多可降至管制標準之下，但仍有少數批次的污染土壤，經空氣空蝕清洗後其 TPH 濃度高於 1000 mg/kg。

在本計畫執行初期階段，4 月份由於臭氧製造機尚未裝置完成，因此先以空氣進行空蝕清洗污染土壤，由各批次採樣結果(表 4-2)得知，污染土中 TPH_d 經空氣空蝕清洗後可被移除 70.07 至 83.82%，由此可證實空氣空蝕清洗之效果。

綜合今年 1 至 4 月各批次污染土壤經空氣空蝕清洗操作，TPH_d 可被移除約 70~91%，空氣空蝕清洗其效能基本上可維持一定水準。

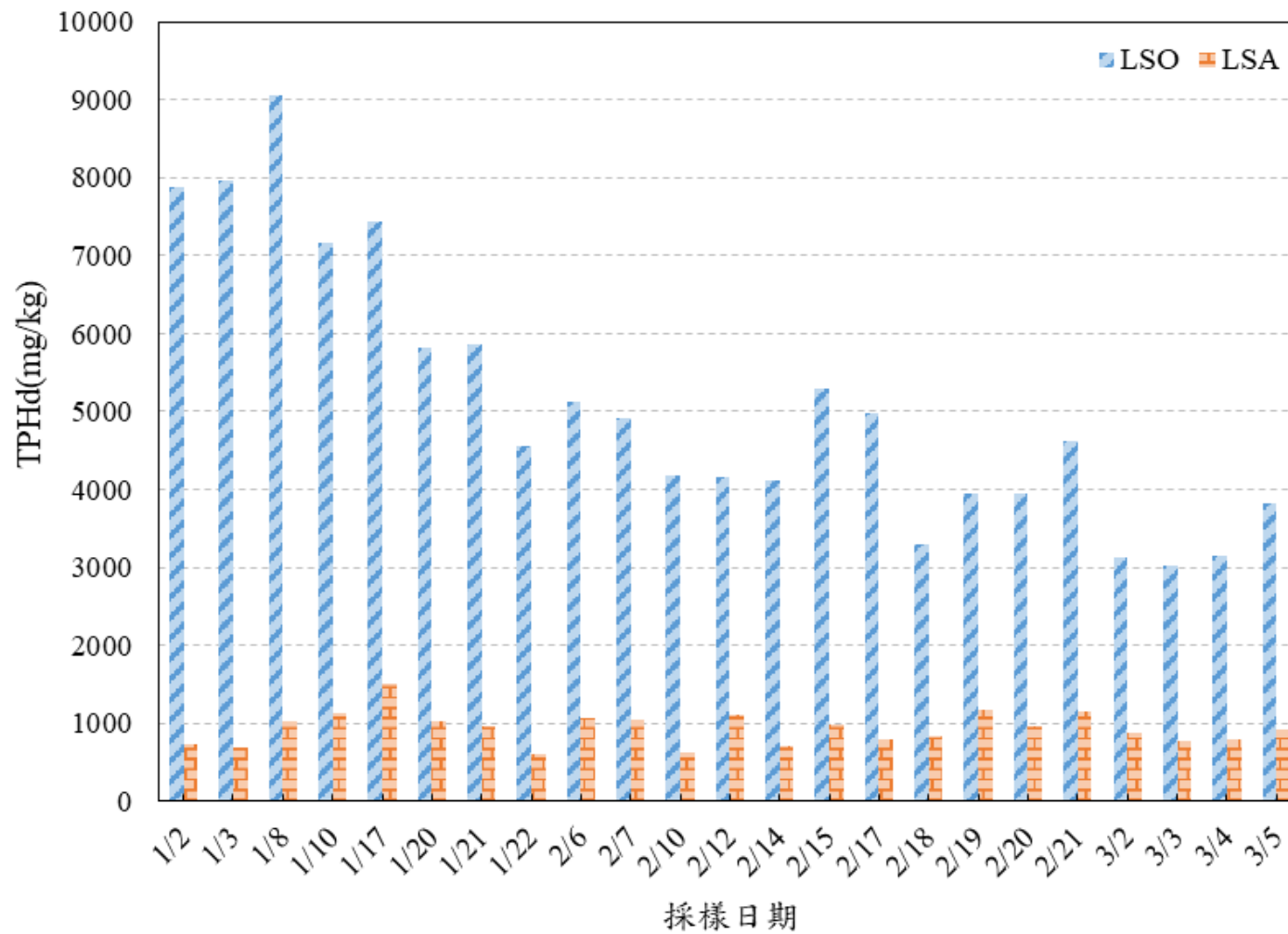


圖 4-4 經空蝕清洗之潤滑油污染土壤污染物移除

表 4-2 以空氣空蝕清洗潤滑油污染土壤之 TPH_d 檢測結果

採樣日期	TPH _d (mg/kg)		
	LWO 潤滑油污染土壤	LWA 空氣空蝕清洗後之潤 滑油污染土壤	移除率
4 月 30 日	7108.80	1537.61	78.37%
4 月 29 日	7091.10	1358.48	80.84%
4 月 28 日	8712.36	1409.68	83.82%
4 月 23 日	8098.75	2423.94	70.07%
4 月 16 日	8131.59	1696.74	79.13%

4.3.2 空蝕結合臭氧高級氧化技術

本計畫從 6 月開始執行(1)空氣進行空蝕清洗污染土壤，及(2)空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗污染土壤，臭氧製造機如圖 4-5 所示，計劃執行期間有時因實場機械運作問題，需要維修或天氣因素影響而無法順利採樣，但總體而言共進行 15 批次土壤清洗採樣。



圖 4-5 臭氧製造機



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

表 4-3 為空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土壤之 TPH_d 檢測結果，由表 4-3 檢視空氣空蝕清洗結果，可得知空氣空蝕清洗移除 TPH_d 之效率約落在 31.1% 至 83.2%，對照今年 1 至 4 月各批次污染土壤經空氣空蝕清洗操作，TPH_d 可被移除約 70~91% (圖 4-4 及表 4-2 結果所顯示)，顯然 6 月至 9 月此期間空氣空蝕清洗污染土壤效能，部份時段 TPH 移除效能不佳，甚至僅有 31%，可能為實場機械運作問題，針對效能不佳批次後續再進行重工，雖然 1 至 3 月數據 TPH 測定部分是使用 test kit 現場快篩檢測，與本計畫採用實驗室 GC/MS 檢測結果可能有些許落差，但整體而言在長期操作下，空蝕清洗污染土壤其 TPH 移除效能約介於 31~91%。

