




# 行政院環境保護署

## 110 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

### 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發

期末報告（定稿）

主辦單位：  行政院環境保護署  
專案執行單位： 國立高雄科技大學環境與安全衛生工程系  
專案主持人： 陳勝一教授  
專案執行期間： 110 年 3 月 19 日起至  
111 年 2 月 28 日止

中 華 民 國 111 年 3 月 印製



油  
品  
污  
染  
土  
壤  
超  
微  
氣  
泡  
清  
洗  
技  
術  
之  
開  
發  
  
陳  
勝  
一  
  
期  
末  
報  
告



# 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

**審查意見回復對照表**

計畫年度	110 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input 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：陳勝一 NO：B2	
計畫名稱	油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本研究係以模擬土壤進行受油品污染之相關試驗，其中土壤是否老化？是否與實際受油污染土壤之性質相近？宜有相關比較或說明。 2. 根據超微氣泡之特性，如分佈係數或均勻係數，是否可說明氣泡產生之均勻性？不同粒徑範圍之超微氣泡，對於土壤顆粒及清洗之擾動影響為何？ 3. 根據報告內容之圖示，部分結果呈現已"error bar"說明，然部分試驗結果僅以單點數據呈現，請補充說明本計畫試驗之 QA/QC 或重複性之成果。		1. 本研究中之土壤樣品係取自高雄燕巢附近地區，為未受污染之天然土壤，並以人工添加之方式取得柴油污染土壤，並經過三個月之老化 (ageing) 過程後方作為後續試驗之用，以使本研究中之試驗土壤接近實際油污染土壤之性質。相關文字說明已修改於本計畫期末報告定稿本 (3.2.2 節，第 19 頁)。 2. 本計畫之研究結果發現離氣泡管出口越近之位置，具有直徑較小、較多及較均勻之超微氣泡；本計畫中所使用之超微氣泡產生器可以有效生成高濃度、停留時間長、大小分布集中且均勻之奈米級氣泡。相關研究結果發現，當氣泡產生器所設定的壓力越高時，可以產生直徑較小及濃度較高之微細氣泡，由於微細氣泡爆裂時所釋放之能量較高，因此將有助於提升污染土壤中柴油之去除效率。相關文字說明已修改於本計畫期末報告定稿本 (4.2.2 節，第 36 頁)。本計畫未來將持續針對超微氣泡之氣泡大小及均勻性對於污染土壤中柴油清洗效率之影響進行更深入之研究探討。 3. 本計畫中有關於超微氣泡之曝氣試驗、超微氣泡之特性測定皆進行三次重覆試驗；而在超微氣泡清洗試驗中，為評估程序重要操作參數之影響及最佳化參數，以及在經費及時間受限之情形下，因此採用中央	



	<p>合成設計法 (central composite design, CCD) 及反應曲面法 (response surface method, RSM) 之實驗設計，此也是採用實驗設計法之最重要的精神及目的。然而在中央合成設計法之設定中對於中心點共進行三次重覆試驗，以確保與評估試驗結果之 QA/QC。相關 QA/QC 之結果已補充於本計畫期末報告定稿本 (4.3.1 節、4.3.2 節及表 4.3，第 37 頁、第 40 頁及第 45 頁)。</p>
<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究以超微氣泡清洗含油品之土壤，研究發現於適當操作參數下，油品去除率可達 81%，期末報告撰述大致完整，研究成果符合預期。</li> <li>2. 油污土壤氣泡浮除技術的文獻探討絕大部分為 2010 年前之報告，建議加強蒐集。</li> <li>3. 土壤添加柴油雖經 3 個月老化，但部分條件應補充說明例如土壤之 CEC，添加界面活性劑之種類(陰、陽、非離子?乳化或微胞型?)，PAC 成分?</li> <li>4. 補充 TPH 之分析條件與 GC 圖譜。</li> <li>5. 未來宜探討不同土壤質地，不同型態添加物(如界面活性劑)及老化時間的影響。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 非常感謝委員肯定。</li> <li>2. 本研究為油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發，主要藉由超微氣泡爆裂所釋放之震波、能量及氫氧自由基進而將附著於土壤顆粒上之高黏滯力油品進行分離；後續再利用部分超微氣泡之浮除作用將所分離之油品集中去除。由於此部分之研究尚屬少見，已發表之文獻資料稀少，本計畫正持續加強蒐集中，新增文獻資料已補充說明於本計畫期末報告定稿本 (2.5 節，第 15 頁)。</li> <li>3. 有關界面活性劑與 PAC 成分說明已補充於本計畫期末報告定稿本 (3.2.4 節，第 21-22 頁)。</li> <li>4. 有關 TPH 之分析條件與 GC 圖譜已補充於本計畫期末報告定稿本 (表 3.2，第 20 頁及附錄三)。</li> <li>5. 非常感謝委員建議。本計畫未來將持續針對土壤質地、界面活性劑及老化時間對於土壤超微氣泡清洗技術處理效率之影響進行相關研究。</li> </ol>
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 微氣泡處理是一個很好的水處理技術。</li> <li>2. 於專利檢索系統中無法查到「以微奈米氣泡處理油污染土壤方法及其系統」任何公告資料，請檢視並修正已核准發明達成數。</li> <li>3. U.S.EPA SW-846 Method 9074 係為測試</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 非常感謝委員肯定。</li> <li>2. 本計畫技術已獲得中華民國發明專利「以微奈米氣泡處理油污染土壤方法及其系統」，目前已辦理領證中 (專利核准字號(110)智專一(七)05154 字第 11021021180 號)。</li> <li>3. 有關土壤總石油碳氫化合物快速檢</li> </ol>



<p>方法，土壤總石油碳氫化合物快速檢測儀製造商與型號請提供。</p> <p>4. 研究方法請敘述處理過程中取樣方法、抽氣過濾方法、QA/QC...等。</p> <p>5. 圖 4.11-4.17 為何 5 min 的去除率高於 10 min?</p> <p>6. 氣泡上浮與破裂後所攜帶之油氣濃度是否有進行定性定量試驗?是否能取得質量平衡?並藉此評估是否有氫氧自由基反應去除之副產物生成。</p> <p>7. 圖 4.15 及圖 4.17 高濃度樣本前 20 分鐘去除效率差之原因可否解釋?</p> <p>8. 若後續要進行柴油回收，使用皂素是否影響後續回收處理程序與回收效益。</p> <p>9. 後續模場化是否能提供快速且足夠量體之去除效果?</p>	<p>測儀之廠牌及型號已說明補充於本計畫期末報告定稿本 (3.2.4 節，第 21 頁)。</p> <p>4. 有關試驗過程之採樣方法檢測分析之 QA/QC 資料已補充說明於本計畫期末報告定稿本 (3.2.4 節，第 20-21 頁及附錄三)。</p> <p>5. 本計畫期末報告之圖 4.11-4.17 中反應 5 分鐘後之去除率高於 10 分鐘，推估其成因可能為反應初期反應槽中土壤顆粒尚未達混合均勻之狀態，造成採樣誤差所致。後續將探討攪拌機之轉速是否對於土壤超微氣泡清洗技術處理效率之影響，以證實上述原因是否屬實。</p> <p>6. 有關本技術中氣泡上浮與爆裂後所釋放的能量、震波與氫氧自由基所造成土壤中柴油之分離及分解的貢獻量與質量平衡，本計畫將於未來後續之研究中進一步探討。</p> <p>7. 同上第 5 點。</p> <p>8. 本計畫目標為期望將處理後之土壤進行回收再利用，因此使用皂素於土壤超微氣泡清洗技術中，除可有效促進土壤中柴油處理效率之外，因其為天然非離子型之界面活性劑，具環境友善性，所以較不會對環境造成不利之影響。</p> <p>9. 本計畫未來將針對土壤超微氣泡清洗技術之模廠系統開發及效能促進進行深入研究探討，以進一步提升本技術之實用性。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 執行進度及成果符合計畫書所載。</p> <p>2. 目錄頁面，3.2.6 最佳化參數驗證及可行性評估、3.3 工作進度甘特圖、4.3.5 柴油去除率之最佳化之頁碼錯誤；圖目錄頁面，圖 3.4 中央合成設計實驗圖之頁碼錯誤，請修正。</p> <p>3. P.1 研究緣起第 10 行「土壤及地下污染整</p>	<p>1. 非常感謝委員肯定。</p> <p>2. 左列頁碼錯誤已修正於本計畫期末報告定稿本。</p> <p>3. 左列文字誤繕已修正於本計畫期末報告定稿本。</p> <p>4. 本計畫中所使用的傳統曝氣機之設計規格無法進行曝純氧試驗，因此本計畫中並無傳統曝氣機曝純氧之</p>



<p>治法」，地下”水”缺漏字；P.2 倒數第 6 行「氣泡已被確認”聚”有許多獨特之性質”具”字誤繕；P.13 倒數第 5 行「相對氣泡直徑累積”取”線”曲”字誤繕；P.43 第 6 行「自由基等參數”等參數”」贅字，請修正。</p> <p>4. P.30 圖 4.3 超微氣泡產生器曝氧氣試驗中溶氧增加、圖 4.4 超微氣泡產生器停止曝氧氣後溶氧衰減，建議加入傳統曝氣盤試驗曲線，以清楚呈現兩者差異性。</p> <p>5. P.61 申請計畫書之審查意見回覆表示將評估能源消耗並整理於成果報告，惟本次期末報告似未見相關說明。</p>	<p>試驗結果。</p> <p>5. 有關土壤超微氣泡清洗技術之能源消耗評估及操作成本分析已補充說明於本計畫期末報告定稿本（4.4 節，第 49-50 頁）。</p>
--	---





## 專案基本資料表

<b>專案性質</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		<b>專案類別(單選)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型	
<b>研究主題</b>		<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他					
<b>申請機構系所</b>		國立高雄科技大學環境與安全衛生工程系					
<b>機構地址</b>		824 高雄市燕巢區大學路 1 號					
<b>專案主持人</b>		陳勝一		<b>職等／職稱</b>		教授	
<b>協同主持人</b>				<b>職等／職稱</b>			
<b>專案 名稱</b>	<b>中文</b>	油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發					
	<b>英文</b>	Remediation technology for oil-contaminated soils with ultra-fine bubbles					
	<b>關鍵字</b>	油品、土壤、超微氣泡、清洗技術、綠色科技					
<b>執行期程</b>		自民國 110 年 3 月 19 日起 至民國 111 年 2 月 28 日止					
<b>專案主持人</b>		姓名：陳勝一      Email：sychen@nkust.edu.tw 專線： 手機：0963617685					
<b>專兼任人員</b>		姓名：蔡宗麟      Email：F109107135@nkust.edu.tw 專線：07-6011000#32387 手機：					
<b>經費 分 析 總 表</b> (僅模場試驗專 案需填寫兩 年度金額)		<b>專 案 預 估 經 費</b>		<b>第一年 金額</b>	<b>第二年 金額</b>	<b>編列說明</b>	
		1.	人事費用	294,200		(1~5項相加之50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費	30,000		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用	331,000		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用	59,560		(含差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用	12,513		(1~6項相加之5%為限)	
		6.	行政管理費	72,727		(1~5項相加之10%為限)	
		7.	自籌款	0		(自行籌備款項)	
		申請補助金額(1~6項)		800,000		總金額：800,000	
計畫總金額(1~7項)		800,000		總金額：800,000			

專案主持人 (簽名及蓋章)： 陳勝一      日期：111.03.03



# 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

## 110 年度專案成果績效自評表

填表日期：111年3月03日

### 一、專案基本資料

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 checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input 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		
執行機構	國立高雄科技大學	專案主持人	陳勝一 教授
專案名稱	油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發		
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	1	0	0		期末報告定稿時 再投稿	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		期末報告定稿時 再投稿	
		(2)研討會論文	1	0	0		期末報告定稿時 再投稿	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告						
		(2)研究報告	1	1	1		本計畫期末報告	
	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	1	0	1	100	「以微奈米氣泡 處理油污染土壤 方法及其系統」， 中華民國專利(領 證中，專利核准字 號(110)智專一 (七)05154字第 11021021180號)
			新型/設計					
			合計	1	0	1	100	
		申 請 中	發明	1	1	1	100	同上
			新型/設計					
			合計	1	1	1	100	
B 研發 技術轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
(2)品種/系 (件數)								
C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數						
		金額(仟元)						
	7.促成投資	件數						
		投資金額 (仟元)						
	8.促成取得 業界科專	件數						
		業界投資金額 (仟元)						
9.其他指標 (請自行命名)			(請自填)					





## (三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	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 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

### 三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

#### 學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)

就學術研究而言，有關污染土壤之清洗技術的探討已多有研究，惟其大都為利用傳統處理技術之精進，對於超微氣泡清洗技術去除土壤中油品污染物之研究十分有限，本計畫中應用具綠色技術概念之創新超微氣泡清洗技術，有效解決傳統油品污染土壤之物化處理方法其處理成本高、處理效率不佳及操作困難等問題，進而達到土壤整治處理技術優化及本土化之目標。因此，本計畫果中除組成一跨校之研究團隊外，預計將培養育 2 位碩士人才，並將計畫相關成果發表於國內與國際環境保護相關之重要研討會（國內1篇、國際1 篇），以及著名之 SCI 期刊論文中（1 篇）。

#### 產業面(如合作研發產業、申請利、洽談技術移轉廠商件數說明)

國內目前有關於超微氣泡產生器之設備及相關應用技術皆需自國外廠商採購或引進，因此受制於成本或核心設備及技術掌握度等因素，而使得相關設備及應用技術之成效與推廣受到限制。然而，本計畫採用本土自行研製之超微氣泡產生設備，經由本計畫之執行可瞭解該超微氣泡產生設備相關設備之特性測試結果，找出超微氣泡產生設備之利基與優缺點，也可經由問題解析及適度修正後，提昇超微氣泡產生設備相關設備於土壤污染整治之應用性，優化及本土化油品污染土壤整治復育技術。因此，本計畫之相關成果預計將申請1項國內之發明專利。

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染址管理等政策及法規研訂之參考)



在本計畫中主要利用超微氣泡之高反應性、毒性副產物少、操作機動及便利性，在適當之條件下，有效且快速地將油品污染物自土壤中去除，以達去污染整治之目標。在經過本計畫之相關技術開發與應用評估後，未來除可以將此創新之油品污染土壤處理技術實際應用於污染土壤之整治復育外，亦可將其應用在其他污染處理或資源化等環境工程領域，此將更有助於本土相關產業競爭力之提升。



## 摘要

近年來由於油品洩漏或非法傾倒事件時有所聞因而導致土壤及地下水之污染日益嚴重，對於原本土地資源取得不易之台灣投資環境，無疑是雪上加霜，同時也對於環境與人體健康之潛在危害逐漸升高。土壤一旦受到污染，常需要花費數年乃至於數十年之功夫才能整治完成，而且必須投入極高之整治經費。一般而言，油品土壤之物化整治技術或多或少都有其實際應用上之限制，不外乎是處理效率不佳、成本高或是不符合綠色科技概念；而生物處理技術則有反應時間長之缺點。本計畫之目的主要是在研究應用創新超微氣泡清洗技術處理油品污染土壤之可行性，希望利用超微氣泡之高反應性、操作機動便利性及毒性副產物少等能力，優化及本土化油品污染土壤整治復育技術，藉由不同操作參數之影響探討，進行油品污染物自土壤中去除之最佳化；同時亦從反應動力學上，對於土壤中油品污染物去除學理上之探討，以對於油品污染土壤的整治復育有進一步之瞭解，並可以作為未來實際運用於污染土壤整治時之設計參考。

本計畫主要以含超微氣泡之清洗水自反應系統底部進流使土壤顆粒膨脹呈現流體化床之現象；此時，附著於土壤顆粒上之高黏滯力油品物質則因為超微氣泡爆裂所釋放之震波、能量及氫氧自由基而產生分離現象；最後再利用部分超微氣泡之浮除作用順利地將所分離的油品自水中去除。研究結果發現，超微氣泡產生器可以產生極佳之曝氣/曝氧速率，並且可以將水中溶氧快速提升至過飽和或超飽和狀態。另外，超微氣泡產生器將能有效延長曝氣後水中氣體之停留時間，此將有利於提升土壤中油污染物之去除效率。超微氣泡產生器確實可以有效生成高比例、高濃度及直徑大小分布較為集中之奈米級氣泡，其確實較傳統細氣泡曝氣盤更為微細，具有更大的接觸表面積，更長的停留時間。添加低劑量化學藥劑（皂素或多元氯化鋁）於超微氣泡土壤清洗程序中並無法明顯提升土壤中柴油之去除效率。氣泡爆裂釋放之氫氧自由基被確認為土壤中柴油去除的重要機制之一。在超微氣泡土壤清洗程序中，當土壤處理量越高時，土壤中柴油之去除效率會隨之降低；而當柴油濃度增加時，土壤中柴油之去除效率則呈現增高之趨勢。超微氣泡土壤清洗程序之最佳操作參數為土壤處理量 200 g/L、柴油濃度 32,250 g/L 時，土壤中柴油之最高去除效率達到 81.5%。



## Abstract

The soil pollution from oil spillage is a serious environmental problem, not only in the highly industrialized countries all over the world but also in Taiwan. A novel, green and environmentally-friendly technology is urgently required for the remediation of oil-contaminated soils in future. Due to the generation of shock wave and  $\cdot\text{OH}$  radical at the moment of bursting of ultra-fine bubbles in water, the bubble bursting energy can be subsequently applied to remove the oil pollutants from contaminated soils. Therefore, the purposes of this project are to develop an innovative soil washing technology for oil-contaminated soils with ultra-fine bubbles, and to investigate the applicability and efficiency of this soil washing technology for contaminated soil remediation by ultra-fine bubbles. In this novel soil washing technology, the up-flow washing water containing ultra-fine bubbles is firstly introduced into the reactor from the bottom, expansion of soil particles occurs during soil washing. Then the oil pollutants attached to soil particles are separated by several forces such as particle collision and friction, fluid shear stress, and bubble collapse energy. Additionally, the detached oils are floated from the wastewater to water surface during the soil washing.