為試驗空蝕清洗時添加臭氧能否提升移除污染物的效能，於 6 月下旬開始進行試驗，臭氧添加量列於表 4-3，本計畫在 6 月 23 日至 9 月 7 日期間，空蝕清洗試驗之臭氧添加條件採 12 L/min，清洗時間為 15 分鐘，由表 4-3 顯示在空蝕結合臭氧高級氧化技術，移除 TPH_d 之效率約介於 19.15% 至 88.96%，而對照同批次土壤單純以空氣空蝕清洗清洗 15 分鐘之移除效率為 31.11% 至 83.15%；顯然添加臭氧與空蝕技術對 TPH 移除率並未有具體顯著效果，甚至在其中四個批次試驗中，添加臭氧對 TPH 移除率反而比未添加者差。

為進一步評估空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗污染土壤之效能，自 9 月 15 日開始增加臭氧添加量，首先將臭氧添加量提升至 20 L/min，並延長清洗時間為 20 分鐘，同時增加添加臭氧土壤清洗批次 (LSZ1 及 LSZ2)，因係針對臭氧效果之評估，因此未單獨計算空氣空蝕清洗之 TPH 移除率。當臭氧添加量提升至 20 L/min，TPH 移除效率為 82.12-85.32%，比較臭氧添加條件 12 L/min 之 TPH 移除率 31.11% 至 83.15% 為高。因此初步研判適當增加臭氧添加量，對 TPH 移除效能具提升作用。

基於此原則在 9 月 21 日開始將臭氧添加量提升至 24 L/min，清洗時間為清洗 20 分鐘，所測得 TPH 移除率介於 64.36~81.20%。與臭氧添加量為 20 L/min 之 TPH 移除率相近，因此由目前試驗結果得知臭氧添加量為 20 L/min、清洗時間為 20 分鐘之移除效率較佳，但就目前試驗數據，欲比較添加臭氧與否對 TPH 移除率提升是否有幫助，可能需更多批次試驗，方能提供較明確方向。

綜合各項操作條件包括空氣空蝕清洗污染土壤，空蝕結合不同臭氧濃度之高級氧化技術清洗污染土壤，各項結果如圖 4-6 所示，未來操作參數之選擇，將以此基線為依據。

表 4-3 空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土壤之 TPH_d 檢測結果

採樣日期	臭氧 添加量 (L/min)	清洗時間 (min)	TPH _d (mg/kg)						
			LSO 潤滑油污染 土壤	LSA 空氣空蝕清 洗後之潤滑 油污染土壤	TPH 移除率 (%)	LSZ1 空蝕結合臭氧 清洗後之潤滑 油污染土壤	TPH 移除率 (%)	LSZ2 空蝕結合臭氧 清洗後之潤滑 油污染土壤	TPH 移除率 (%)
空蝕結合臭氧清洗污染土壤									
10 月 20 日	24	20	1889.49	-	-	500.35	73.52	474.54	74.89
10 月 13 日	24	20	7823.94	-	-	1701.32	78.25	2788.32	64.36
9 月 21 日	24	20	7063.63	-	-	1428.38	79.78	1327.92	81.20
9 月 15 日	20	20	8786.37	-	-	1571.26	82.12	1290.07	85.32
9 月 7 日	12	15	6217.94	3147.69	49.38	4447.38	28.48	-	-
8 月 21 日	12	15	11814.94	1991.17	83.15	1303.96	88.96	-	-
8 月 12 日	12	15	6179.45	3958.85	35.94	4996.30	19.15	-	-
7 月 30 日	12	15	6981.52	4809.71	31.11	3092.27	55.71	-	-
7 月 21 日	12	15	8189.91	2482.18	69.69	3107.71	62.05	-	-
6 月 30 日	12	15	3251.64	1798.51	44.69	1805.52	44.47	-	-
6 月 23 日	12	15	5866.41	2228.12	62.02	3111.29	46.96	-	-
空氣空蝕清洗污染土壤									
4 月 30 日	-	10	7108.80	1537.61	78.37				
4 月 29 日	-	10	7091.10	1358.48	80.84				
4 月 28 日	-	10	8712.36	1409.68	83.82				
4 月 23 日	-	10	8098.75	2423.94	70.07				
4 月 16 日	-	10	8131.59	1696.74	79.13				