In this project, a soil washing process with ultra-fine bubbles for removal of diesel ( $\text{TPH}_d$ ) from contaminated soil will be first established. In addition, the effects of process parameters and kinetics of diesel removal in this soil washing technology will be investigated. The size of ultra-fine bubbles will be also determined by nanoparticle tracking analysis (NTA). Finally, the treated soils will be evaluated for the feasibility of reuse and recycling. Based on the experimental results, it was found that high percentage ( $> 90\%$ ) and high concentration ( $2 \times 10^7 \text{ \#}/\text{mL}$ ) of ultra-fine bubbles generated in this study belonged to the nanobubbles with mean diameter of 58 nm. These ultra-fine bubbles also had higher dissolution rate of oxygen and longer retention time in water than microbubbles generated from traditional devices, which will be beneficial to the remediation of oil-contaminated soils. The removal efficiency of  $\text{TPH}_d$  from contaminated soils was not enhanced by adding low concentration (20 mg/L) of chemicals (saponin and polyaluminium chloride) in the soil washing process with ultra-fine bubbles. Free hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) radicals generation from collapsing ultra-fine bubbles was found to be the one of main mechanisms for  $\text{TPH}_d$  removal from the soils in the soil washing process with ultra-fine bubbles. The results showed that the removal efficiency of  $\text{TPH}_d$  increased with decreasing soil solids content and increasing  $\text{TPH}_d$  concentration in soil. The





results of response surface methodology indicated that the maximum efficiency of TPH<sub>d</sub> removal was achieved at 200 g/L of soil solids content with 32,250 mg/kg of TPH<sub>d</sub> concentration in soil, where up to 81.5% of TPH<sub>d</sub> were removed from the contaminated soil.





# 目錄

第一章 前言 .....	1
1.1 研究緣起 .....	1
1.2 研究目的 .....	3
第二章 文獻探討 .....	4
2.1 水中氣泡之成長模式 .....	4
2.2 微細氣泡產生方式之比較 .....	5
2.3 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之反應機制 .....	10
2.4 微細氣泡粒徑之檢測分析 .....	13
2.5 油品污染土壤之清洗及氣泡浮除技術 .....	14
第三章 研究方法與步驟 .....	16
3.1 研究架構及執行步驟 .....	16
3.2 實驗設備及方法 .....	17
3.2.1 超微氣泡產生器之特性評估 .....	17
3.2.2 土壤基本特性分析 .....	19
3.2.3 土壤前處理 .....	19
3.2.4 超微氣泡清洗程序重要操作參數之探討及最佳化評估 .....	20
3.2.5 反應曲面法之介紹及設計 .....	23
3.2.6 最佳化參數驗證及可行性評估 .....	25
3.3 工作進度甘特圖 .....	26
第四章 結果與討論 .....	27
4.1 土壤基本特性 .....	27
4.2 超微氣泡產生器之特性評估 .....	28
4.2.1 奈米微氣泡產生器與傳統曝氣機之曝氣效率比較 .....	28
4.2.2 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈 .....	31
4.3 土壤超微氣泡清洗技術之操作參數最佳化評估 .....	37
4.3.1 化學藥劑之影響 .....	37
4.3.2 氫氧自由基之影響 .....	39
4.3.3 土壤處理量之影響 .....	40
4.3.4 柴油濃度之影響 .....	42



4.3.5 柴油去除率之最佳化 .....	44
4.4 最佳化參數驗證及可行性評估 .....	48
第五章 結論與建議 .....	51
5.1 結論 .....	51
5.2 建議 .....	52
參考文獻 .....	53
附錄一、計畫書審查意見回覆表 .....	59
附錄二、期中報告審查意見回覆表 .....	63
附錄三、總石油碳氫化合物 (TPH <sub>d</sub> ) 檢測—GC 圖譜及 QA/QC 資料 .....	67



## 圖目錄

圖 2.1 氣泡假設之生長模式 .....	4
圖 2.2 液體渦流法微細氣泡產生器之構造 .....	5
圖 2.3 文氏噴嘴法微細氣泡產生器之構造 .....	6
圖 2.4 噴射器法微細氣泡產生器之構造 .....	6
圖 2.5 加壓溶解法微細氣泡產生器之構造 .....	7
圖 2.6 多孔膜法微細氣泡產生器之構造 .....	8
圖 2.7 電解法微細氣泡產生器之構造 .....	9
圖 2.8 大氣泡與微細氣泡之行為特性比較 .....	11
圖 2.9 微細米氣泡縮小時內部壓力之變化情形 .....	12
圖 2.10 油品污染土壤微細氣泡清洗技術之反應機制 .....	13
圖 3.1 本計畫之研究概念圖 .....	17
圖 3.2 本計畫之主要流研究程圖 .....	18
圖 3.3 本研究中超微氣泡土壤清洗試驗之實驗裝置圖 .....	21
圖 3.4 中央合成設計實驗圖 .....	24
圖 4.1 超微氣泡產生器與傳統細氣泡曝氣盤曝空氣試驗中溶氧之比較 .....	28
圖 4.2 超微氣泡產生器與傳統細氣泡曝氣盤停止曝氣後溶氧衰減之比較 .....	29
圖 4.3 超微氣泡產生器曝氧氣試驗中溶氧增加之情形 .....	30
圖 4.4 超微氣泡產生器停止曝氧氣後溶氧衰減之比較情形 .....	31
圖 4.5 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈圖 (出口上方 5 cm 處).....	32
圖 4.6 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈圖 (出口上方 15 cm 處).....	33
圖 4.7 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈圖 (出口上方 30 cm 處).....	33
圖 4.8 超微氣泡產生器之氣泡大小累積百分比 (出口上方 5 cm 處).....	34
圖 4.9 超微氣泡產生器之氣泡大小累積百分比 (出口上方 15 cm 處).....	35
圖 4.10 超微氣泡產生器之氣泡大小累積百分比 (出口上方 30 cm 處).....	35
圖 4.11 添加混凝劑對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響 .....	38
圖 4.12 添加皂素對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響 .....	39
圖 4.13 氫氧自由基對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響 .....	40
圖 4.14 土壤處理量對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(1).....	41
圖 4.15 土壤處理量對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(2).....	42
圖 4.16 柴油濃度對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(1).....	43
圖 4.17 柴油濃度對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(2).....	44
圖 4.18 超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之反應曲面圖 .....	47
圖 4.19 超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之等高線圖 .....	47



## 表目錄

表 2.1 不同型式微細氣泡產生設備之比較 .....	10
表 3.1 微波萃取加熱程式設定參數 .....	20
表 3.2 氣相層析儀之操作條件 .....	20
表 3.3 超微氣泡清洗程序之中央合成設計 .....	22
表 4.1 本計畫中土壤樣品之基本特性 .....	27
表 4.2 超微氣泡產生器之氣泡特性 .....	36
表 4.3 中央合成設計之試驗結果 .....	45
表 4.4 土壤中柴油去除率之變異數分析 .....	45
表 4.5 土壤中柴油去除率之迴歸係數 .....	46
表 4.6 中央合成設計及反應曲面法模擬結果之合理性與驗證 .....	48
表 4.7 超微氣泡土壤清洗程序中浮渣之柴油含量分析 .....	49





## 第一章 前言

### 1.1 研究緣起

台灣地區地狹人稠，土地資源極為珍貴，近年由於油品洩漏或非法傾倒事件時有所聞因而導致土壤及地下水之污染日益嚴重，對於原本土地資源取得不易之台灣投資環境，無疑是雪上加霜，同時也對於環境與人體健康之潛在危害逐漸升高。一般而言，土壤一旦受到污染，常需要花費數年乃至於數十年之功夫才能整治完成，而且必須投入極高之整治經費。因此，開發有效且快速之油品污染土壤及地下水整治復育技術已成為一相當重要之研究主題。自從開放民營加油站後，國內加油站總數量迅速成長約 5 倍，達 2485 座左右（經濟部能源局，2020）。根據 2020 年環保署調查資料顯示，加油站、儲槽、工廠及農地等被公告為油品污染控制及整治場址共有 106 處；公告解除控制及整治場址共有 153 處，亦即目前總計有 259 處場址之土壤面臨油品洩漏污染之問題。而在「土壤及地下水污染整治法」中明文規定，當土壤中污染物達土壤污染管制標準時，相關主管機關應採取必要之措施，以減輕污染危害或避免污染擴大，而移除或清理土壤中污染物則為應採取必要措施其中之一。由此可知，為達到環境及經濟永續發展之目標，建立經濟可行之油品污染土壤整治技術已是刻不容緩之課題。

污染土壤整治技術之目的，無非是將污染物藉由工程技術之手段加以分解或去除。由於，柴油密度大、稠度高，當油品洩漏污染土壤時，使得大部分之柴油將被截留在表層土壤中，而隨著土壤之物理、化學及生物作用，持續地被吸附、遷移、滯留與分解。積累於表層土壤中之柴油會導致土壤黏稠度增加，影響土壤的通透性，進而對植物或農作物生長受到嚴重的影響。通常有許多的處理方法可應用於油品污染土壤之整治復育，例如，土地耕作法 (landfarming)、熱脫附法 (thermal desorption)、土壤淋洗法 (soil washing)、空氣注入法 (air sparging)、化學氧化法 (chemical oxidation) 及現地處理法 (in situ treatment) 等 (Abdel-Moghny, *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2013; Sutton *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016; Brown *et al.*, 2017)。就處理機制而言，油品土壤整治技術又可分為物理處理、化學處理及生物處理等三大方法，其中最受歡迎的處理方法為結合土壤淋洗及熱處理之整合技術，而於此處理技術中一般須使用化學藥劑及高壓熱水，因而造成其藥劑成本及能源耗用過高。此外，上述方法之處理過程中也連帶會產生含有低密度油品污染物之廢水，其並無法順利利用傳統重力沉澱法加以處理，而此等廢水若無妥善處理的話將會產生二次污染之衍生問題 (Kim *et al.*, 2012)。



在污染土壤整治技術中，生物復育技術雖較為廣泛地被利用於油品土壤之整治復育，但其仍有實際應用上之限制，例如，處理效率低及處理時間太長；化學氧化技術雖優於生物復育技術，惟其不具環境友善性處理且成本過高，有時較不被接受。而相較於其他傳統方法，土壤淋洗法及熱分解法則需要進行現地開挖及離場處理，無法適用於現地處理。大致而言，以上各類油品土壤整治技術或多或少都有其實際應用上之限制，不外乎是處理效率不佳，反應時間長、成本高或是不符合綠色科技概念 (Agarwal and Liu, 2015)。因此，未來之研究勢必結合二種或多種之整治技術或是發展環境親和力高、低成本、具實用性且操作簡單之創新技術，以有效應用於油品土壤之整治復育。

當水中的氣泡在浮向水面之過程中，氣泡會隨著自然地爆裂 (bursting)。在氣泡爆裂之同時，在接近於氣泡的周圍會產生顯著的流體動力 (hydrodynamic force) 及能量釋放 (Weninger *et al.*, 1999; Alhashan *et al.*, 2018)。有研究更指出氣泡爆裂所釋放出的能量會隨著氣泡收縮 (shrinking) 而增加 (Walls *et al.*, 2017)。對微細氣泡而言，其在水中較不易聚結在一起，但若有外部之能量介入時，藉由產生微細氣泡聚結現象 (coalescence) 則會明顯地產生能量 (Han *et al.*, 2009)，也此氣泡爆裂所產生的能量已被證實具有殺菌之效果。然而，氣泡爆裂過程中會發生熱裂解反應，因此在氣-液界面伴隨著會產生震波 (shock wave) 及氫氧自由基 ( $\cdot\text{OH}$  radical) (Kimura and Ando, 2002)。另一方面，不同氣體的微細氣泡於水中產生氫氧自由基之數量亦有所不同，例如氧氣微細氣泡比起氮氣微細氣泡更易於水中所產生較多之氫氧自由基 (Li *et al.*, 2009)；由於，臭氧於水中之溶解度極低，因此藉由產生微細氣泡可以提高臭氧之溶解度及其氫氧自由基之產量 (Takahashi *et al.*, 2007a)。近年來，已有部分研究利用直徑小於 50  $\mu\text{m}$  之微細氣泡於廢水殺菌處理及地下水整治等之創新環境工程技術開發 (Tsai *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2009; Agarwal *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014)。值得注意的，對比於一般的普通氣泡，微細氣泡已被確認具有許多獨特之性質，例如，停滯時間長、具收縮 (shrinkage) 能力及可在水面下爆裂而產生能量 (Takahashi *et al.*, 2007)。也因微細氣泡具有以上之特性，而被應用於生醫工程、材料工程及日常生活等材質表面之清潔技術，甚至殘留於蔬果表皮農藥之去除 (Agarwal *et al.*, 2011, 2016)。因此，為開發反應時間短、經濟且具環境友善性之創新土壤處理技術，應用微細氣泡爆裂所產生之能量與機理於油品污染土壤之整治復育，將有極大之發展潛力。



## 1.2 研究目的

目前國內對於油品污染土壤之整治極為重視，同時面對未來環境永續發展之趨勢，以及環境友善技術發展之潮流，綠色技術將是整治油品污染土壤可行之道。由於，國內外有關於微細氣泡清洗技術處理柴油污染土壤之研究非常稀少，因此，本計畫之目的主要是在研究應用創新超微氣泡清洗技術處理油品污染土壤之可行性，希望利用超微氣泡之高反應性、操作機動便利性及毒性副產物少等能力，優化及本土化油品污染土壤整治復育技術，藉由不同操作參數之影響探討，進行油品污染物自土壤中去除之最佳化；同時亦從反應動力學上，對於土壤中油品污染物去除學理上之探討，以對於油品污染土壤的整治復育有進一步之瞭解，並可以作為未來實際運用於污染土壤整治時之設計參考。本計畫首先將以含超微氣泡之清洗水自反應系統底部進流使土壤顆粒膨脹呈現流體化床之現象；此時，因為以含有超微氣泡的水取代一般的清洗水，附著於土壤顆粒上之高黏滯力油品物質則因為超微氣泡爆裂所釋放之震波、能量及氫氧自由基而產生分離現象，進而順利地將污染油品自土壤中去除。



## 第二章 文獻探討

### 2.1 水中氣泡之成長模式

在未受干擾之情況下，水中微氣泡之生長模式理論上可假設為三個連續階段，如圖 2.1 所示。首先為微氣泡之成核 (nucleation) 階段，開始於壓力從噴嘴釋放之時，空氣從溶解相中轉換成氣相，並形成一固定數量的氣泡核中心，當所有溶解相的空氣轉換成氣相，此時第一個階段結束。在第一階段中壓力之釋放並不是一瞬間的，但會在一定短時間之內完成；一般都會將第一階段假設成瞬間完成。同時，在第一階段中開始之氣泡核中心數量將會決定水中氣泡之實際大小。因此，在過飽和溶解空氣之情況下，氣泡成核之數量較多時將會生成較多且更小之氣泡。而在第二個階段開始時，氣泡核中心穩定地成長且氣泡數量維持一定，並沒有聚結 (coalescence) 現象的發生。在第三階段期間期間，整個氣體的體積維持一定，但氣泡隨著浮力以及彼此間的結合，氣泡直徑逐漸地增大，氣泡數量也會隨之漸減少，直到氣泡上浮到液面，此時第三階段即結束 (Rykarrrt and Haarhoff, 1995; Naber *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2014)。




第 1 階段 (瞬間)		為壓力釋放的時間點，微氣泡在此階段成核，空氣從溶解相中轉換成氣相，並形成一固定數量的氣泡核中心
第 2 階段 (短時間)		氣泡核中心穩定地成長且氣泡數量維持一定，並沒有聚結 (Coalescence) 現象的發生
第 3 階段		氣體的體積維持一定，但氣泡隨著浮力以及彼此間的結合，氣泡直徑逐漸地增大，氣泡數量也會逐漸減少，直到氣泡上浮到液面

圖 2.1 氣泡假設之生長模式 (Rykarrrt and Haarhoff, 1995; Naber *et al.*, 2008)