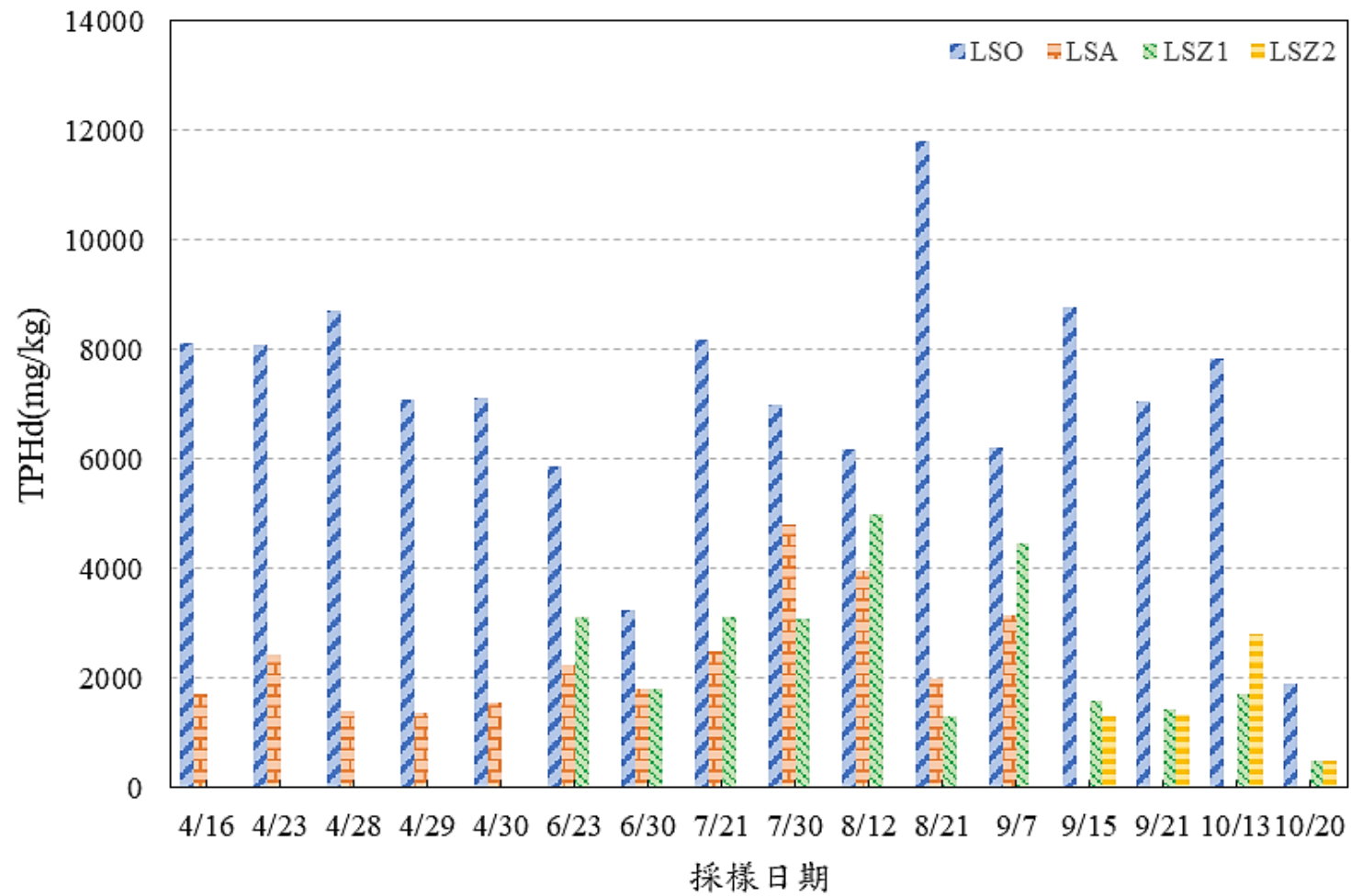


圖 4-6 空蝕清洗潤滑油污染土壤之 TPH_d 檢測結果



4.4 清洗用水之水質參數檢測

4.4.1 清洗後之臭氧濃度

為試驗於空蝕清洗時添加臭氧能否提升移除污染物的效能，於 6 月中旬開始進行臭氧添加試驗，臭氧添加條件列於表 4-4，其中 LWZ 為加入臭氧清洗潤滑油污染土後之清洗水，數字 1、2 分別為批次，空蝕清洗試驗臭氧添加條件及清洗後之臭氧濃度(O₃)檢測結果如表 4-4。在 6 月 23 日至 9 月 7 日期間，空蝕清洗試驗之臭氧添加條件採 12 L/min，清洗時間為 15 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.48 mg/L，9 月 15 日開始增加臭氧添加量，將臭氧添加量提升至 20 L/min，並延長清洗時間為 20 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.6 mg/L 至 0.72 mg/L，在 9 月 21 日開始將臭氧添加量提升至 24 L/min，清洗時間為清洗 20 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.90 mg/L 至 0.96 mg/L。

表 4-4 空蝕清洗試驗臭氧添加條件及清洗後之臭氧濃度(O₃)檢測結果

採樣日期	臭氧添加量 (L/min)	空蝕清洗時間 (min)	O ₃ (mg/L)	
			LWZ1	LWZ2
10 月 20 日	24	20	0.96	0.96
10 月 13 日	24	20	0.96	0.96
9 月 21 日	24	20	0.90	0.96
9 月 15 日	20	20	0.60	0.72
9 月 7 日	12	15	0.48	-
8 月 21 日	12	15	0.48	-
8 月 12 日	12	15	0.48	-
7 月 30 日	12	15	0.48	-
7 月 21 日	12	15	0.48	-
6 月 30 日	12	15	0.48	-
6 月 23 日	12	15	0.48	-



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

4.4.2 清洗後之 pH 值及溶氧濃度

為了瞭解污染土壤清洗水質參數之變化，表 4-5 為清洗用水之 pH 值及溶氧濃度 (DO) 檢測結果，LWO 為原始循環清洗用水、LWA 為以一般空氣清洗潤滑油污染土後之清洗水、LWZ 為加入臭氧清洗潤滑油污染土後之清洗水(1、2 為批次)，整體而言原始循環清洗用水 pH 值均介於 7.14~7.97，當以一般空氣空蝕清洗潤滑油污染土後，清洗水 pH 值介於 7.42~7.87，一般 pH 值均維持在 8 以下範圍。

採用空氣空蝕清洗加入臭氧，當臭氧添加條件採 12 L/min 時，清洗潤滑油污染土壤後之清洗水其 pH 值介於 7.37~7.98，9 月 15 日開始增加臭氧添加量，將臭氧添加量提升至 20 L/min，並延長清洗時間為 20 分鐘，清洗潤滑油污染土壤後之清洗水 pH 值介於 7.72~7.74，在 9 月 21 日開始將臭氧添加量提升至 24 L/min，清洗時間為清洗 20 分鐘，清洗潤滑油污染土壤後之清洗水 pH 值介於 7.47~7.86。不論是空氣空蝕清洗潤滑油污染土壤或空氣空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土壤操作模式，使用後之清洗用水 pH 值維持在 7.42~7.98 之間。

原始循環清洗用水其 DO 值介於 3.01~5.45 mg/L，當以一般空氣空蝕清洗潤滑油污染土壤後，清洗水 DO 值均介於 1.15~4.68 mg/L，當以空氣空蝕清洗加入臭氧，而臭氧添加條件為 12 L/min 時，清洗潤滑油污染土壤後之清洗水 DO 值介於 1.26~4.29 mg/L，9 月 15 日開始增加臭氧添加量，將臭氧添加量提升至 20 L/min，並延長清洗時間為 20 分鐘，清洗潤滑油污染土壤後之清洗水 DO 值介於 3.20 mg/L 至 3.46 mg/L，在 9 月 21 日開始將臭氧添加量提升至 24 L/min，清洗時間為清洗 20 分鐘，清洗潤滑油污染土壤後之清洗水 DO 值介於 2.92 mg/L 至 3.69 mg/L。不論是空氣空蝕清洗潤滑油污染土或空氣空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土之操作模式，使用過之清洗用水之 DO 值維持在 1.15~4.68 mg/L 之間。



表 4-5 清洗用水之 pH 值及溶氧濃度(DO)檢測結果

採樣日期	pH 值				DO(mg/L)			
	LWO	LWA	LWZ1	LWZ2	LWO	LWA	LWZ1	LWZ2
10 月 20 日	7.28	-	7.69	7.86	4.52	-	3.08	3.13
10 月 13 日	7.39	-	7.69	7.74	4.81	-	3.11	2.92
9 月 21 日	7.25	-	7.47	7.59	4.22	-	3.56	3.69
9 月 15 日	7.38	-	7.72	7.74	5.45	-	3.46	3.20
9 月 7 日	7.57	7.87	7.94	-	5.31	2.65	3.69	-
8 月 21 日	7.97	7.68	7.37	-	4.22	2.98	3.05	-
8 月 12 日	7.72	7.79	7.98	-	4.76	3.24	4.29	-
7 月 30 日	7.74	7.49	7.76	-	4.34	1.15	1.26	-
7 月 21 日	7.86	7.58	7.74	-	3.01	3.22	4.10	-
6 月 30 日	7.77	7.84	7.80	-	4.24	2.96	3.99	-
6 月 23 日	7.14	7.42	7.58	-	4.73	3.38	3.81	-
4 月 28 日	7.67	7.85	-	-	5.05	4.68	-	-
4 月 23 日	7.62	7.78	-	-	4.41	1.30	-	-
4 月 16 日	7.33	7.59	-	-	3.12	2.33	-	-

4.4.3 清洗後之總有機碳(TOC)、化學需氧量(COD)及總石油碳氫化合物(TPH_d)

清洗用水之總有機碳(TOC)、化學需氧量(COD)及總石油碳氫化合物(TPH_d)之變化。檢測結果列於表 4-6，LWO 為原始循環清洗用水、LWA 為以一般空氣清洗潤滑油污染土後之清洗水、LWZ 為加入臭氧清洗潤滑油污染土後之清洗水(1、2 為批次)。在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，清洗水 TOC 呈現增加的狀態，TOC 由 4.3~6 mg/L 增加為 27.1~50.0 mg/L，在採用空氣空蝕結合臭氧清洗污染土壤後，臭氧添加條件為 12 L/min 時，清洗水 TOC 呈現增加的狀態，TOC 由 7.2~20.7 mg/L 增加為 12.1~31.1 mg/L，添加臭氧條件為 20 L/min 時，清洗水 TOC 由 2.9 mg/L 增加為 7.7 mg/L，添加臭氧條件為 24 L/min 時，清洗水 TOC 由 1.9~2.8 mg/L 增加為 8.0~27.7 mg/L，檢視圖 4-7，就理論而言，在各批次操作多數情況下，添加臭氧可與水中 TOC 作用，減少水中 TOC 濃度，但其 TOC 濃度減少狀況較諸空氣空蝕清洗廢水並不明顯。

表 4-6 清洗用水之 TOC、COD 及 TPH_d 檢測結果

採樣日期	TOC(mg/L)				COD(mg/L)				TPH _d (mg/L)			
	LWO	LWA	LWZ1	LWZ2	LWO	LWA	LWZ1	LWZ2	LWO	LWA	LWZ1	LWZ2
10 月 20 日	2.10	-	23.0	19.0	5.00	-	67.8	56.2	0.28	-	4.11	3.65
10 月 13 日	1.90	-	17.7	11.4	5.00	-	53.0	33.0	0.35	-	5.44	4.24
9 月 21 日	2.40	-	8.00	12.3	6.30	-	25.4	40.9	0.65	-	3.08	4.71
9 月 15 日	2.80	-	12.7	27.7	6.40	-	37.7	56.1	0.34	-	3.17	5.21
9 月 7 日	2.90	9.90	7.70	-	5.70	30.3	24.9	-	0.50	3.04	2.42	-
8 月 21 日	7.20	14.2	26.2	-	21.3	43.4	85.4	-	2.24	3.48	6.15	-
8 月 12 日	13.1	32.0	31.1	-	22.9	44.7	45.3	-	1.48	3.47	2.81	-
7 月 30 日	7.30	21.6	21.8	-	24.2	84.3	90.3	-	1.82	3.76	5.72	-
7 月 21 日	8.60	26.3	22.1	-	28.8	102	122	-	0.87	5.06	4.55	-
6 月 30 日	8.40	11.7	12.1	-	28.7	38.1	70.9	-	-	-	-	-
6 月 23 日	20.7	28.1	23.9	-	62.6	85.5	70.9	-	-	-	-	-
4 月 28 日	4.30	27.1	-	-	24.4	87.9	-	-	2.04	6.64	-	-
4 月 23 日	6.00	50.0	-	-	24.2	146	-	-	1.43	17.6	-	-
4 月 16 日	5.30	42.1	-	-	16.0	260	-	-	0.61	12.1	-	-