## 2.2 微細氣泡產生方式之比較

目前為止，用以產生微細氣泡 (microbubble) 之方式有液體渦流法 (spiral liquid flow)、文氏噴嘴法 (venturi nozzle)、噴射器法 (ejector)、加壓溶解法 (pressurized dissolution)、多孔膜法 (porous membrane) 及電解法 (electrolysis) 等六種，其主要之原理及特性分別說明如下 (Terasaka *et al.*, 2011)：

### (1) 液體渦流法

圖 2.2 為液體渦流法微細氣泡產生器之構造 (Ohnari *et al.*, 1999)。首先，用幫浦將水以垂直方向從側邊之孔洞打入一圓管。此時圓管內所產生之液體渦流則會形成類似大漩渦之空洞 (cavity)。在此同時，氣體即從圓管底部之孔洞吸入並且隨即從圓管頂部之孔洞噴出，在此同時，因為流體高速旋轉的離心力作用便將氣體破碎成微細氣泡。

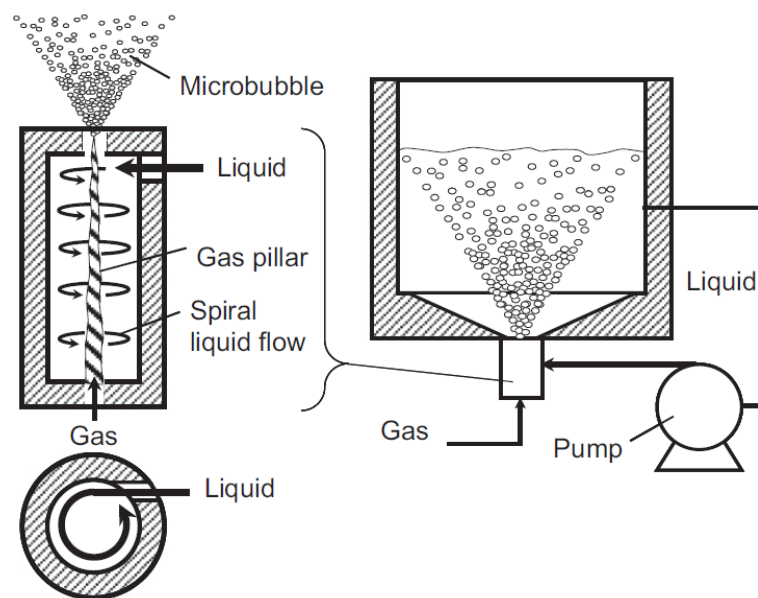


圖 2.2 液體渦流法微細氣泡產生器之構造

### (2) 文氏噴嘴法

圖 2.3 為文氏噴嘴法微細氣泡產生器之構造。當大(毫米)氣泡的水從文氏管入口流進時，在經過文氏管之喉部時產生加速作用，而此時動壓力變化非常快速，大(毫米)氣泡即被破碎成微細氣泡，或是因為空化現象 (cavitation) 而產生微細氣泡。通常文氏噴嘴法主要之優點有：造型輕薄、低能耗、氣泡產生量高 (Agarwal



*et al.*, 2011)。

### (3) 噴射器法

圖 2.4 為噴射器法微細氣泡產生器之構造。在管柱形之氣泡產生氣中，液體流動之管道設計成先縮小，然後逐步放大。此時沿著液體流便會產生複雜壓力變化狀況，氣體便從低壓點被自動吸入，之後因為空化現象而產生微細氣泡。

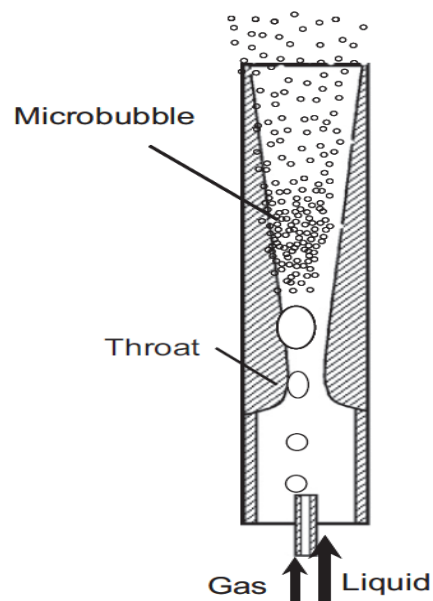


圖 2.3 文氏噴嘴法微細氣泡產生器之構造

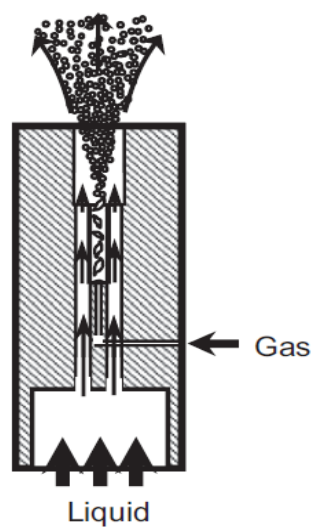


圖 2.4 噴射器法微細氣泡產生器之構造





#### (4) 加壓溶解法

圖 2.5 為加壓溶解法微細氣泡產生器之構造。首先將液體與氣體於高壓桶混合加壓，壓力可能高達 3-4 大氣壓，以使氣體溶解達到過飽和狀態。因為在過飽和溶解之氣體非常不穩定且最後會從液體中脫離；此時使用減壓閥將飽和液體導入液體中，便會立即產生大量之微細氣泡，而其微細氣泡之尺寸大小與高壓桶之壓力有極大之關係。加壓溶解法與液體渦流法、文氏噴嘴法等三種為較常使用之微細氣泡產生方法 (Agarwal *et al.*, 2011)。

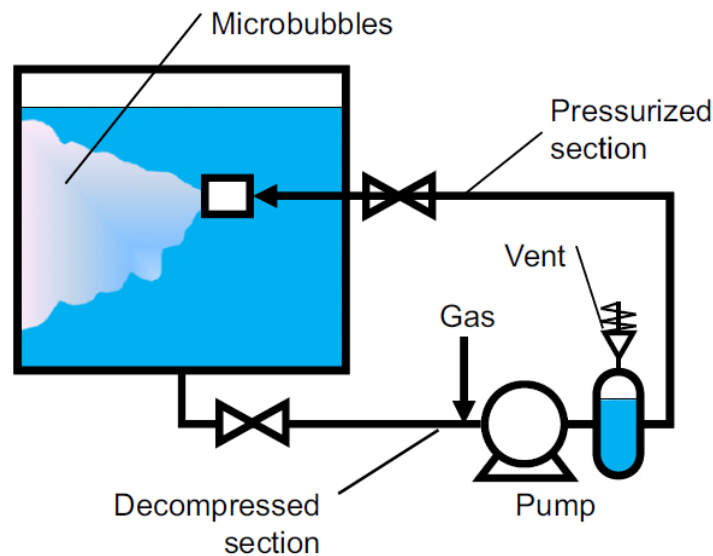


圖 2.5 加壓溶解法微細氣泡產生器之構造

#### (5) 多孔膜法

傳統上，氣泡產生方法之主要是藉由氣體穿過分散器 (diffuser) 上之孔洞以產生不同粒徑之氣泡，因此其所產生之氣泡較大，氣泡大小一般大都在數毫米以上，因此近年來較常使用單一孔徑之多孔玻璃膜 (Shirasu Porous Glass membrane, 簡稱 SPG 膜) 來產生大小均一微細氣泡。通常主要是氣體藉由流動之液體穿過 SPG 膜來產生單一尺寸之微細氣泡，其主要之優點為：可藉由不同孔徑之多孔膜來產生預計大小要的微細氣泡。圖 2.6 為多孔膜法微細氣泡產生器之構造 (Liu *et al.*, 2013)。

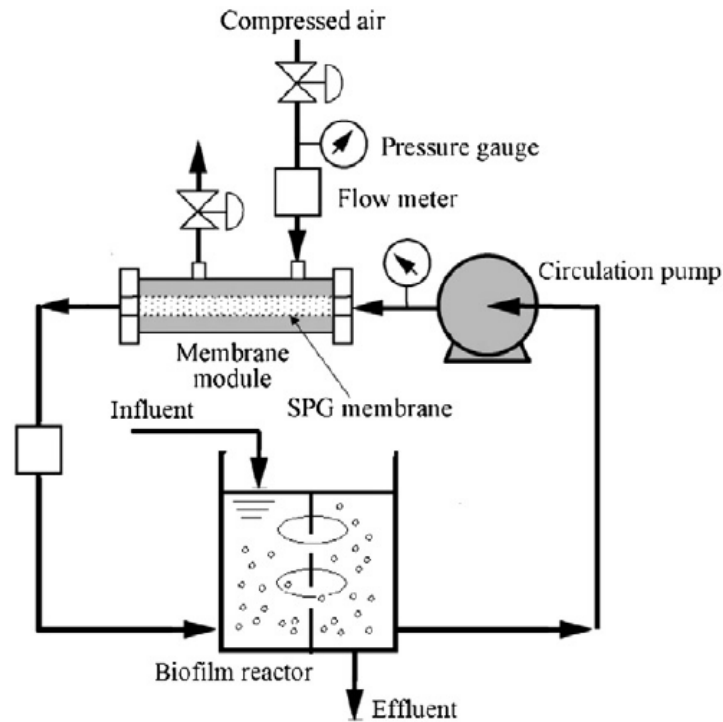


圖 2.6 多孔膜法微細氣泡產生器之構造

#### (6) 電解法

圖 2.7 為電解法微細氣泡產生器之構造。當以直流電電解水時可以在陰陽二極分別看見較大之氫氣及氧氣氣泡的產生，通常在千分之一秒的瞬間、電流密度低於  $1 \text{ A/cm}^2$  及相對超飽和 (relative supersaturation) 不超過 100 之條件下，約可以觀察到直徑  $10\text{-}1000 \text{ }\mu\text{m}$  氣泡之產生。但是若以交流電來電解水時，則可以觀察到極為明顯不同之反應，因為在電極極性轉變足夠快速 (頻率約  $100 \text{ kHz}$ ) 之狀況下，電流密度則可高達  $100 \text{ A/cm}^2$  及相對超飽和則超過 1000；此時會產生高量氫氣及氧氣之微細氣泡，氣泡大小約為  $0.1 \text{ }\mu\text{m}$  以下，當氣泡量達到臨界值時則會氣泡爆裂現象 (Achaoui *et al.*, 2017; Svetovoy *et al.*, 2020)。

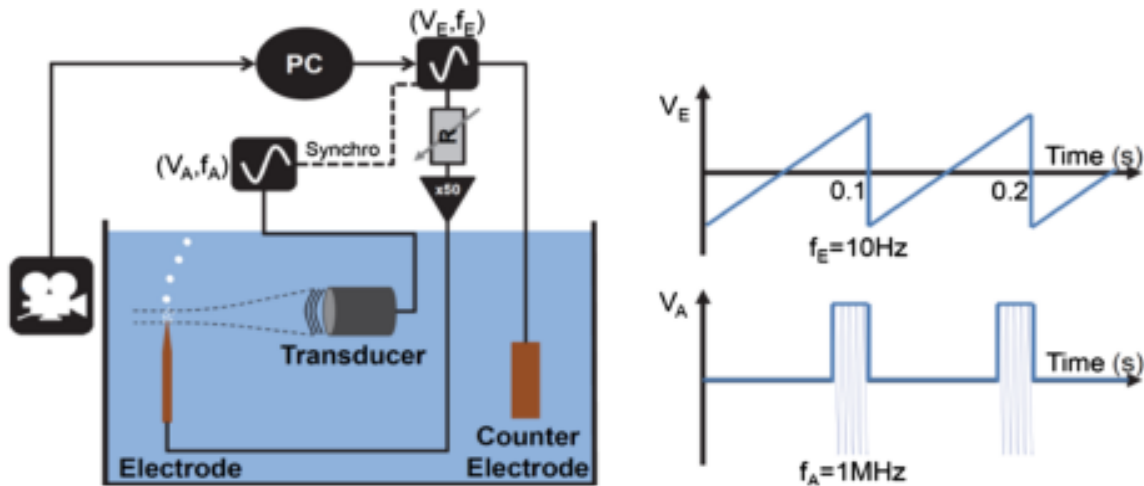


圖 2.7 電解法微細氣泡產生器之構造 (Achaoui *et al.*, 2017)

微細氣泡產生設備為近二十年來所開發之新穎設備，由於產生微細氣泡之原理有所不同，相對地，所產生的氣泡大小也各有不同。傳統之散氣器 (diffuser) 主要是藉由氣體穿過散氣盤上之孔洞以產生不同直徑之氣泡，因此其所產生之氣泡較大。以傳統之沈水式玻璃散氣盤為例，其只可產生直徑介於 1 至 6 mm 間之氣泡 (Yang *et al.*, 2018)。目前常應用之微細氣泡產生技術中以電解方式可以產生直徑較小之微細氣泡，雖然，其可利用電解水之方式所產生微細氣直徑分佈介於 17 至 105  $\mu\text{m}$  間之氣泡，甚至有時可以產生直徑介於 5 至 30  $\mu\text{m}$  間之微細氣泡，但大都仍屬於實驗室研究階段。另外，以液體渦流法、文氏噴嘴法、噴射器法、加壓溶解法及多孔膜法所產生之微細氣直徑分佈多介於數十至數百微米間，除有部分為商業化產品，但仍有些設備處於產品開發或實驗室研究階段。表 2 為不同型式微細氣泡產生設備之比較。微細氣泡通常拿來應用在工業廢水處理程序上的固-液分離，或者使得相與相之間的熱量傳導或是質量傳導更加地容易。而本計畫中所採用之超微氣泡 (ultra-fine) 產生器為本土廠商所自行研發之設備，其可產生微細氣泡之直徑為超微米級 ( $< 1 \mu\text{m}$ )，目前正屬於商品用途開發階段。本計畫中所使用的超微氣泡產生器，除了前端採用加壓溶解法之外，進入反應槽前再經過一個超微氣撞擊碎接頭，再次粉碎細小的氣泡，甚至可生成達到奈米等級直徑的氣泡 ( $< 100 \text{ nm}$ )，比現有不同型式微細氣泡產生設備所產生之氣泡直徑還要小很多 (表 2.1)。



表 2.1 不同型式微細氣泡產生設備之比較

微細氣泡產生設備型式	氣泡大小 ( $\mu\text{m}$ )	來源
超微泡產生器	<0.1	本計畫
液體渦流法	50-200	Deendarlianto <i>et al.</i> (2015)
文氏噴嘴法	10-350	Lee <i>et al.</i> (2019)
噴射器法	200-800	Han <i>et al.</i> (2019)
	600-700	Zhu <i>et al.</i> (2018)
加壓溶解法	30-50	Amato <i>et al.</i> (2013)
多孔膜法	25-45 (陶瓷多孔介質)	Wu <i>et al.</i> (2009)
	20-50 (SPG 膜)	Liu <i>et al.</i> (2013)
電解法	17-105	Jimenez <i>et al.</i> (2010)
	5-30	Achaoui <i>et al.</i> (2017)

## 2.3 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之反應機制

圖 2.8 為水中普通氣泡與微/奈米氣泡之行為特性比較，圖中可知，一般的氣泡 (macrobubble) 因所受浮力較大，快速上升至水面時即產生爆裂。而微細氣泡 (microbubble) 因為停留時間長，並且氣泡內部氣體溶解於水而產生氣泡收縮 (shrinkling)，導致氣泡逐漸減小最終則消失於水中（產生爆裂）；而奈米氣泡 (nano-bubble) 於水中之停留時間則相對更久，並不會產生瞬間泡裂 (Takahashi, 2009)。同時，在奈米氣泡的界面也會存在類似於天然氣水合物 (gas hydrate) 之強氫鍵，如此將導致奈米氣泡擴散性之降低，有利其在高內部壓力下維持適當的動力學。

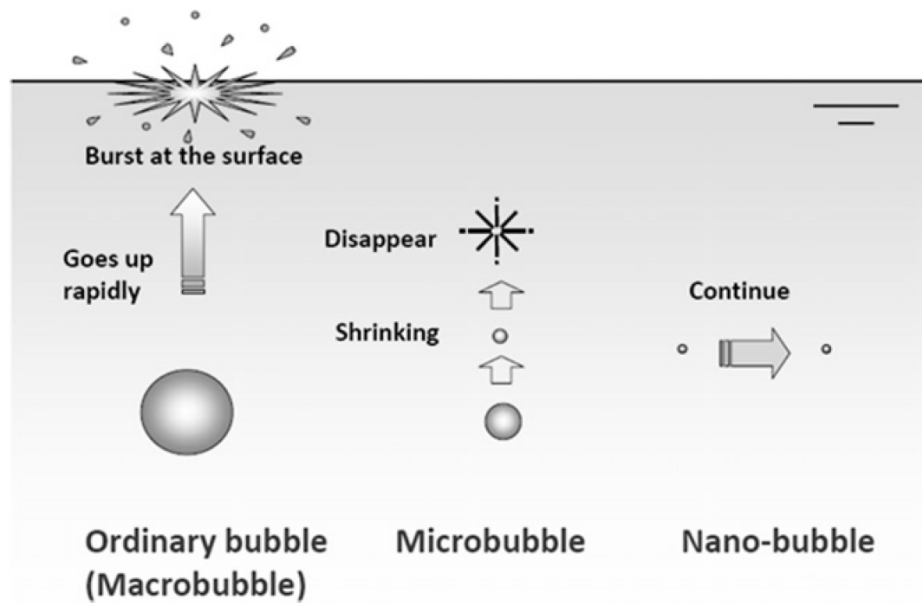


圖 2.8 大氣泡與微細氣泡之行為特性比較 (Takahashi *et al.*, 2007b)