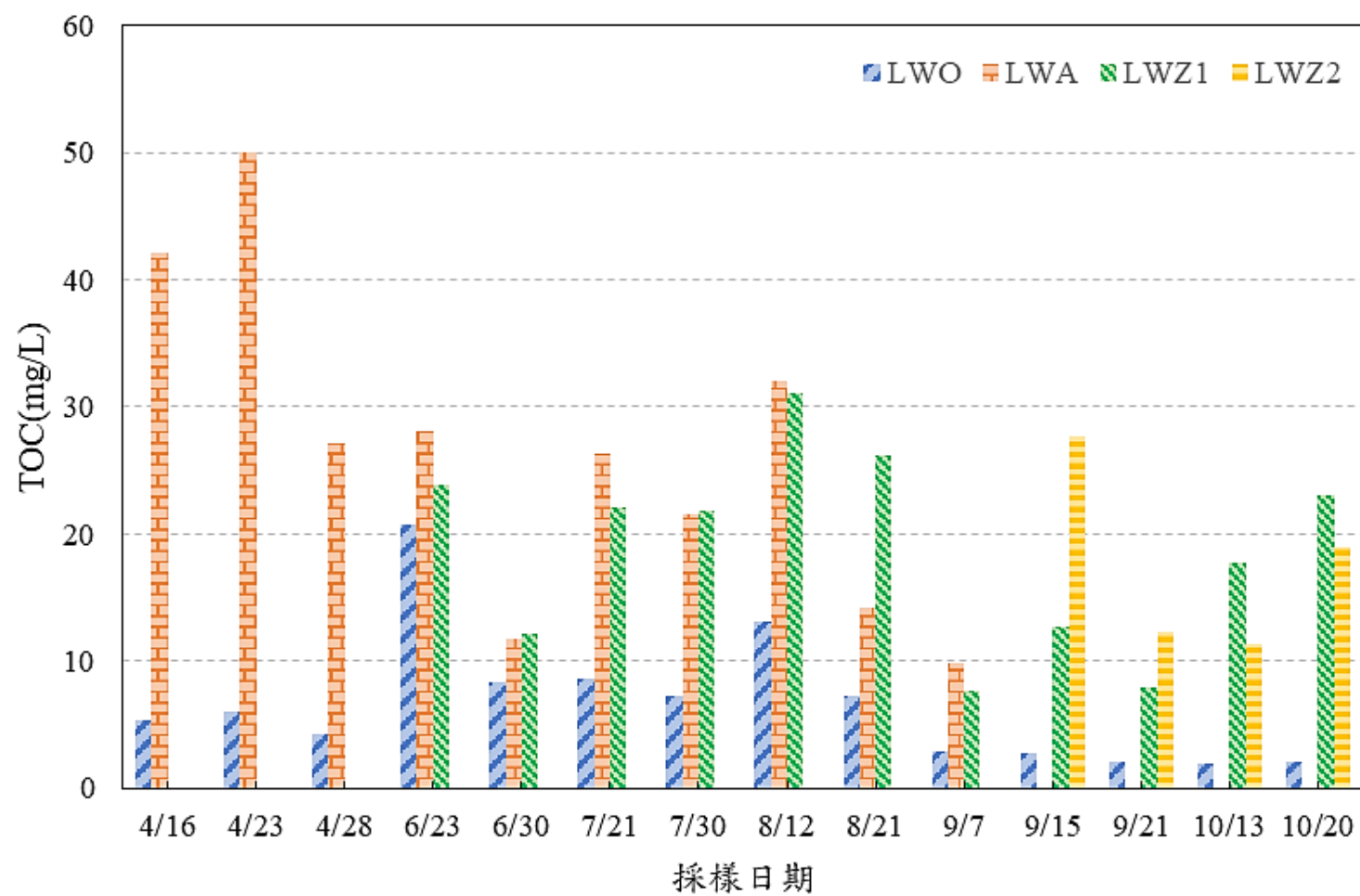


圖 4-7 清洗用水之 TOC 檢測結果



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，清洗水中 COD 呈現顯著增加的狀態，COD 由 16~24.4 mg/L 增加為 87.9~260 mg/L，在採用空氣空蝕結合臭氧清洗污染土壤後，臭氧添加條件為 12 L/min 時，清洗水 COD 呈現增加的狀態，水中 COD 呈現由 21.3~62.6 mg/L 增加為 45.3~122 mg/L，添加臭氧並未減少水中 COD 濃度。當添加臭氧條件為 20 L/min 時，清洗水 COD 由 5.7 mg/L 增加為 24.9 mg/L，較空氣空蝕清洗污染土壤之廢水之 COD 為 30.3 mg/L 低，添加臭氧減少水中 COD 濃度，添加臭氧條件為 24 L/min 時，清洗水 COD 由 5.0~6.4 mg/L 增加為 25.4~56.1 mg/L，檢視圖 4-8，在多批次操作多數情況下，添加臭氧並未與水中 COD 作用，減少水中 COD 濃度。

檢視水中 TPH 濃度如圖 4-9，清洗廢水除 CMS 操作初期外，TPH 濃度多能維持在 10 mg/L 以下，比較空氣空蝕清洗污染土壤之廢水，與空氣空蝕結合臭氧清洗污染土壤之廢水中，TPH_d 差距並不大，添加臭氧並未與水中 TPH 作用，達成減少水中 TPH 濃度，可能與清洗時間較短有關。

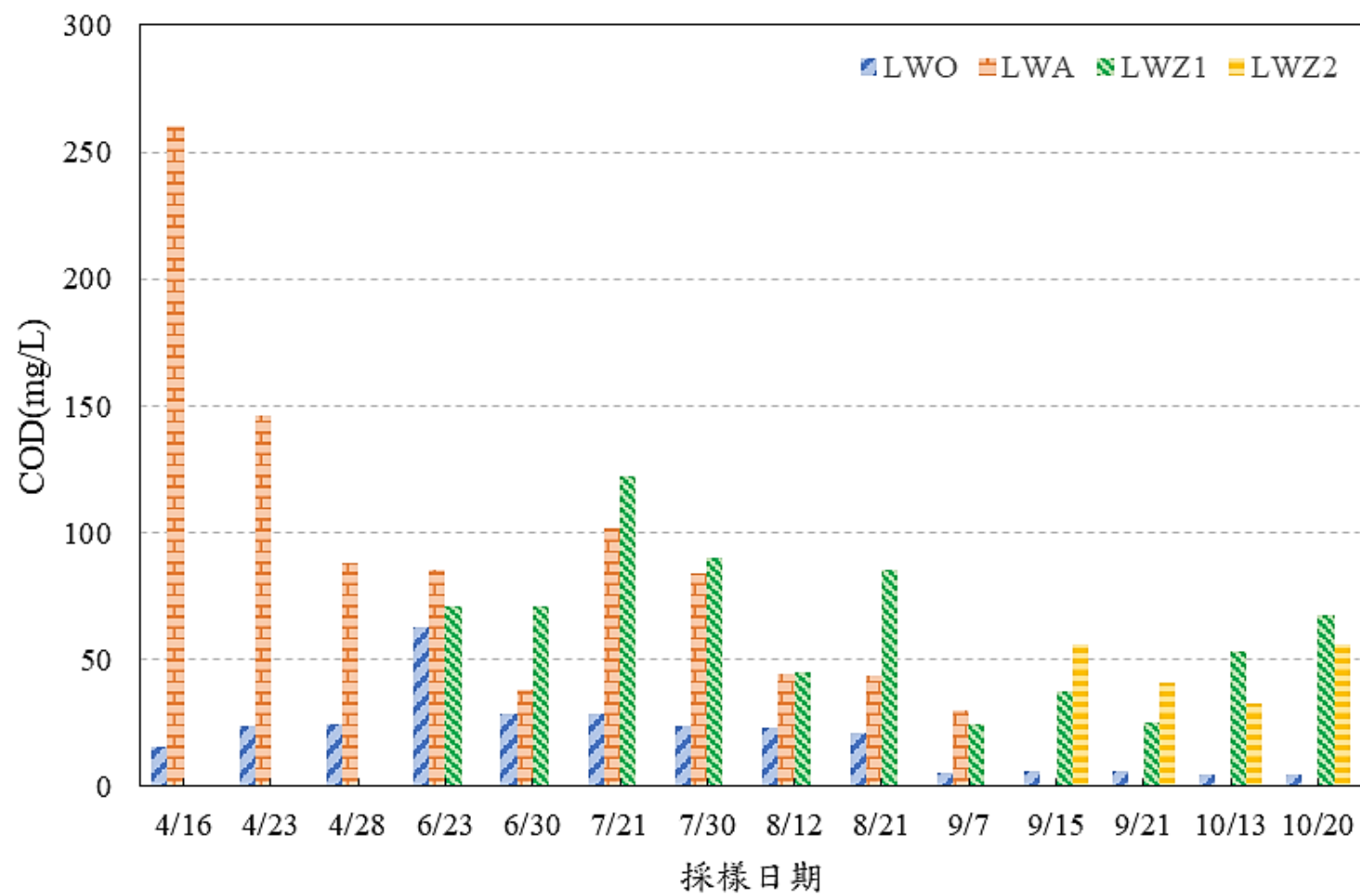


圖 4-8 清洗用水之 COD 檢測結果

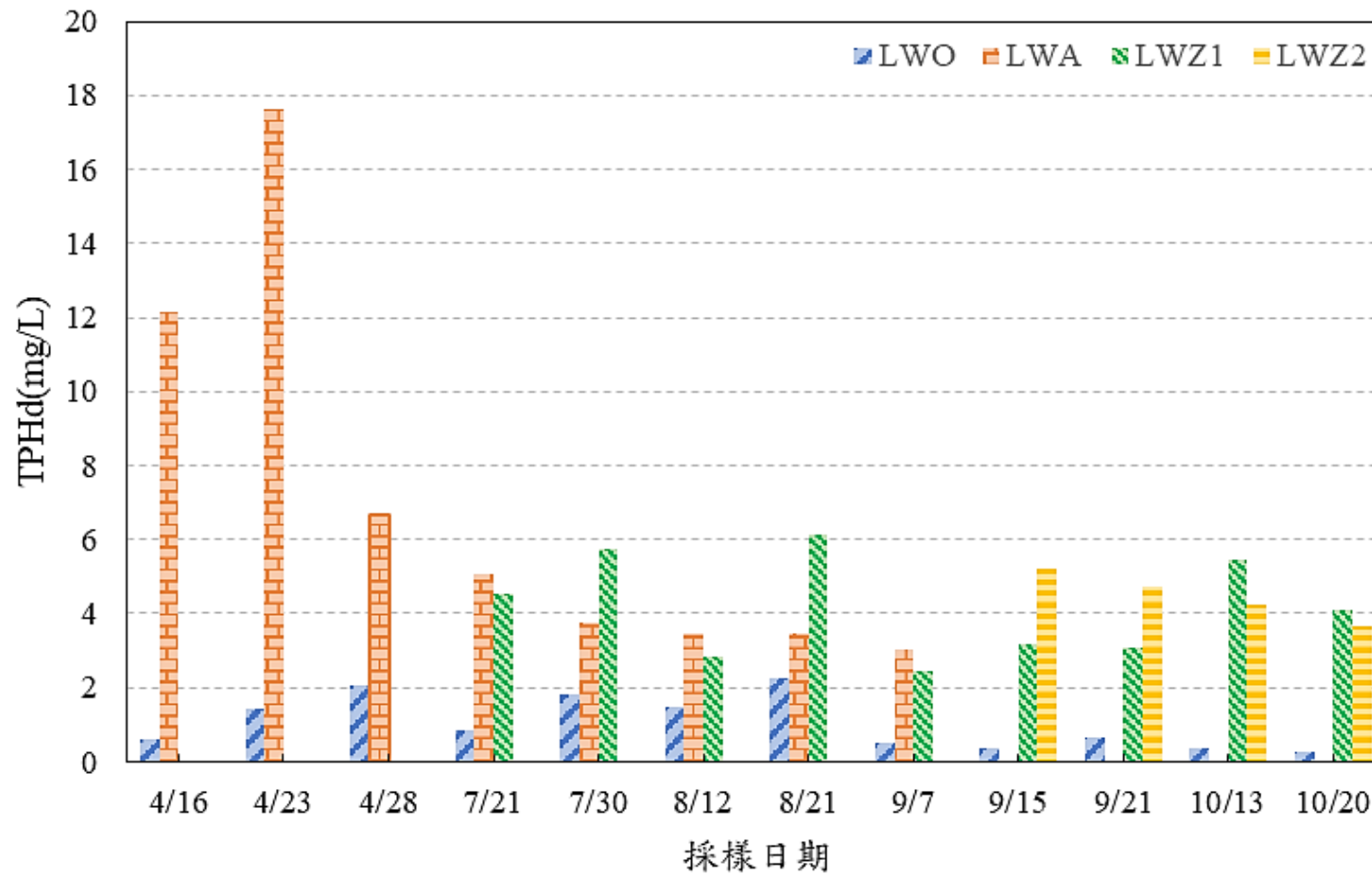


圖 4-9 清洗用水之 TPH_d 檢測結果



4.5 空蝕清洗與傳統搓洗清洗方法比較

油品污染土壤經過土壤清洗步驟，以水清洗的情形下，一些污染油品可能會溶於水中或上浮到水面，然後清洗砂、細砂和砂礫可以在洗滌單元中排出，使用粒徑分離方式分離洗滌土中的極細砂、粉土和黏土從較大顆粒的土壤中分離出來，部分洗滌水則再利用、部分去除污染的洗滌水需經過再處理，有時候污染會在洗滌水中被去除，這就是油品污染土壤減量的概念(USEPA, 2001)。

最後殘餘污染物的處理方式，含有大部分污染物的粉土和黏土都吸附有污染物，或是溶於水中，因此，大多數情況下，粉土和黏土需要進一步使用其他方法一起使用完成清理；例如合併生物整治或熱脫附處理。因此，土壤清洗一般都常被認為是一種介質轉移技術或是說重新分配於清洗水中，也就是污染物從土壤轉移至水中或是較細顆粒的粉、黏土上。清洗污染物時，所產生的污水需要用適合處理水污染物的技術進行再處理、也可確保污染物質不會再次污染清洗好的土壤，或者再利用於清洗作業。

一般而言大多數都採用以上方法，經過上述土壤洗滌的方法後，較大的部分乾淨砂土其實可以返回現場繼續使用。使用搓洗清洗技術就是從較粗的顆粒中去除黏附的污染物膜，以水與洗滌劑加入到搓洗清洗單元中的污染土壤中，表4-7為傳統搓洗清洗系統與空蝕清洗系統之用水量、清洗效果、凝劑、助凝劑使用等項目之比較。

當空蝕氣泡破裂時，它們迫使能量液體進入非常小的體積，從而氣化產生高溫點和發射衝擊波，雖然微氣泡的塌陷是相對低能量的事件，但連續不斷的空蝕效應可提供高密度局部化的微氣泡塌陷。於是可利用此大量微觀衝擊波現象，就如同有無數支的小尖錐以極高的頻率持續的點壓力或是震波，打擊於管內水流中的土壤油品污染團塊上。

依據前人研究，若以此空蝕氣泡微觀物理衝擊效應，設計一應用空蝕技術清洗單元能連續取得空蝕氣泡破裂的瞬間高爆力、高壓力、高溫(Brennen, 1995; Poulain et al., 2015; Jung, 2016; Ramsey, 2013; Soyama, 2017)，如圖2-4-4-1空蝕氣泡爆破影像連續照片所顯示亦可見電擊時於水中瞬間產生氣化現象之爆破力量，可作為破碎污染土壤之細小土壤團塊，清洗吸附於其上之殘留油品，或是清洗吸附於細砂，極細砂甚至於粉土、黏土之附著油品。

研究以CMS土壤清洗技術，作為清洗油品污染土壤之方法，以應用此技術製作之清洗單元整合於土壤清洗系統，以空蝕氣泡破滅時所產生之作用力分離油品與砂、粉土及黏土小



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

團塊，重新打散污染物，再次於清洗水中重新分配、吸附，並藉由空蝕現象所產生之微泡，利用微泡(micro bubble)吸附污染油品(Gotoh et al., 2006)，甚至於吸附已沾黏污染物之細小坩土、黏土，於污染物重新分散於水中時，迅速上浮至清洗水水面(Klopfer, 2015)

空蝕清洗系統無需另外增加清洗用水即可提高洗淨率；空蝕清洗時土壤混合泥水，可藉由所產生的微泡直接使含油坩、黏土上浮達到油水分離，無需另外添加藥劑來分離油污；而泥水以離心機脫水後，降低脫水污泥之含水率，水則進行處理後再循環利用。