根據 Young-Laplace 方程式得知 (式 (2-1))，在氣泡直徑為  $1\ \mu\text{m}$ 、 $25^\circ\text{C}$  (298 K) 時，氣泡內部壓力將高出大氣壓力 4 倍。由於氣泡內部壓力與氣泡直徑成反比，因此在微細氣泡爆裂時最後將會產生一高壓點 (如圖 2.9 所示) (Li *et al.*, 2009)。所以，微細氣泡近年拿來應用於水及廢水處理程序中，除可以增加固-液分離之效率外，也可以促進相與相之間的熱導或是質傳導更加地容易。本計畫中所使用的超微氣泡產生器，除了前端採用加壓溶解法之外，進入反應槽前再經過一個超微氣撞擊碎接頭，再次粉碎細小的氣泡，甚至可生成達到奈米等級直徑的氣泡 ( $<100\ \text{nm}$ )，比現有不同型式微細氣泡產生設備所產生之氣泡直徑還要小很多。

$$P = P_1 + 4\sigma/d_b \quad (2-1)$$

其中  $P$  為氣泡內部壓力， $P_1$  為液體壓力， $\sigma$  為氣泡表面張力， $d_b$  為氣泡直徑。



圖 2.10 為油品污染土壤微細氣泡清洗技術之反應機制。首先氣泡產生器藉由氣泡收縮作用生成微細氣泡 ( $<50\ \mu\text{m}$ )，而在微細氣泡往水面上升之過程中產生氣泡爆裂反應瞬間釋放出高壓震波、能量及氫氧自由基，進而將土壤顆粒中之污染油品分離去除；而由於具疏水性油品與微細氣泡表面又有很好的親和力，因此在微細氣泡繼續上浮之過程中，油品被微細氣泡所捕集，同時也可以避免油品與土壤顆粒又發生再次附著反應，進而達到浮除分離之效果 (Tano *et al.*, 2013)。研究證實，藉由微細氣泡及機械攪拌設備之應用，油品污染土壤之處理時間可以大幅度減少，甚至不需添加任何藥劑，可發展為具備永續概念之綠色整治技術 (Agarwal *et al.*, 2016)。藉由產生直徑更小的超微氣泡，可以產生更多之更大的能量釋放與氫氧自由基、更大之接觸反應表面積，以及更長的停留時間，根據學理，將可以具有更佳的油品污染物之去除效果。由以上論述可知，本計畫所採用之超微氣泡產生器於油品污染土壤之市場上將具有一定之優勢，同時其可於國內自行生產製造，成本亦比國外進口設備較具有明顯之競爭力。



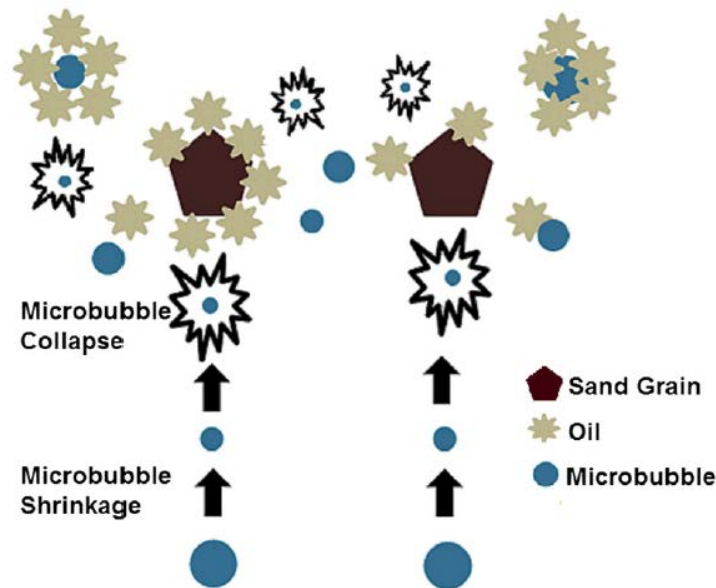


圖 2.10 油品污染土壤微細氣泡清洗技術之反應機制 (Agarwal *et al.*, 20016)

## 2.4 微細氣泡粒徑之檢測分析

一般常會利用雷射粒徑分析儀來分析檢測微細氣之直徑及粒徑分布 (Tasaki *et al.*, 2009)，而氣泡之單粒徑分布 (monodispersity) 則可根據顆粒粒徑分布係數 ( $\delta$ ) 來計算：

$$\delta = \frac{D_b^{90} - D_b^{10}}{D_b^{50}} \quad (2-2)$$

其中， $D_b^{90}$ 、 $D_b^{50}$ 、 $D_b^{10}$  分別為對應於相對氣泡直徑累積曲線 90%、50%、10% 之氣泡直徑； $D_b^{50}$  為平均氣泡直徑。微細氣泡之比介面面積 (specific interfacial area)  $a$  則定義如下。另外，也可以利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及影像拍攝來檢測分析微細氣之直徑 (Ohgaki *et al.*, 2010; Takahashi *et al.*, 2007a)。

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{D_b^{50}} \quad (2-3)$$



$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_L + V_G} \quad (2-4)$$

## 2.5 油品污染土壤之清洗及氣泡浮除技術

目前為止，有關於油品污染土壤超微氣泡清洗技術之研究極為少見，因此只有針對油品污染土壤之清洗及氣泡浮除技術進行比較評估。土壤清洗技術通常需要使用大量之界面活性劑，一般之使用量大都介於 0.5-2% 之間，其明顯高於臨界微胞濃度 (critical micelle concentration, CMC)，然而藉由界面活性劑雖可降低土壤清洗技術之處理成本，但在實際應用上界面活性劑之再生較無效率。許多研究已經利用不同類型之界面活性劑於油品污染土壤之浮除及清洗技術中，因為界面活性劑可以降低油相之疏水性並且增加水相之潤濕性，進而使油品從顆粒中去除 (Ceschia *et al.*, 2014)。通常因為陽離子界面活性劑較易附著於土壤顆粒之陰離子位置，所以陰離子界面活性劑及非離子型界面活性劑之效果比陽離子界面活性劑來的佳 (Chu, 2003)。此外，可能因為長時間之清洗而使得油與界面活性劑形成乳化物，造成其不易從水中去除。為克服上述問題，可使用較新型的可轉換陰離子界面活性劑 (switchable anionic surfactants, SAS) 於油品污染土壤之清洗技術中已得到較好之處理效率。

相較於合成界面活性劑，生物界面活性劑因為具有更加之表面特性、低毒性、易取得、可再生、生物可分解性及獨特性，因此也可考慮使用於油品污染土壤之浮除及清洗技術之中，例如，七葉素 (aescin)、凝集素 (Lectins)、鼠李糖酯 (rhamnolipid)、皂素 (saponin)、表面素 (surfactin) 及槐糖脂 (sophorolipid) 等 (Urum and Pekdemir, 2004; Lai *et al.*, 2009; Mnif *et al.*, 2014)。研究指出，使用生物界面活性劑 (鼠李糖酯及表面素) 對於土壤中總石油碳氫化合物之去除效率比合成界面活性劑 (Tween 80 及 Triton X-100) 更佳 (Lai *et al.*, 2009)。通常增加生物界面活性劑濃度到 CMC 值可有效增加土壤中油品之去除率；但若添加濃度高於 CMC 值處理效率則無明顯之增加 (Urum and Pekdemir, 2004)。

近年來，已有部分氣泡浮除技術被用於親水性材質中疏水性物質之分離處



理，此種低成本之處理技術也已經廣泛地應用於石油產業的油品污染底泥中柏油之去除 (Chou *et al.*, 1998; Schramm *et al.*, 2003)。而在油品污染土壤或底泥顆粒之介面及靜電特性對於氣泡浮除技術在回收油品污染物時非常重要之特性，因此其處理效率與油品之黏滯性、油品與顆粒之黏著力、污染土壤之風化程度及操作溫度有著密切之關聯性 (Wang *et al.*, 2010)。通常，提高操作溫度可以降低油品之黏滯性及增高顆粒之界達電位，進而增加油品與顆粒間之排斥力，使得油品污染物更容易從顆粒中去除 (Dai and Chung, 1995)。若在氣泡浮除技術中添加非離子型界面活性劑可以提升輕油及蠟質油自顆粒中去除之效率；然而對於重油而言則需要添加有機溶劑才可以增加浮除技術之處裡效率 (Wang *et al.*, 2010)。另外，由於土壤顆粒之風化作用過長可能使輕油之蒸發及重油殘油濃縮於土壤顆粒中，造成氣泡浮除技術之處理效果明顯變差 (Urum *et al.*, 2004)。

Kim *et al.* (2012) 曾利用平均直徑約為 33  $\mu\text{m}$  的微氣泡水進行柴油污染土壤(砂質土壤)之清洗程序，研究結果發現，在經過 15 分鐘之反應時間後，污染土壤之柴油去除效率約達到 85%。同時在此研究中也進一步指出，添加帶正電之混凝劑 (polyaluminum hydroxy chlorosulfate, 多元氯化硫酸鋁) 並無法有效提升油污土壤中柴油之去除效率。Agarwal *et al.* (2016) 則是以含有直徑小於 50  $\mu\text{m}$  微氣泡之清洗水來處理不同粒徑的石英砂 (模擬土壤，柴油濃度為 10,000 mg/kg，老化時間為 24 小時)，經過 40 分鐘之清洗時間後，粗顆粒石英砂 (粒徑 0.25-0.6 mm) 中柴油之去除效率約達 95%；細顆粒石英砂 (粒徑 0.15-0.25 mm) 中柴油之去除效率約有 70%，由此可知，柴油污染土壤微氣泡清洗技術之處理效率明顯會受到土壤粒徑大小之影響。Huang *et al.* (2021) 研究發現，在以界面活性劑溶液 (皂素、甲基化- $\beta$ -環糊精) 清洗油類污染土壤之程序中導入微細氣泡 (直徑 0.3  $\mu\text{m}$ -1 mm) 時，砂質土壤 (模擬土壤) 中柴油去除效率則可增加約 20%。



## 第三章 研究方法與步驟

### 3.1 研究架構及執行步驟

油品污染土壤之整治復育一直都是國內外極為重視的環境保護議題之一，在面對未來環境永續發展之趨勢，與環境友善技術發展之潮流，綠色技術將是整治重金屬污染土壤可行之道。由於，國內有關於油品污染土壤之超微氣泡清洗技術研究非常稀少，有鑒於此，必須研究及建立適合於國內之油品污染土壤之綠色整治技術。不同於其他研究（以微米氣泡為主），本研究之目的主要是在優化及本土化油品污染土壤整治復育技術，研究應用超微氣泡清洗技術於整治油品污染土壤之可行性，希望利用超微氣泡之高反應性、毒性副產物少、操作機動及便利性，在不同之操作條件下進行實驗，探討不同因子之影響，以求得將油品污染物自污染土壤中去除之最佳處理效率，同時亦從反應動力學上，對於超微氣泡對土壤中油品污染物去除作學理上之探討，以對於污染土壤的整治復育有進一步之瞭解，並可以作為實際運用於污染土壤整治時之設計參考。本計畫首先將以含超微氣泡之清洗水自反應系統底部進流使土壤顆粒膨脹呈現流體化床之現象；此時，因為以含有超微氣泡的水取代一般的清洗水，附著於土壤顆粒上之高黏滯力油品物質則因為超微氣泡爆裂所釋放之震波、能量及氫氧自由基而產生分離現象，進而順利地將污染油品自土壤中去除。

圖 3.1 為本計畫之研究概念圖。首先將進行土壤前處理，去除草根，石頭等雜質後，並瞭解不同尺寸土壤顆粒中油品濃度分佈外，以評估污染土壤之實際處理量；同時並藉由超微氣泡清洗處理系統之設計及操作，有效地將土壤中油品移除至液相中，然後再經固液分離後，以檢測分析判斷處理後土壤顆粒中油品之殘留量及處理效率，並驗證處理效率最佳化的參數之準確性及評估修正之必要性。至於超微氣泡清洗程序中所產生之浮渣經分離再以市面既有上較成熟之處理技術（例如，熱處理或生物處理等）加以後續處理或回收。

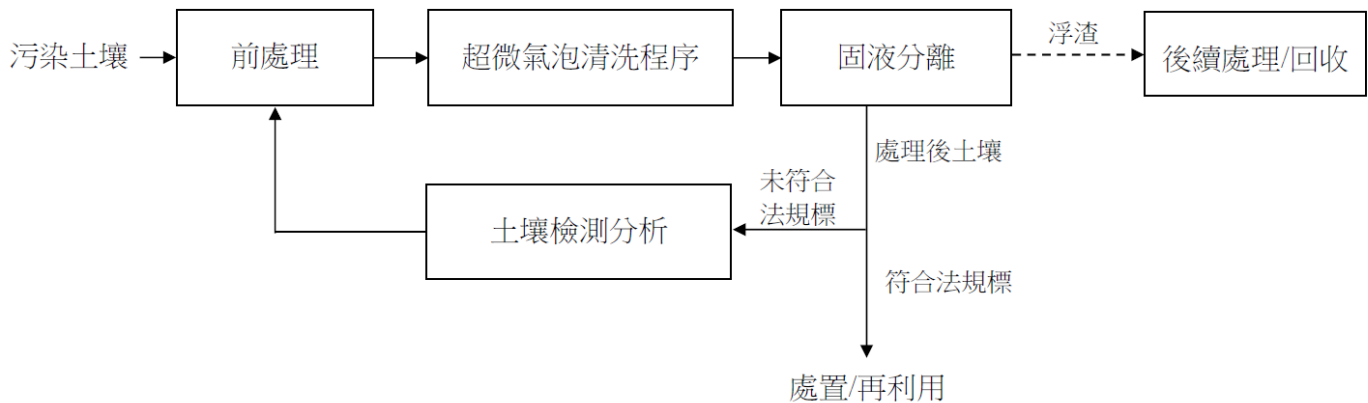


圖 3.1 本計畫之研究概念圖

圖 3.2 為本計畫之主要研究流程圖，主要研究目標著重於超微氣泡清洗技術處理油品污染土壤之試驗，藉由超微氣泡產生成設備之運用，結合污染土壤之清洗及浮除技術，以改進傳統處理技術之缺點，進一步增進污染土壤中油品之去除效率，同時亦可作為未來相關產業之參考與應用，對於現今之油品污染土壤整治復育技術而言，實為最具研究價值之方向。油品污染土壤超微氣泡清洗技術建立之研究流程主要可分為四大重點：(1) 超微氣泡產生器之特性評估、(2) 土壤前處理、(3) 超微氣泡清洗程序重要操作參數之探討及最佳化評估、(4) 最佳化參數驗證及可行性評估。其內容分別敘述如下：

## 3.2 實驗設備及方法

### 3.2.1 超微氣泡產生器之特性評估

#### (1) 超微氣泡之曝氣試驗

本試驗主要是利用不同型式氣泡產生器（超微氣泡生成器及傳統之細氣泡曝氣盤 (Diffuser) 在 50 L 之曝氣水槽中，於水溫 30°C、相同曝氣量之條件下，進行 20 分鐘之自來水曝氣試驗（此部分共進行三次重覆試驗），以比較不同型式氣泡產生器之曝氣效率。由於不同型式氣泡產生器所產生之氣泡大小有所不同，因此亦會有不同之曝氣效率。在本試驗中將比較不同型式氣泡產生器達到溶氧平衡濃度所須之時間及其平衡濃度，藉由上述曝氣特性參數之取得，評估不同型式氣泡產生器所產生氣泡大小（曝氣效率）之差異。在本試驗中，於上述之條件下，當不同型式氣泡產生器於水中曝氣達平衡後，即關閉氣泡產生器停止曝氣，並量





測分析水中溶氧濃度隨時間之變化情形，藉此評估及比較不同型式氣泡產生器曝氣後水中氣體之停留時間及衰減速率。以上之試驗最主要之目的為評估超微氣泡產生器之曝氣效率，藉以驗證超微氣泡產生器，確實可以產生粒徑極為細小之氣泡，以及比較優於傳統氣泡產生器之處。