表 4-7 傳統搓洗清洗系統與空蝕清洗系統清洗之比較

項目	傳統搓洗清洗系統	空蝕清洗系統
用水量	搓洗清洗系統清洗處理時需使用大量水源。	接續搓洗清洗系統之清洗水，無增加任何使用水即可強化洗淨作用。
清洗效果	以粒徑分級原理分離礫石、粗砂、較細顆粒之中砂至極細砂，油品污染清洗效果不明。	補強搓洗不足之部分，以空蝕清洗系統針對粒徑<0.25 mm之土壤顆粒清洗，利用空蝕微泡洗淨力破碎，增強分離油品及砂、土，粒徑>0.074 mm之砂質土壤洗淨率最高可達93%。
洗淨藥劑使用	污水仍持續殘留界面活性劑及油污無法處理，需進行大量污水及油水分離處理。	清洗時土壤混合泥水，藉由產生微泡直接使含油之坩土、黏土，油能上浮回收油水分離，無需使用藥劑分離油污。
混凝劑、助凝劑使用	含油污泥沉降處理，需加入混凝劑、助凝劑。	泥水則以離心機脫水後，降低脫水污泥含水率，水則進行再利用，減少清洗時用水量。
優劣	細顆粒清洗處理不易，水源回收不易，殘餘管理不易。	細顆粒清洗處理成果佳，配合高效分離設備或可增加清洗減量效能。
適用性	1. 目前空蝕清洗系統使用僅限於清洗TPH污染土壤，其他污染物質污染適用性尚未明確。 2. 目前試驗僅運用於潤滑油污染砂土，其適用性尚未明確。	
限制性	1. 空蝕清洗系統清洗後殘餘土壤需處理。 2. 以經濟效益而言，污染土壤坩、黏土含量過高者，清洗後殘餘土壤坩、黏土含量高；其含水重量亦高，空蝕土壤清洗將較不具經濟效益。	



第五章、結論與建議

當油品污染土壤所含砂粒(sand)的比例具有較高百分比時，應用土壤清洗(soil washing)技術，可快速減少污染土壤量體且較節省經費，而一般土壤清洗的搓洗清洗(attrition scrubbing)技術利用水和添加界面活性劑(surfactant)進行清洗，除去附著在粗顆粒土壤的污染物，後續採用粒徑分離的方法，使清洗完成的粗顆粒土壤與受污染的細顆粒土壤分離，這通常需要相當多的水源、繁複的污水處置，及大量細顆粒污染土壤的後續處理。

本計畫使用更簡潔的方法，利用空蝕(cavitation)現象，使清洗水在短時間經壓力變化形成空蝕氣泡的生成與破滅，造成連續的破碎衝擊力量，探討利用此空蝕力量應用於土壤清洗之可行性，同時利用空蝕結合臭氧微米氣泡處理污染土壤，建立整治操作最佳條件，期望透過本研究所發展之離地土壤清洗整治技術，突破現有整治技術瓶頸，發展本土化且實際可行之整治技術。

首先在應用產生空蝕現象研究發現，文氏管(Venturi tube)喉管產生空蝕之壓力條件實際遠低於水在當時溫度下所具有的飽和蒸氣壓，才足以產生空蝕現象。研究亦發現文氏管於空蝕現象產生時，加入空氣後由空蝕現象破碎空氣後可產生微米氣泡，使水中溶氧增加，另以空蝕現象破碎空氣後之微米氣泡大小10~100 μm 氣泡數量，計算空氣進入文氏管時所可能受到之空蝕現象衝擊數量，其結果將顯示管內水流受衝擊數可能達每秒25百萬次~25,464百萬次，研究亦發現空蝕現象生成能量將使清洗水溫提高。

在實場土壤清洗系統試運轉測試結果發現，油品污染土壤總石油碳氫化合物濃度範圍介於1500~12000 mg/kg之間，空蝕技術清洗單元清洗粒徑0.074~0.25 mm土壤中TPH之濃度去除率最高可達70~91%，以電子顯微鏡觀察油品污染土壤以空蝕技術清洗單元清洗前及清洗後各粒徑表面油污附著情形，空蝕技術可確實清洗中、細、極細砂表面。1至4月各批次污染土壤經空氣空蝕清洗操作，TPH_d可被移除約70~91%，6月至9月此期間空氣空蝕清洗污染土壤效能，部份時段TPH移除效能不佳，空氣空蝕清洗移除TPH_d之效率約落在31.1%至83.2%，可能為實場機械運作問題，針對效能不佳批次後續再進行重工，但整體而言在長期操作下，空蝕清洗污染土壤其TPH移除效能約介於31~91%。研究結果證實，應用空蝕技術清洗油品污染土壤，能於不使用界面活性劑之情形下進行土壤清洗，細顆粒污染土壤清洗成效，較搓洗清洗單元，清洗粗顆粒污染土壤其清洗效果較佳，可將以往用搓洗清洗單元難以處理之中、細、極細砂清洗至土壤污染管制標準之下。



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

在評估空蝕清洗時添加臭氧提升移除污染物的效能工作上，於 6 月下旬開始進行試驗，在 6 月 23 日至 9 月 7 日期間，空蝕清洗試驗之臭氧添加條件為 12 L/min，清洗時間為 15 分鐘，在空蝕結合臭氧高級氧化技術移除 TPH_d 之效率約介於 19.15% 至 88.96%，而對照同批次土壤單純以空氣空蝕清洗清洗 15 分鐘之移除效率為 31.11% 至 83.15%；顯然添加臭氧與空蝕技術對 TPH 移除率並未有具體顯著效果，甚至在其中四個批次試驗中，添加臭氧對 TPH 移除率反而比未添加者較差。

為進一步評估空蝕結合臭氧高級氧化技術清洗污染土壤之效能，自 9 月 15 日開始增加臭氧添加量，首先將臭氧添加量提升至 20 L/min，並延長清洗時間為 20 分鐘，同時增加每日添加臭氧土壤清洗採樣批次(LSZ1 及 LSZ2)，當臭氧添加量提升至 20 L/min，TPH 移除效率為 82.12~85.32%，比較臭氧添加條件 12 L/min 之 TPH 移除率 31.11% 至 83.15% 為高。因此初步研判適當增加臭氧添加量，對 TPH 移除效能具提升作用。基於此原則在 9 月 21 日開始將臭氧添加量提升至 24 L/min，清洗時間為清洗 20 分鐘，所測得 TPH 移除率介於 64.36~81.20%。與臭氧添加量為 20 L/min 之 TPH 移除率相近，因此由目前試驗結果得知臭氧添加量為 20 L/min、清洗時間為 20 分鐘之移除效率較佳，但就目前試驗數據，欲比較添加臭氧與否對 TPH 移除率提升是否有幫助，可能需更多批次試驗，方能提供較明確方向。