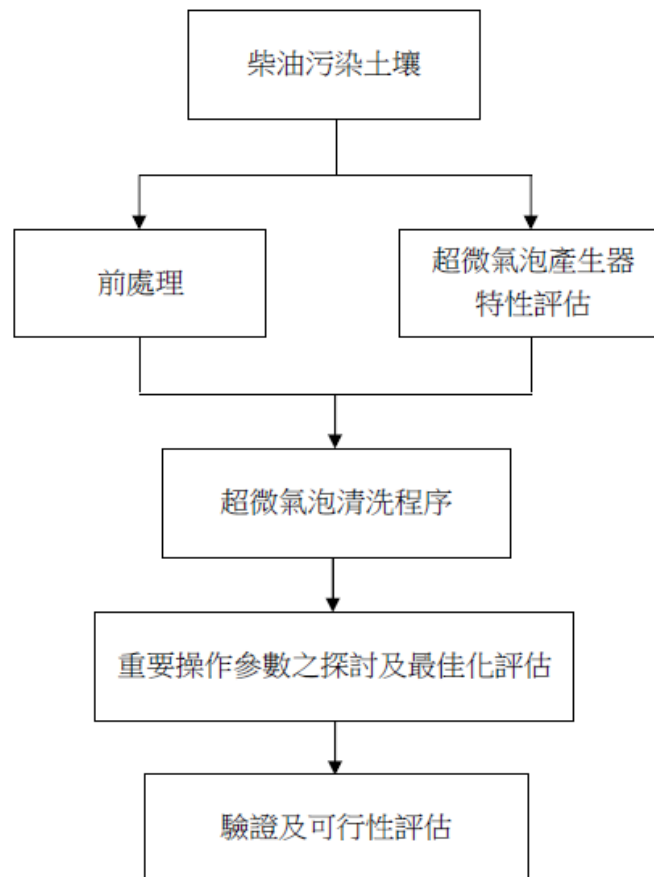


圖 3.2 本計畫之主要流研究程圖

## (2) 超微氣泡之特性測定

不同於其他研究（以微米氣泡為主），本計畫中所利用之超微氣泡產生器主要特徵為：由幫浦將水與空氣抽往高壓桶中，當高壓桶內氣體與水一起充分混合，混合液乃向一連接於高壓桶之超微氣泡生成器推進，藉該超微氣泡生成器進而將混合液作再次的撞擊粉碎產生大量而更細微的氣泡水。而此超微氣泡產生成主要以壓浮方式產生常壓超微細氣泡，其生成之氣泡大小通常為小於  $1\ \mu\text{m}$  之超微氣泡，甚至於有八成以上之氣泡粒徑達奈米級 ( $<100\ \text{nm}$ )。本試驗主要於 50 L 之水槽中進行超微氣泡特性測定，當超微氣泡產生器開機後，水中超微氣泡之



生成達到穩定狀態時，分別於氣泡出氣管上方 5 公分、15 公分及 30 公分處取出水樣後，立即以奈米粒子追蹤分析儀 (Nanoparticle Tracking Analysis) (Malvern Instruments, NanoSight LM10) 分別量測超微氣泡之大小、數量及粒徑分佈等特性，而此部分共進行三次重覆試驗，藉由上述等超微氣泡之特性分析，以利進一步評估氣泡之大小、處理機制與處理效率之相關性。

### 3.2.2 土壤基本特性分析

本研究中之土壤樣品係取自國立高雄科技大學第一校區附近地區，為未受污染之天然土壤，因此本研究中將以人工添加之方式取得柴油污染土壤（配製濃度如表 3.2 所示），並經過三個月之老化 (ageing) 過程後方作為後續試驗之用，以使本研究中之試驗土壤接近實際油污染土壤之性質。土壤樣品在取得之後，先均勻混合之後再自然風乾，經由四分法採集富有代表性之土壤進行基本特性分析。土壤之基本分析項目包括：pH 值 (NIEA S410.61C)、含水率 (NIEA S280.61C)、有機質 (NIEA R212.01C) 及粒徑分析等。

### 3.2.3 土壤前處理

由於油品土壤中污染之物種類眾多，因此本計畫中主要以柴油污染土壤為主要研究對象。將所獲得柴油污染土壤樣品混合均勻後，以標準篩振盪器進行顆粒篩分，本研究中主要將土壤顆粒大致分選為粗顆粒 (600-2000  $\mu\text{m}$ )、中顆粒 (63-600  $\mu\text{m}$ ) 及細顆粒 (<63  $\mu\text{m}$ ) 等三部份；而分選出來之粗顆粒、中顆粒及細顆粒除分別秤重以瞭解土壤各顆粒之重量百分比分佈外，同時以微波萃取法進行土壤樣品前處理後 (NIEA M194.00C/ASTM D5765-95)，微波萃取加熱程式設定參數如表 3.1 所示，以氣相層析儀/火焰離子化偵測器法 (GC-FID) 進行粗顆粒、中顆粒及細顆粒土壤之柴油含量分析（總石油碳氫化合物 (TPH<sub>d</sub>)，高碳數 C<sub>10</sub> 到 C<sub>40</sub> 含量) (NIEA S703.62B)，分析操作條件詳見表 3.2)，進而探討不同粒徑土壤顆粒中柴油含量分析特性，可藉此預估不同粒徑土壤顆粒具處理需求之實際數量。





表 3.1 微波萃取加熱程式設定參數

Parameter	Condition
Sample Weight	5.0 g
Solvent	35 mL Acetone:Hexane (1:1, v:v)
Microwave Power	100 % (1200 W)
Vessel Pressure	250 psig
Vessel Temperature	150°C
Heating Time at 150°C	15 min
Total Heating Time	30 min

表 3.2 氣相層析儀之操作條件

氣相層析儀	Agilent 7890A GC-FID
氣相層析管柱	DB-1(HT), 30 m × 0.32 mm 內徑, 內覆 100% 二甲基矽酯毛細管柱, 0.1μm 膜厚
氣相層析條件	載流氣體(He)流速: 3 mL/min 輔助氣體(N <sub>2</sub> )流速: 30 mL/min 注射埠溫度: 310°C 偵測器溫度: 350°C 起始溫度: 35°C, 持續 5 分鐘 升溫速度: 35°C 以每分鐘 12°C 升溫至 350°C 最終溫度: 350°C, 持續 10 分鐘 氬氣流速: 30 mL/min 空氣流速: 300 mL/min 注射方式: split (2:1)

### 3.2.4 超微氣泡清洗程序重要操作參數之探討及最佳化評估

本試驗重點首先在於研究超微氣泡清洗技術處理油品污染土壤之重要操作參數探討, 主要之實驗裝置如圖 3.3 所示。首先將開啟幫浦, 使迴流水 (以自來水模擬) 與空氣注入高壓桶內, 緩慢加壓至所需之飽和壓力, 等待 10 分鐘以上, 以確保空氣溶入水中已達飽和狀態。再將柴油污染土壤置入清洗槽 (直徑 12 cm x 高 80 cm) 中。然後開啟加壓水釋壓閥 (超微氣泡產生器), 以進流量 1 L/min 將含超微氣泡之清洗水注入清洗槽, 並且調整控制迴流率、飽和壓力; 在攪拌速度為 60 rpm 之條件下進行油品污染土壤超微氣泡清洗試驗。在超微氣泡清洗程序過程中分別在 5 分鐘、10 分鐘、20 分鐘、40 分鐘及 60 分鐘後於三個採樣口

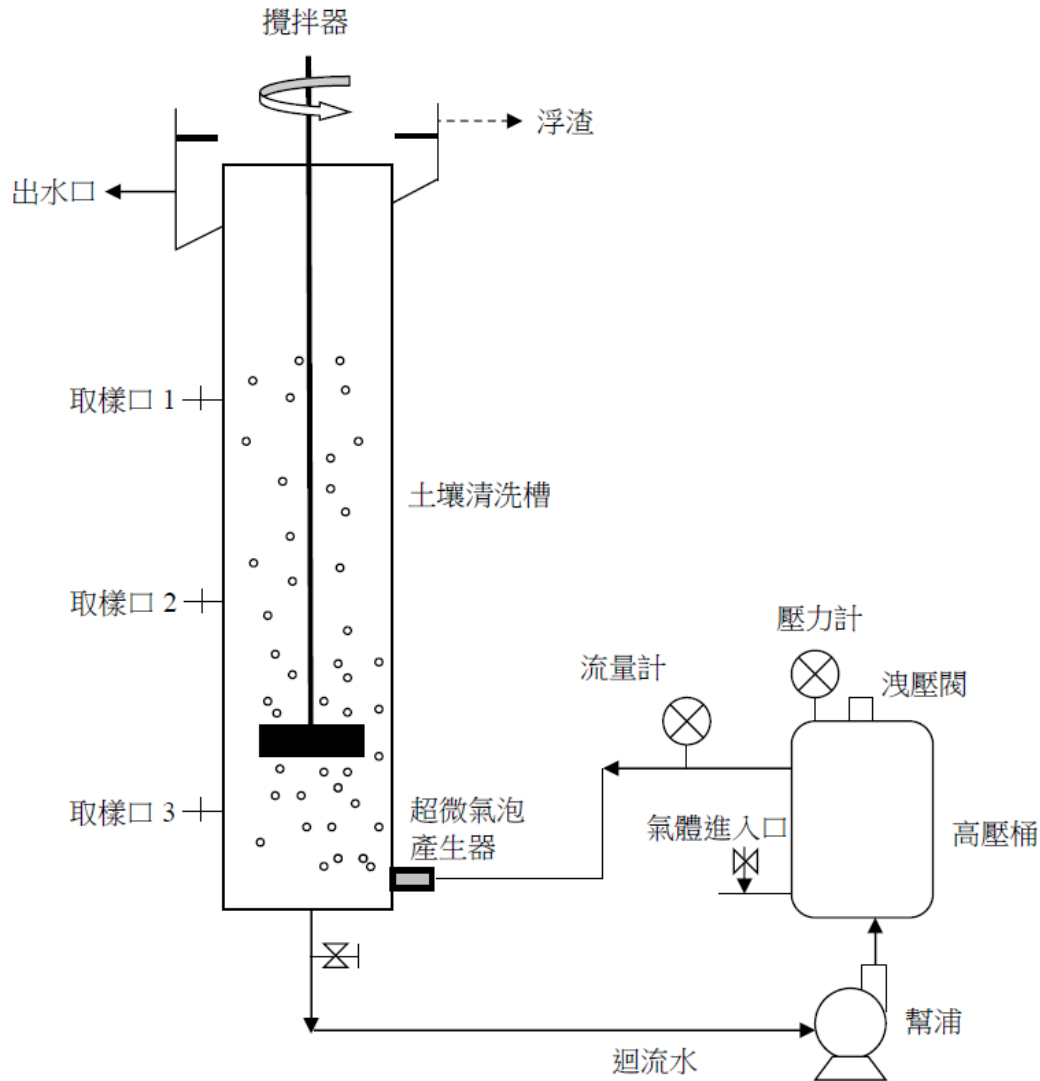


圖 3.3 本研究中超微氣泡土壤清洗試驗之實驗裝置圖

(圖 3.3) 採取樣品並再混合為一個樣品以為代表，然後以土壤總石油碳氫化合物快速檢測儀 (PetroFLAG® Analyzer System for TPH in Soil, Dexsil, USA) (U.S. EPA SW-846 Method 9074) 進行土壤中柴油去除率之評估，如方程式 (3-1) 所示。處理後之土壤與所收集之浮渣則是以微波萃取及氣相層析儀/火焰離子化偵測器法 (GC-FID) 檢測其柴油含量 (NIEA M194.00C/S703.62B)。通常，在評估超微氣泡清洗技術去除污染土壤中柴油之最佳化操作條件前，必須先瞭解哪些參數為重要之顯著影響因子 (significant factor)。此階段之實驗係採用因子設計法 (factorial design) 規劃實驗之操作條件，本試驗中預計探討之影響因子包含土壤柴油濃度 (1,000-50,000 mg/kg)、土壤處理量 (固液比) (20-200 g/L)、化學藥劑 (界面活性劑 (saponin，皂素，非離子型界面活性劑，乳化濃度 0.15 g/L)、混凝劑



(polyaluminum chloride (PACl)，多元氯化鋁) 及氫氧自由基等參數。主要藉由實驗設計法針對以上影響參數之進行研究探討，以篩選對於超微氣泡清洗技術對土壤中柴油去除之影響較顯著的因子。然後，再根據前一階段所得影響較為顯著之兩個重要操作參數（顯著因子）進行最佳化探討實驗。其中主要以中央合成設計法 (central composite design, CCD) 及反應曲面法 (response surface method, RSM) 分別進行實驗設計（詳細之實驗設計內容如表 3.3 所示，其中包含中心點三次重覆試驗）及分析實驗結果，同時藉由反應曲面或等高線圖即可判斷超微氣泡清洗技術去除土壤中柴油之最佳化操作條件。

$$\text{柴油去除率 (\%)} = \frac{O_i - O_r}{O_i} \times 100\% \quad (3-1)$$

其中  $O_i$  為 TPH<sub>d</sub> 快速檢測儀測定未處理土壤之柴油量 (mg/kg);  $O_r$  為 TPH<sub>d</sub> 快速檢測儀測定已處理土壤之柴油量 (mg/kg)。

表 3.3 超微氣泡清洗程序之中央合成設計

Run	Coded value		Natural value	
	$X_1$	$X_2$	土壤處理量 (g/L)	柴油濃度 (mg/kg)
1	-1	-1	46	8,200
2	1	-1	173	8,200
3	-1	1	46	42,800
4	1	1	173	42,800
5	-1.414	0	20	25,500
6	1.414	0	200	25,500
7	0	-1.414	110	1,000
8	0	1.414	110	50,000
9	0	0	110	25,500
10	0	0	110	25,500
11	0	0	110	25,500



### 3.2.5 反應曲面法之介紹及設計

在工程問題中，常有兩個或多個變數間彼此有相互關聯的函數關係，其通常都是利用統計與數學的方法建立數學模型，再根據此數學模型來進行預測、最佳化的求解。但當變數的數量龐大、關係複雜時，迴歸模型的應用就顯得較不實用，所以有反應曲面法的研究與應用 (Khuri and Cornell, 2019)。反應曲面法結合了特定數學應用、統計分析與實驗設計方法之集合所衍生出的方法。對於工程中最佳產品設計、製程改善、系統最佳化等問題提供一套分析、求解程式。反應曲面法應用於二因子或多因子的實驗中，它能夠以較經濟的實驗次數得到適當的結果 (沈，2000)。反應曲面法的應用可分為：反應曲面設計與反應曲面最佳化兩部分。

反應曲面設計為在所關切的實驗區域內，實驗者以有系統的方式進行實驗設計並收集所需的反應值與變數值，再藉由迴歸分析之數學方法、統計分析技術，探討獨立變數與反應變數之間的數學模式關係，如果此數學模型能夠真正的適當近似於反應函數，則數學模型參數可以有效的成為預測模型。歸納其步驟，可分為實驗設計、迴歸分析、適切性之統計檢驗，說明如下。

#### (1) 實驗設計

中央合成設計實驗是最常用的實驗設計，其利用原本的部分因子或全因子設計，加上中心點 (central points) 及軸點 (axial point) 合成為一個中央合成設計實驗，軸點的增加是為了使模式中純二次項 (pure quadratic terms) 能夠有足夠的自由度來估計參數，而中心點的增加是為了檢測曲率並提供估計純誤差項 (pure error)，用於執行迴歸分析中檢定之用。圖 3.4 是二因子與三因子的中央合成設計實驗。

#### (2) 迴歸分析

在 RSM 的實驗與分析中，由於反應變數和獨立變數之間的關係是未知的。故必須假設影響反應值之獨立變數為  $X_1, X_2, \dots, X_K$ ，而未知函數為  $Y$ 。當資料收集完成後以最小平方法 (least squares estimation, LSE) 配適一個迴歸模式，以



尋找出一個適當近似的函數。如果反應變數能被一個獨立變數的線性函數適切的模仿，則近似函數就是一階模式 (first-order model)。

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_K X_k + \varepsilon$$

其中  $\varepsilon$  為反應變數的誤差，而  $\beta_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, k$ ) 為迴歸係數，故  $Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k$  所代表之曲面就稱為反應曲面(response surface)。如果系統中有曲率存在，則必須利用較高階的多項式，如二階模式 (second order model)。

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

### (3) 模式適切性之統計檢驗

在迴歸分析中，對於實驗設計資料進行統計迴歸所得到的反應曲面模式是否適切、獨立變數對反應變數間有無解釋能力、解釋能力的大小等問題。可利用變異數分析法 (analysis of variance) 及判定係數  $R^2$  統計量來檢驗，瞭解獨立變數與反應變數間的關係強弱，並利用殘差圖檢驗模型調配是否適當 (statistical adequacy)。

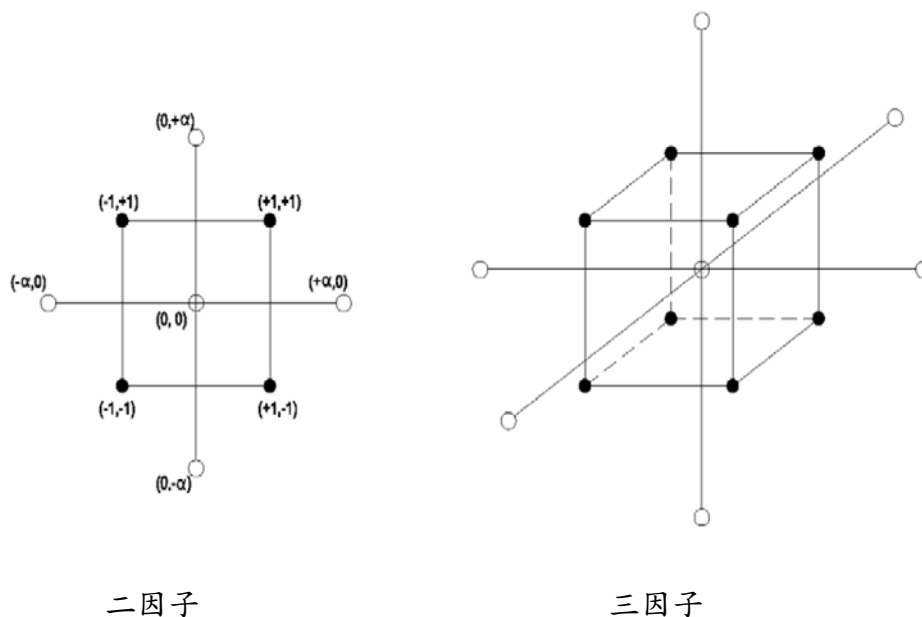


圖 3.4 中央合成設計實驗圖 (沈，2000)



### 3.2.6 最佳化參數驗證及可行性評估

本研究中將針對前述實驗設計法（中央合成設計及反應曲面法）所得到的模擬預估結果進行二組驗證試驗，其中一組為土壤中柴油去除率最佳化操作條件，另一組為土壤處理量 110 g/L、柴油濃度 6,000 mg/kg，藉此驗證實驗設計法迴歸分析及柴油去除率預估模式之準確性以及最佳化操作條件是否有之必要。另外，本計畫中將分析處理後土壤之柴油濃度，除用以評估前述中央合成設計及反應曲面法所得到的迴歸分析及模擬結果之合理性，也可以瞭解處理後土壤再利用/處置之可行性。同時，本計畫中將與從事土壤污染整治及復育專業之工程顧問公司洽談共同合作研究，進一步應用本計畫所獲得之最佳化操作條件於實廠（實際污染土壤）之整治工法中，以確實有效評估油品污染土壤超微氣泡清洗技術未來實廠化之可行性。



## 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發

## 3.3 工作進度甘特圖

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
超微氣泡生成器特性評估													
1.曝氣試驗及衰減速率	===	<u>※1</u>											
2.氣泡大小及粒徑分布		===	<u>※2</u>										
前處理													
1.基本特性分析			===	<u>※3</u>									
2.物化特性分析			===	<u>※4</u>									
土壤超微氣泡清洗試驗													
1.重要操作參數篩選				==	===	<u>※5</u>							
2.參數最佳化					=	===	===	<u>※7</u>					
最佳化參數驗證及可行性評估													
1.驗證試驗								===	<u>※8</u>				
2.浮渣柴油分析									===	===	<u>※9</u>		
進度報告撰寫						<u>※6</u>						<u>※10</u>	
工作進度估計百分比 ( 累 積 數 )	9%	19%	24%	32%	42%	50%	60%	68%	76%	86%	92%	100%	
預定查核點	期中		1. 完成超微氣泡之曝氣試驗及衰減速率 2. 完成超微氣泡之氣泡大小及粒徑分布分析 3. 完成土壤基本特性分析 4. 完成土壤物化分析 5. 完成土壤超微氣泡清洗試驗之重要操作參數篩選評估 6. 完成本年度工作之50%，繳交期中報告										
	期末		7. 完成土壤超微氣泡清洗試驗之參數最佳化評估 8. 完成最佳化參數驗證試驗 9. 完成處理後之浮渣柴油分析 10. 完成本年度工作之100%，繳交期末報告										
說明：													
1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。													
2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。													
3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。													





## 第四章 結果與討論

### 4.1 土壤基本特性

本計畫中土壤樣品係取自國立高雄科技大學第一校區附近地區，為未受污染之土壤，因此本研究中將以人工配製之方式取得柴油污染土壤（配製濃度如表 3.3 所示），並經過三個月之老化過程後作為後續試驗之用。本計畫中所使用之土壤樣品基本特性如表 4.1 所示，土壤 pH 值屬於中性，且含水率為 1.5%，有機質偏低。而土壤之質地主要為 37% 砂土、58% 粉土及 5% 黏土，主要以細顆粒含量居多，屬於粉質土壤。

表 4.1 本計畫中土壤樣品之基本特性

項目	分析值
pH	$7.1 \pm 0.1$
含水率 (%)	$1.5 \pm 0.1$
有機質 (%)	$2.6 \pm 0.1$
砂土 (%)	$37.3 \pm 0.2$
粉土 (%)	$58.2 \pm 1.2$
黏土 (%)	$4.5 \pm 1.1$

<sup>a</sup> 平均值 $\pm$ 標準差 (n = 6)



## 4.2 超微氣泡產生器之特性評估

### 4.2.1 奈米微氣泡產生器與傳統曝氣機之曝氣效率比較

#### (1) 曝空氣試驗

本試驗主要於裝有 50 L 自來水之曝氣槽中，在水溫 30°C 之條件下，以超微氣泡產生器進行曝空氣試驗，探討分析水中溶氧之變化，評估本計畫中所採用之超微氣泡產生器的曝氣效率，經過三次重複試驗後其試驗結果(試驗結果以三次重覆試驗之平均值及標準差繪圖) 如圖 4.1 所示。由圖 4.1 可知，在曝空氣之溶氧增加情形實驗時，傳統細氣泡曝氣盤於 10 分鐘之曝氣期間後只能將水中之溶氧提升至約理論飽和溶氧量(溫度 30°C，理論溶氧量 = 7.54 mg/L) 左右；然而使用超微氣泡產生器所生成之超微細空氣氣泡，可使水中之溶氧在 3 分鐘內提升至理論飽和溶氧量左右，之後溶氧濃度變化不大，保持平衡狀態；經 20 分鐘曝氣後水中溶氧可達到 9.3 mg/L 左右，呈現過飽和狀態。由此可知，超微氣泡產生器有極佳之曝氣效率，可快速地增加水中之溶氧濃度。

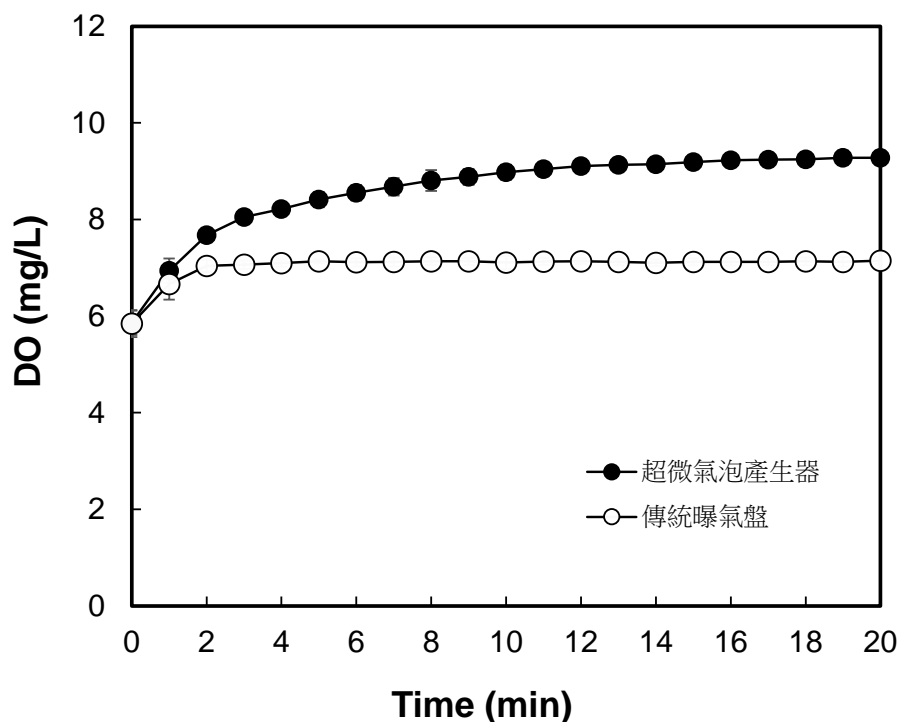


圖 4.1 超微氣泡產生器與傳統細氣泡曝氣盤曝空氣試驗中溶氧之比較



在以超微氣泡產生器與傳統細氣泡曝氣盤曝空氣試驗中，當水中溶氧達平衡後（20 分鐘），即關機停止曝氣，進行水中溶氧之停留時間探討分析。由圖 4.2 中可知，傳統細氣泡曝氣盤於停止曝氣後，水中之溶氧量於 20 分鐘後立即降至理論飽和溶氧量以下，而 30 分鐘後所測得之水中溶氧量大約低於 5.8 mg/L；而超微氣泡產生器在停止曝氣後，雖在 50 分鐘後水中溶氧才降低至 6.9 mg/L 左右，但其水中溶氧值仍接近於飽和溶氧值，並且可持續約 4 小時維持不變。由此可知，由於超微氣泡產生器所產生之超微細氣泡可以增加溶氧於水中之停留時間。因此，若利用此超微氣泡產生器於油品污染土壤清洗技術中將可有效延長氣泡於水中之停留時間，進而促進土壤中油品之去除效率。

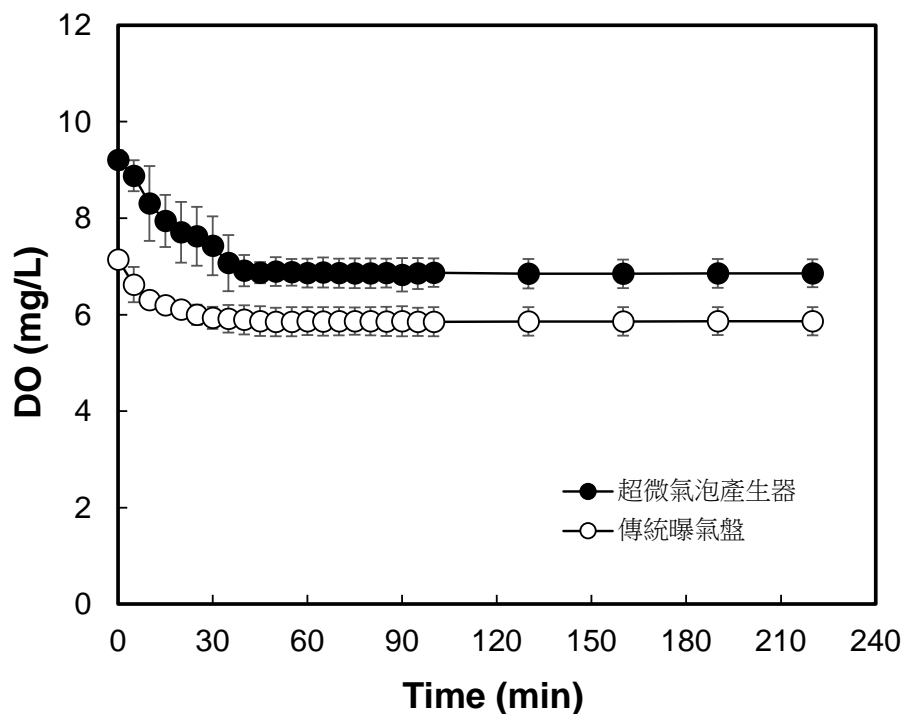


圖 4.2 超微氣泡產生器與傳統細氣泡曝氣盤停止曝氣後溶氧衰減之比較

## (2) 曝氧氣試驗

本試驗主要是利用超微氣泡產生器於 50 L 之曝氣槽中，於水溫 30°C 之條件下，進行自來水之曝氧氣試驗（共進行三次重複試驗，試驗結果以三次重覆試驗之平均值及標準差繪圖），以瞭解超微氣泡產生器之



曝氣效率。由圖 4.3 中可知，超微氣泡產生器由於可產生極為微細之氣泡，因此可在 2 分鐘內，將水中之溶氧從 5 mg/L 增加至 12 mg/L 左右，曝氣速率極為快速；並在 10 分鐘後水中溶氧快速提升至 24 mg/L；15 分鐘後則可將水中溶氧增加至 26 mg/L，並維持平衡在超飽和狀態。由以上之結果可發現，本計畫中所採用之超微氣泡產生器，可以產生極佳之曝氣速率，並且可以將水中之溶氧提升至超飽和狀態。因此若利用超微氣泡產生器將可產生比傳統氣泡生成器更為細小之氣泡，有效增進油品污染土壤清洗技術之處理效果。

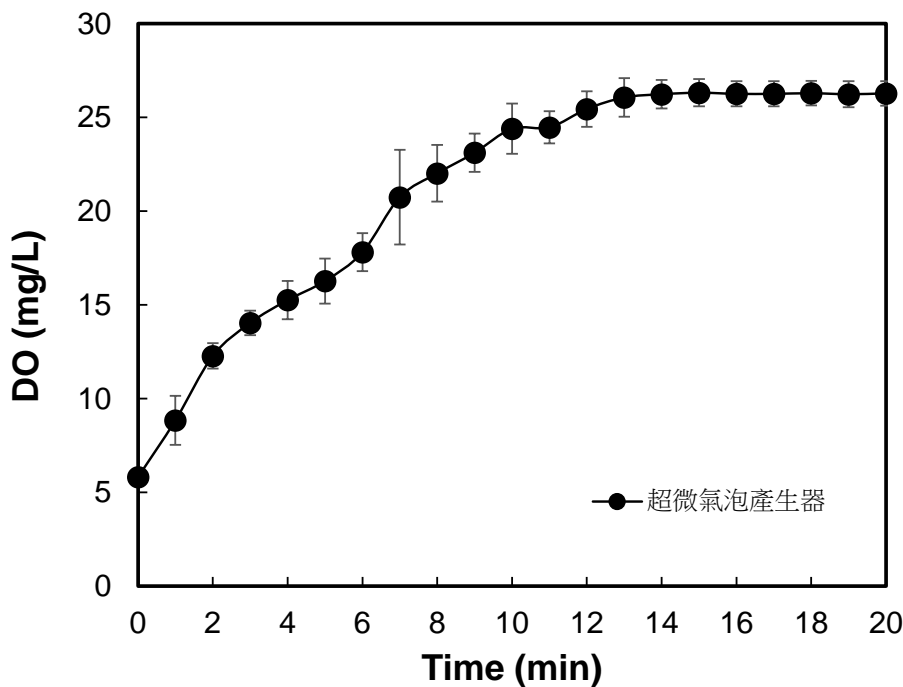


圖 4.3 超微氣泡產生器曝氧氣試驗中溶氧增加之情形

另外，當以超微氣泡產生器將 50 L 之自來水曝氧氣達平衡後即停止曝氣，隨後則分析水中溶氧之變化，藉此以評估經超微氣泡產生器曝氧氣後，水中溶氧之停留時間。由圖 4.4 可知，經超微氣泡產生器曝氧氣後，水中溶氧在 600 分鐘內，從 27 mg/L 衰減至 21 mg/L 左右，由此可知經超微氣泡產生器曝氧氣後，水中溶氧有極佳之停留時間。由此可知，超微氣泡產生器將能有效延長曝氣後水中氣體之停留時間，進一步提升土壤中油品之去除效率。

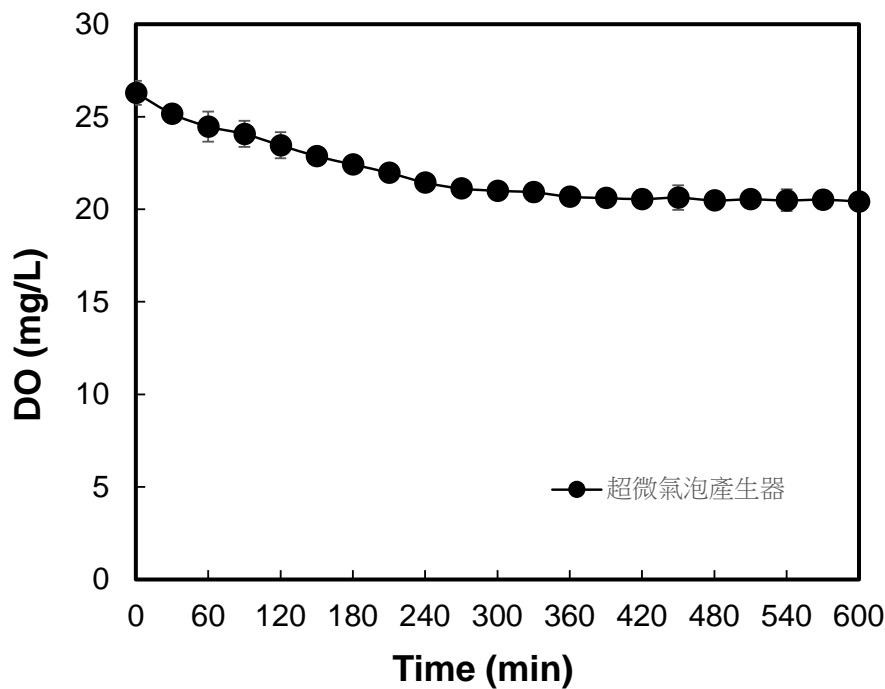


圖 4.4 超微氣泡產生器停止曝氧氣後溶氧衰減之比較情形

#### 4.2.2 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈

從文獻中得知，藉由微細氣泡及機械攪拌設備之應用，油品污染土壤之處理時間可以大幅度減少，甚至不需添加任何藥劑，可發展為具備永續概念之綠色整治技術。藉由產生直徑更小的超微氣泡，可以產生更多之更大的能量釋放與氫氧自由基、更大之接觸反應表面積，以及更長的停留時間，根據學理，將可以具有更佳的油品污染物之去除效果。在上述曝空氣及曝氧氣試驗中，由超微氣泡產生器與傳統細氣泡曝氣盤進行溶氧增加及衰減之測試比較後，由試驗結果可知，其超微氣泡產生器可較傳統細氣泡曝氣盤生成較微小之氣泡。因此，本研究中進一步以奈米粒子追蹤分析儀 (NTA) 測定及確認超微氣泡產生器所生成超微細氣泡之直徑大小及其分佈（共進行三次重複取樣分析，試驗結果以三次重覆試驗之平均值及標準差繪圖），相關檢測結果圖 4.5 至圖 4.10 所示。