針對清洗水之水質在空蝕清洗試驗之臭氧添加條件採 12 L/min，清洗時間為 15 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.48 mg/L，將臭氧添加量提升至 20 L/min，並延長清洗時間為 20 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.6 mg/L 至 0.72 mg/L，臭氧添加量提升至 24 L/min，清洗時間為清洗 20 分鐘，清洗後之臭氧濃度維持在 0.90 mg/L 至 0.96 mg/L。

在本計畫中不論是空氣空蝕清洗潤滑油污染土壤或空氣空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土壤操作模式，使用後之清洗用水 pH 值維持在 7.42~7.98 之間。不論是空氣空蝕清洗潤滑油污染土或空氣空蝕結合臭氧清洗潤滑油污染土之操作模式，使用過之清洗用水之 DO 值維持在 1.15~4.68 mg/L 之間。在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，清洗水 TOC 呈現增加的狀態，TOC 由 4.3~6 mg/L 增加為 27.1~50.0 mg/L，在採用空氣空蝕結合臭氧清洗污染土壤後，臭氧添加條件為 12 L/min 時，TOC 由 7.2~20.7 mg/L 增加為 12.1~31.1 mg/L，當添加臭氧條件為 20 L/min 時，清洗水 TOC 由 2.9 mg/L 增加為 7.7 mg/L，添加臭氧條件為 24 L/min 時，清洗水 TOC 由 1.9~2.8 mg/L 增加為 8.0~27.7 mg/L。

在採用空氣空蝕清洗污染土壤後，清洗水中 COD 呈現顯著增加的狀態，COD 由 16~24.4 mg/L 增加為 87.9~260 mg/L，當臭氧添加條件為 12 L/min 時，清洗水中 COD 呈現由 21.3~62.6 mg/L 增加為 45.3~122 mg/L，當添加臭氧條件為 20 L/min 時，清洗水 COD 由 5.7



mg/L 增加為 24.9 mg/L，添加臭氧條件為 24 L/min 時，清洗水 COD 由 5.0~6.4 mg/L 增加為 25.4~56.1 mg/L，在多批次操作多數情況下，添加臭氧並未與水中 COD 作用，減少水中 COD 濃度。

清洗廢水除 CMS 操作初期外，TPH 濃度多能維持在 10 mg/L 以下，比較空氣空蝕清洗污染土壤之廢水，與空氣空蝕結合臭氧清洗污染土壤之廢水中，TPH_d 差距並不大，添加臭氧並未與水中 TPH 作用，達成減少水中 TPH 濃度，可能與清洗時間較短有關。

整體而言在此二年期計畫在第一年度完成下列工作：

- (1) 空蝕水洗設備及臭氧設備建置。
- (2) 建立空蝕現象產生與臭氧添加基本操作參數條件。
- (3) 歸納不同油品污染土壤最佳適合水洗土壤粒徑範圍。
- (4) 彙整不同油品污染土壤適合操作之 TPH 濃度範圍。
- (5) 評估加入臭氧與未加臭氧時針對潤滑油污染土壤之處理效能。
- (6) 確認空蝕清洗其對石油碳氫化合物污染土壤整治效果。
- (7) 評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術對石油碳氫化合物整治效果。
- (8) 空蝕現象結合臭氧高級氧化技術整治石油碳氫化合物污染土壤應用性評估。

第二年空蝕清洗將優先針對臭氧處理之優化尋求極佳化操作條件參數，同時協調本整治場址由外運入不同油品之污染土壤執行空蝕清洗以評估效率之可行性，並針對污染底泥之空蝕清洗應用。預計將利用第一年之模場試驗成果，將本技術運用於受有機物污染之底泥，預計工作項目如下所列：

- (1) 由第一年模場試驗成果，修正及調整空蝕結合臭氧高級氧化技術操作參數。
- (2) 評估加入臭氧與未加臭氧時針對不同油品汽油、柴油或潤滑油污染土壤之處理效能。
- (3) 歸納污染底泥適合水洗粒徑範圍。
- (4) 歸納污染底泥適合操作之污染濃度範圍及污染物移除率。
- (5) 評估空蝕清洗結合臭氧高級氧化技術其對有機污染物底泥整治效果。
- (6) 評估空蝕清洗結合臭氧之新穎污染土壤處理技術處理效能及適用範圍。
- (7) 處理成本計算及操作參數最佳化。
- (8) 完備發展技術之適用性及限制性。



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥



第六章、參考文獻

- 司洪濤、呂冠霖、黃香玫(2003)氧化技術在高濃度 COD 廢水處理之應用，經濟部工業局綠色技術平台之廢水防治。
- 黃智、吳勇興、林淑滿、鍾裕仁 (2011) 土壤清洗技術於土壤污染整治應用。中興工程季刊，110，53-61。
- Bagal, M.V., Gogate, P.R. (2014) Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1–14.
- Brennen, C.E. (1995) *Cavitation and Bubble Dynamics*. New York, NY: Oxford University.
- Eisenberg, P. (1970) Cavitation in Flowing Liquids. Hydronautics, Incorporated. web.mit.edu, MIT. Retrieved July 3, 2019, from <https://web.mit.edu/8.13/8.13c/references-fall/aip/aip-handbook-section2o.pdf>
- Federal Remediation Technologies Roundtable. (2007) The Remediation Technologies Screening Matrix 4.19 Soil Washing, Retrieved March 13, 2019, from <https://frtr.gov/matrix2/section4/4-19.html>
- Gotoh, Y., Serizawa, A., Eguchi, T., Tanaka, H., Izumi M. (2006) Oil Separation from Oil Polluted Soil by Micro Bubble Injection and Separation Mechanisms, *Japanese Journal of Multiphase Flow*, 20 (1), 39-49.
- Klopper, M. J. (2015) *Micro and Nanobubbles for Wound Healing Applications*, Doctoral dissertation, Biomedical Engineering, University of California, IRVINE USA.
- Poulain, S., Guenoun, G., Gart, S., Crowe, W., and Jung, S.H. (2015) Particle Motion Induced by Bubble Cavitation, *Physical Review Letters*, 114, 214501.
- Ramsey, M.C. (2013) *Energetic Cavitation Collapse*, Doctoral dissertation, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee USA.
- Sharma, H.D., Reddy, K.R. (2004) *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- Soyama, H. (2014) Cavitation S Peening, *The Shot Peener*, 2014 summer, 16-20.
- Soyama, H. (2017) Key Factors and Applications of Cavitation Peening, *International Journal of Peening Science and Technology*, 1, 3-60.
- United States Environmental Protection Agency. (1993) Innovative Site Remediation Technology Soil Washing/Soil Flushing Volume3, EPA 542-B-93-012, Washington, D.C.



空蝕清洗結合臭氧之新穎技術整治污染土壤及底泥

United States Environmental Protection Agency. (2001) A Citizen's Guide to Soil Washing, EPA 542-F-01-008, Washington, D.C.