圖 4.5 為位於超微氣泡產生器氣泡出口上方 5 公分處取樣後之檢測結



果。由圖中可知，水中微細氣泡的直徑分佈範圍介於為 10 nm 到 150 nm；微細氣泡大小約以 30 nm 到 70 nm 為主，其中約在 50 nm 左右出現一波峰（百分比約 34%）。另外，位於超微氣泡產生器氣泡出口上方 15 公分處之微細氣泡的直徑分佈如圖 4.6 所示。由圖中可以發現，水中微細氣泡在上升之過程中氣泡逐漸變大，微細氣泡的直徑分佈範圍介於為 10 nm 到 250 nm；介於 30 nm 到 70 nm 微細氣泡的百分比明顯變少，相同的約在 50 nm 左右出現一波峰（百分比約 27%）。圖 4.7 為位於超微氣泡產生器氣泡出口上方 30 公分處之氣泡直徑分佈情形。由圖中可知，水中微細氣泡的直徑分佈範圍介於為 10 nm 到 290 nm；較大氣泡之百分比明顯增加，而介於 30 nm 到 70 nm 微細氣泡的百分比持續變少，其中約在 30 nm、70 nm 及 110 nm 附近各出現一波峰，百分比分別約為 19%、15% 及 10%。

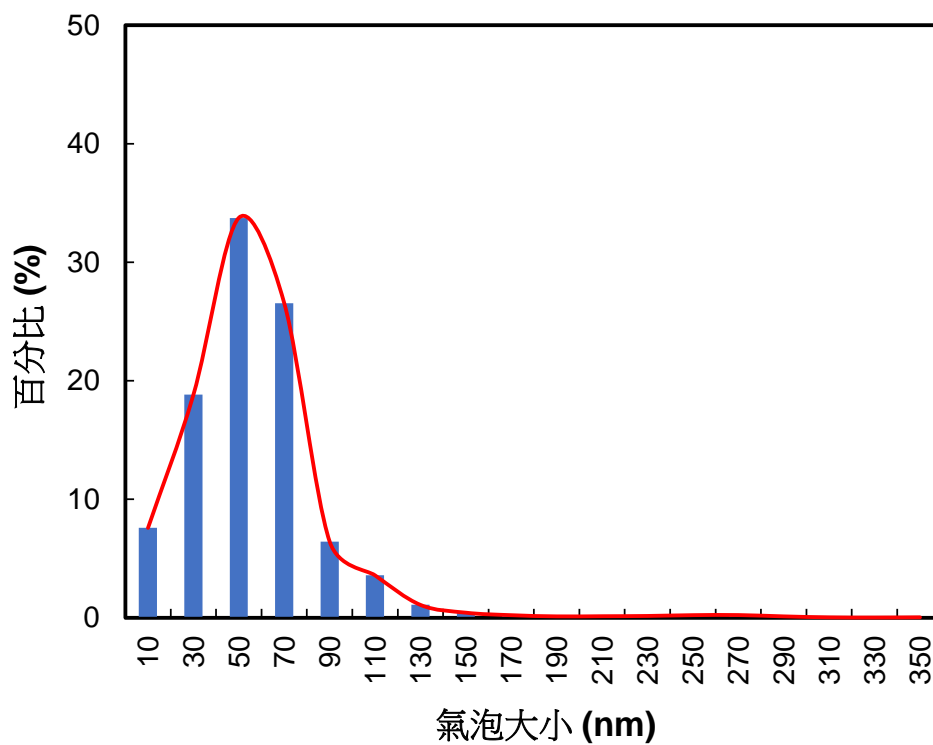


圖 4.5 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈圖（出口上方 5 cm 處）

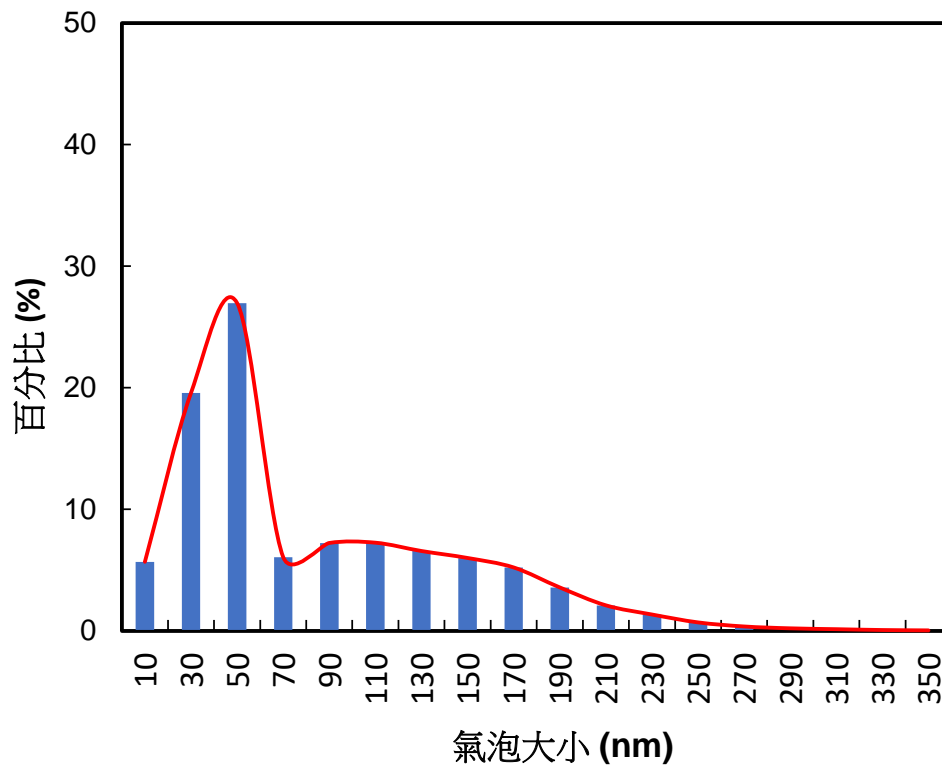


圖 4.6 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈圖（出口上方 15 cm 處）

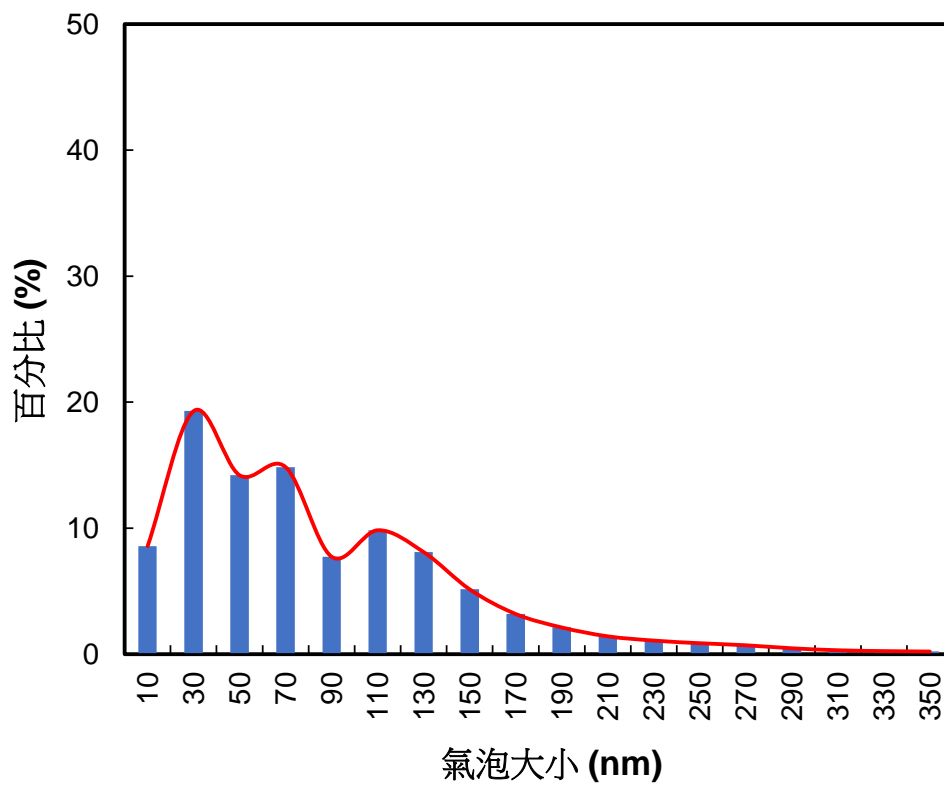


圖 4.7 超微氣泡產生器之氣泡大小分佈圖（出口上方 30 cm 處）





圖 4.8 為超微氣泡產生器氣泡出口上方 5 公分處之氣泡大小累積百分比，從圖中可以發現，位於氣泡出口上方 5 公分處奈米級氣泡 ( $<100\text{ nm}$ ) 之累積百分比約為 95%，意即此處之微細氣泡幾乎都為奈米級氣泡。圖 4.9 為超微氣泡產生器氣泡出口上方 15 公分處之氣泡大小累積百分比，由圖中可知，氣泡直徑  $<100\text{ nm}$  之累積百分比約佔 68% 左右，直徑較大氣泡生成較多，約百分比佔 32%。圖 4.10 為超微氣泡產生器氣泡出口上方 30 公分處之氣泡大小累積百分比，從圖中可以得知，位於氣泡出口上方 30 公分處奈米級氣泡 ( $<100\text{ nm}$ ) 之累積百分比約為 66%，其餘較大氣泡所佔之百分比約為 34%。由以上之結果可以發現，水中微細氣泡在上升之過中氣泡雖會逐漸變大，但是奈米級氣泡 ( $<100\text{ nm}$ ) 所佔之比例仍然占大多數，約有 65% 以上。整體來說，超微氣泡產生器所產生之氣泡確實較一般傳統細氣泡曝氣盤來的小很多，可以有更大的接觸表面積，更長的停留時間，預計可大為提升土壤中油污染物之去除效率，而且其藥劑添加量將會比傳統方法更少。

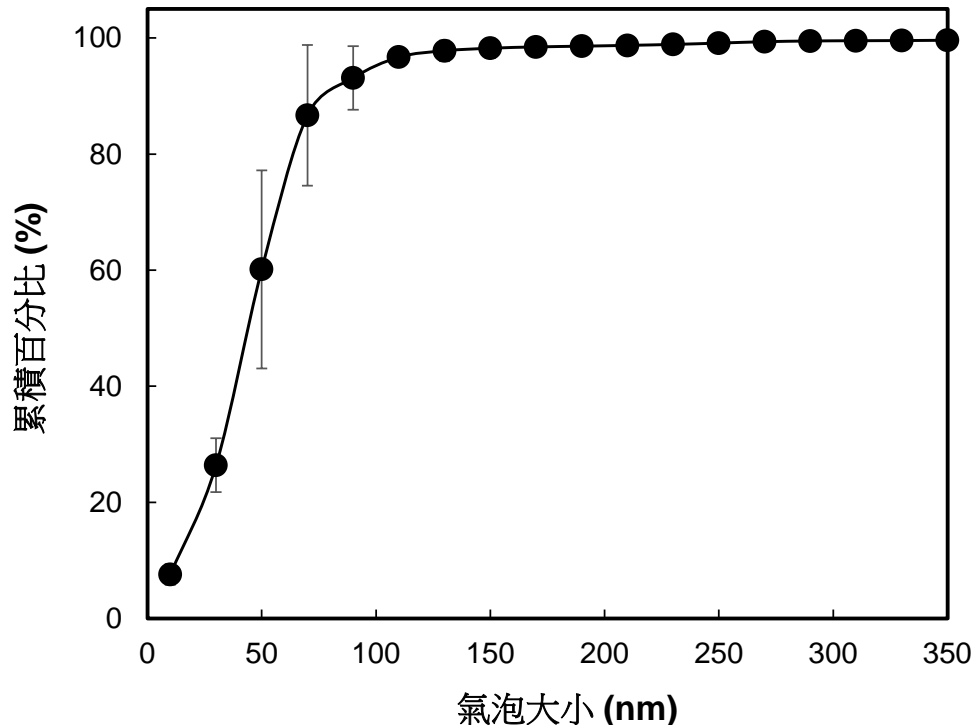


圖 4.8 超微氣泡產生器之氣泡大小累積百分比 (出口上方 5 cm 處)

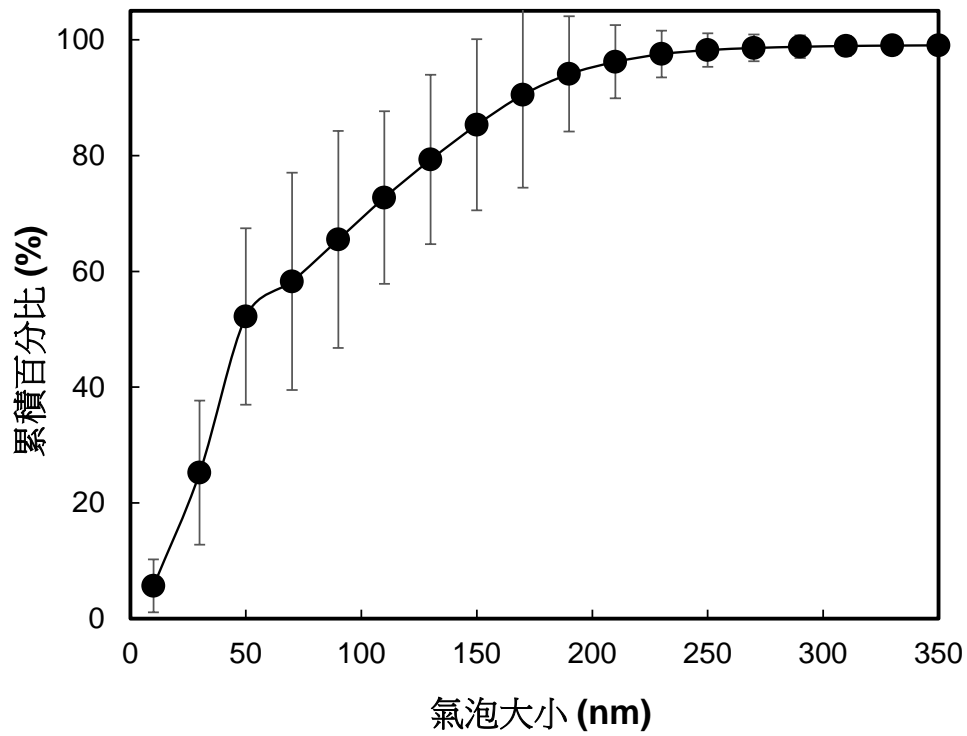


圖 4.9 超微氣泡產生器之氣泡大小累積百分比 (出口上方 15 cm 處)

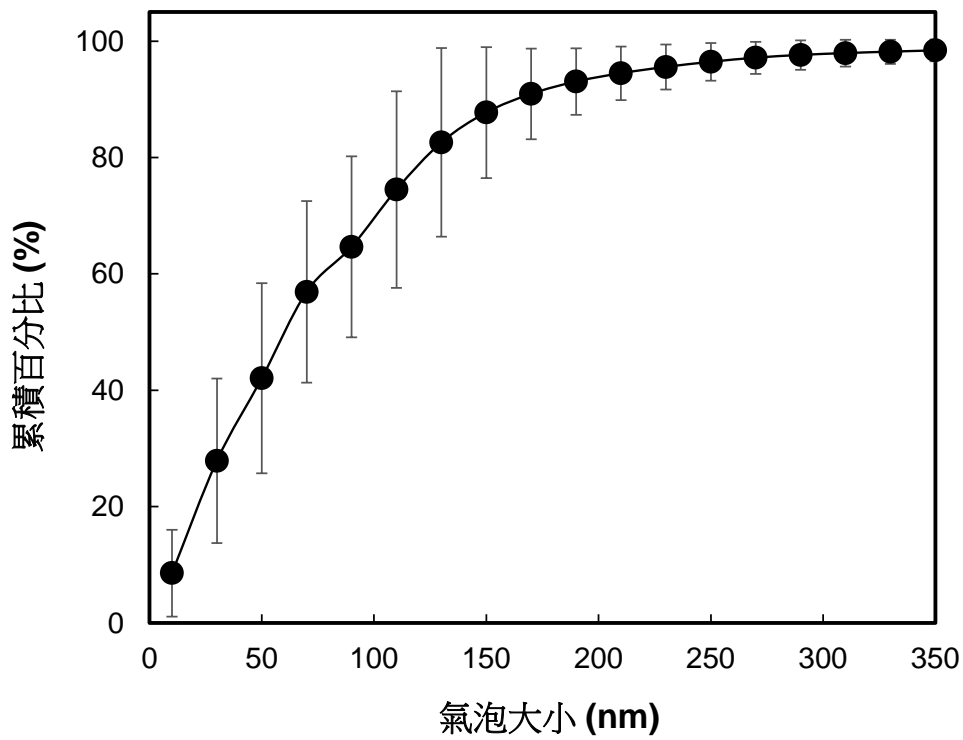


圖 4.10 超微氣泡產生器之氣泡大小累積百分比 (出口上方 30 cm 處)



表 4.2 為超微氣泡產生器生成氣泡之特性，從表中可以發現，位於氣泡出口上方 5 公分處微細氣泡之平均直徑為 58 nm， $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{60}$  及  $D_{90}$  分別為 14 nm、43 nm、50 nm、76 nm (分布係數 1.44；均勻係數 3.57)；氣泡濃度為  $2.2 \times 10^7$  #/mL。氣泡出口上方 15 公分處微細氣泡之平均直徑為 88 nm， $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{60}$  及  $D_{90}$  分別為 15 nm、49 nm、75 nm、170 nm (分布係數 3.16；均勻係數 5.00)；氣泡濃度為  $1.7 \times 10^7$  #/mL。位於氣泡出口上方 30 公分處微細氣泡之平均直徑為 91 nm， $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{60}$  及  $D_{90}$  分別為 15 nm、61 nm、78 nm、172 nm (分布係數 2.57；均勻係數 5.20)；氣泡濃度為  $1.8 \times 10^7$  #/mL。由表中可以得知，離氣泡管出口越近之位置，具有直徑較小、較多及較均勻之超微氣泡；整體而言，本計畫中所使用之超微氣泡產生器可以有效生成高濃度、停留時間長、大小分布集中且均勻之奈米級氣泡。相關研究結果發現，當氣泡產生器所設定的壓力越高時，可以產生直徑較小及濃度較高之微細氣泡，由於微細氣泡爆裂時所釋放之能量較高，因此將有助於提升污染土壤中柴油之去除效率 (Kim *et al.*, 2012)。

表 4.2 超微氣泡產生器之氣泡特性

位置	$D_{10}$ (nm)	$D_{50}$ (nm)	$D_{60}$ (nm)	$D_{90}$ (nm)	平均直徑 (nm)	濃度 ( $10^7$ #/mL)	分佈係數 ( $[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$ )	均勻係數 ( $D_{60}/D_{10}$ )
出口上方 5 cm	14	43	50	76	58	$2.2 \pm 0.8$	1.44	3.57
出口上方 15 cm	15	49	75	170	88	$1.7 \pm 0.5$	3.16	5.00
出口上方 30 cm	15	61	78	172	91	$1.8 \pm 0.8$	2.57	5.20



### 4.3 土壤超微氣泡清洗技術之操作參數最佳化評估

通常，在評估超微氣泡清洗技術去除污染土壤中柴油之最佳化操作條件前，必須先瞭解哪些參數為重要之顯著影響因子 (significant factor)。此階段之實驗係採用因子設計法 (factorial design) 規劃實驗之操作條件，本試驗中預計探討之影響因子包含柴油濃度、土壤處理量 (固液比)、化學藥劑及氫氧自由基等參數。同時，相關研究報告中指出，在微氣泡清洗程序中粗顆粒土壤柴油之去除率通常會較細顆粒為佳 (Agarwal *et al.*, 2016)。而本計畫所試驗之土壤其基本上以細顆粒為主，較無粗顆粒，因此在本計畫中則不針對顆粒大小對於超微氣泡清洗程序中柴油去除之影響進行探討。本計畫中主要藉由實驗設計法針對以上影響參數之進行研究探討，以篩選對於超微氣泡清洗技術對土壤中柴油去除之影響較顯著的因子。然後，再根據前一階段前導篩選試驗所得到影響較為顯著之二個重要操作參數 (顯著因子) 進行最佳化探討實驗。其中主要以中央合成設計法 (central composite design, CCD) 及反應曲面法 (response surface method, RSM) 分別進行實驗設計及分析實驗結果，同時藉由反應曲面等高線圖即可判斷超微氣泡清洗技術去除土壤中柴油之最佳化操作條件。

#### 4.3.1 化學藥劑之影響

本計畫中共進行二組添加化學藥劑之影響試驗，分別為添加界面活性劑 (皂素 20 mg/L) 及混凝劑 (多元氯化鋁 (PACl) 20 mg/L)。在此影響試驗中土壤處理量固定為 110 g/L；柴油濃度則固定為 25,500 mg/kg。另外，則同時進行一組未添加任何化學藥劑之對照組試驗 (此為中央合成設計之中心點，共進行三次重覆試驗，試驗結果以三次重覆試驗之平均值及標準差繪圖，其中標準差介於 4%~9%)，以作為比較之基礎。圖 4.11 為添加混凝劑對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響，由圖可知，在無添加混凝劑之試驗中，反應時間 5 分鐘後，土壤中柴油之去除率為 65%；20 分鐘後，土壤中柴油去除率微幅增加 68%；40 分鐘後，土壤中柴油之去除率則達 72%；反應 60 分鐘後，土壤中柴油之去除率則上升至 78%。由此可知，在



超微氣泡土壤清洗程序中，土壤顆粒間的碰撞與摩擦力、水攪動的剪力，氣泡周圍的流體動力 (hydrodynamic force) 及氣泡爆裂釋放的能量可以明顯地去除土壤中之柴油。從圖中也可發現，在添加混凝劑之試驗中，經超微氣泡水清洗 40 分鐘後，土壤中柴油去除率只有 47%；經 60 分鐘後，土壤中柴油去除率上升至 61%。由於，當帶正電荷的混凝劑 (PACl) 加入清洗水中經由超微氣泡產生器生成帶正電之氣泡水時，在超微氣泡土壤清洗程序中，因土壤通常為帶負電之顆粒，所以造成水中帶正電之超微氣泡附著於土壤顆粒上，形成浮除作用，導致氣泡產生爆裂之機率減少，造成添加混凝劑的超微氣泡土壤清洗程序中土壤柴油之去除率明顯低於無添加混凝劑的對照組試驗 (Kim *et al.*, 2012)。

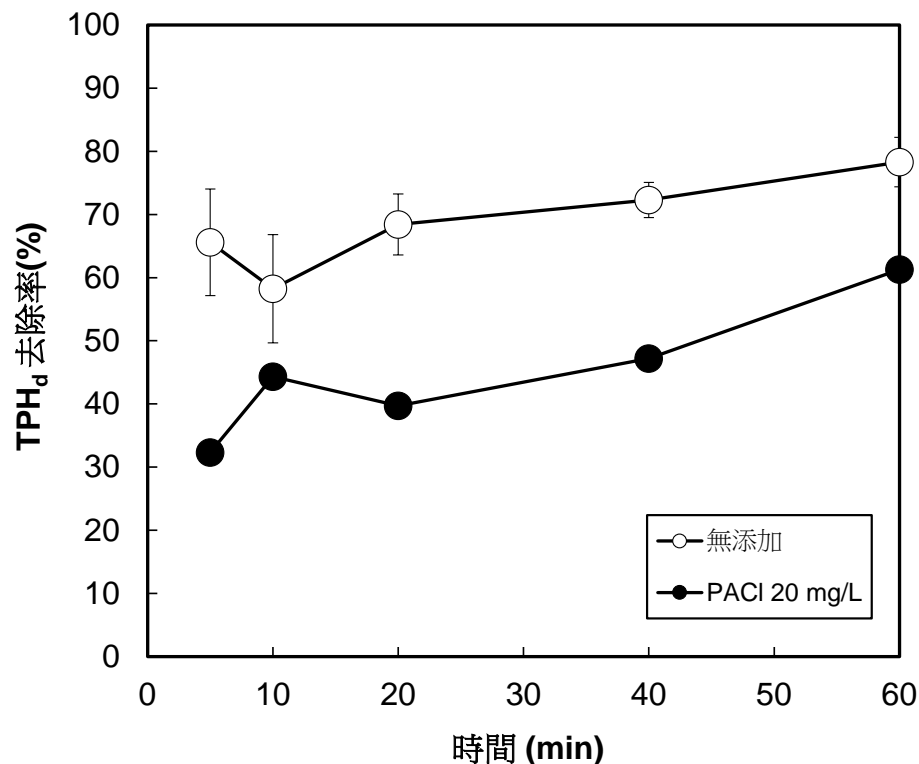


圖 4.11 添加混凝劑對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響

圖 4.12 為添加皂素對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響，由圖中得知，在添加皂素之試驗中，清洗時間 5 分鐘後，土壤中柴油之去除率為 70%；40 分鐘後，土壤中柴油去除率些微上升至 78%；60 分鐘後，土壤中柴油之去除率則達到 82%。相較之下，在有添加皂素之超微氣泡土壤清洗



試驗中柴油的去除率只略高於無添加皂素的對照組試驗。因為皂素為非離子型的天然高分子界面活性劑，由此可知，當添加非離子型界面活性劑於超微氣泡土壤清洗技術中，將有助於土壤中柴油之去除，但可能因為劑量不夠高，因此其促進之效果並不明顯。

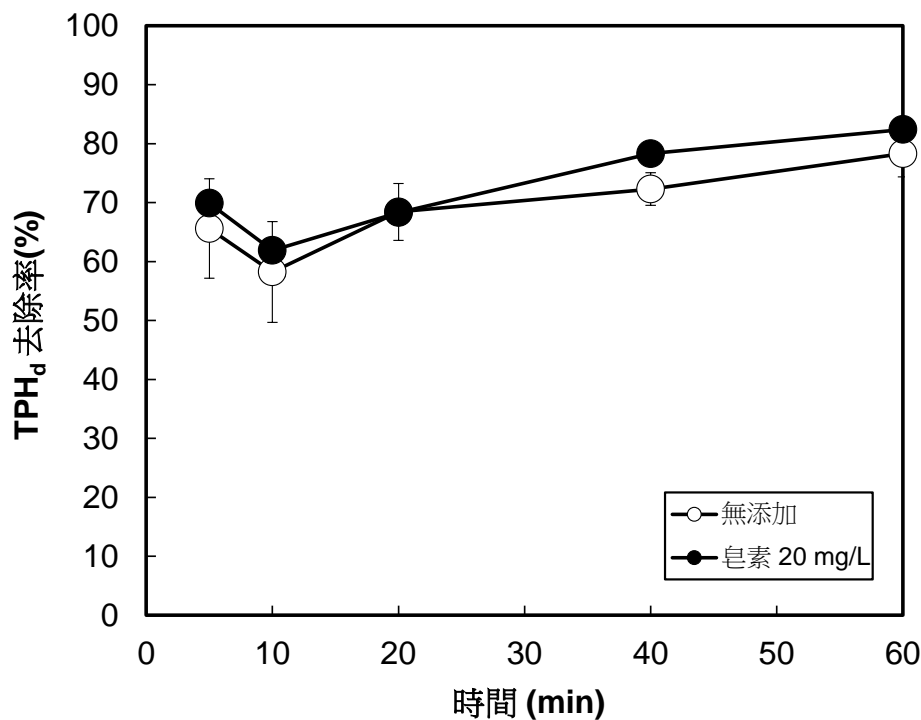


圖 4.12 添加皂素對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響

#### 4.3.2 氫氧自由基之影響

在超微氣泡土壤清洗程序中，氣泡爆裂過程中會發生熱裂解反應，在氣/液界面伴會產生震波及氫氧自由基 (Kimura and Ando, 2002)。近年來已有部分研究利用微細氣泡於廢水殺菌處理及地下水整治等之創新環境工程技術開發 (Agarwal *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014)。因此，在超微氣泡土壤清洗程序中，氣泡爆裂所釋放的氫氧自由基則是土壤中柴油去除的主要機制之一。在本計畫中藉由添加異丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 作為氫氧自由基之捕捉劑 (scavenger) (Wang *et al.*, 2020) 以評估氫氧自由基對超微氣泡土壤清洗程序中土壤柴油去除之影響。圖 4.13 為氫氧自由基對超微氣泡土壤清洗試驗中



柴油去除率之影響，由圖中可以發現，在添加 0.2 M 異丙醇之試驗中，在清洗時間 20 分鐘後，土壤中柴油之去除率只有 36%；在 40 分鐘後，土壤中柴油去除率上升至 51%；而清洗時間 60 分鐘後，土壤中柴油之去除率達到 63%。而在無添異丙醇之對照組試驗中（此為中央合成設計之中心點，共進行三次重覆試驗，試驗結果以三次重覆試驗之平均值及標準差繪圖，其中標準差介於 4%~9%），反應時間 5 分鐘後，土壤中柴油之去除率即可達到 65%；反應 60 分鐘後，土壤中柴油之去除率增加為 78%。由此可知，若與無添加異丙醇的對照組試驗相互比較之下，在超微氣泡土壤清洗程序中若無氫氧自由基之作用時，柴油去除率可能減少超過 15% 以上。因此，以上試驗結果可以推論，在超微氣泡土壤清洗程序中，氣泡爆裂所釋放的氫氧自由基將是土壤中柴油去除的重要機制之一。

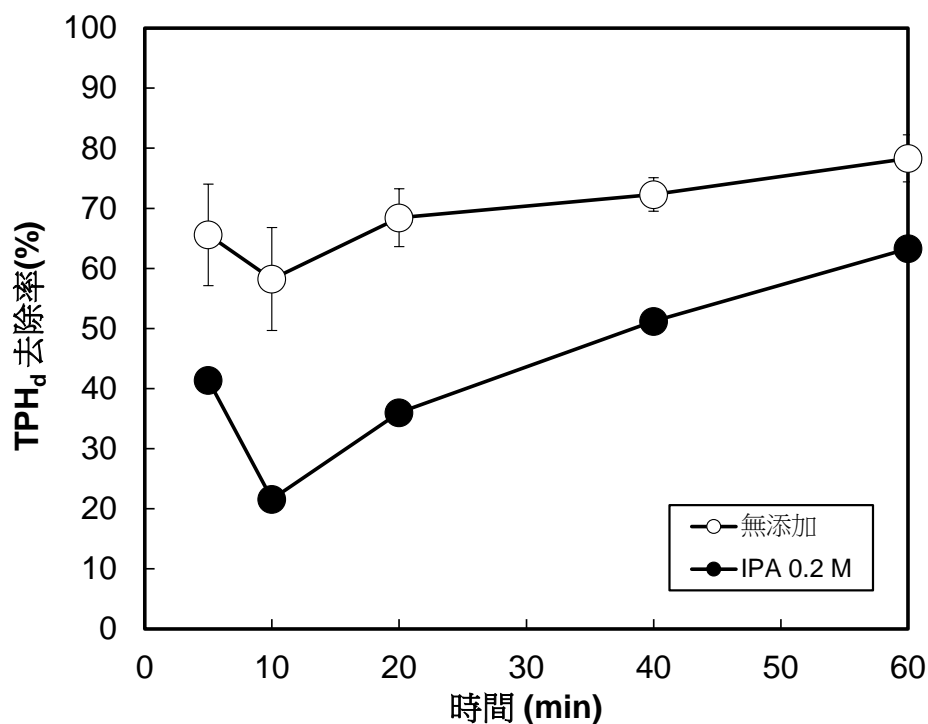


圖 4.13 氫氧自由基對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響

#### 4.3.3 土壤處理量之影響

圖 4.14 為土壤處理量(固液比)對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去





除率之影響。由圖中可知，當柴油濃度固定時（柴油濃度為 25,500 mg/kg），在土壤處理量 20 g/L 之試驗中，在第 5 分鐘時，土壤中柴油之去除效率約為 69%；在 40 分鐘後，土壤中柴油去除效率增加為 87%；而在反應終止時（第 60 分鐘），土壤中柴油去除效率則維持在 87% 左右。在土壤處理量 110 g/L 之試驗中，清洗時間 5 分鐘後，土壤中柴油之去除率為 65%；而在 20 分鐘後，土壤中柴油去除率微幅上升至 68%；40 分鐘後，土壤中柴油去除率些微增加為 72%；清洗 60 分鐘後，土壤中柴油去除率則約為 78%。而當土壤處理量為 200 g/L 時，土壤中柴油去除率在清洗時間 5 分鐘後，約只有 48%；之後土壤中柴油去除率則隨著清洗時加增加而明顯提升，在清洗時間 40 分鐘後土壤中柴油去除率明顯上升到 79%；在 60 分鐘後，土壤中柴油去除率達到 81%。由此可知，當超微氣泡土壤清洗程序中，土壤處理量越高時，反應系統之負荷量較高，因此土壤中柴油去除效率會呈現較差之趨勢；此現象在在清洗時間 40 分鐘之前最為明顯，而在清洗時間 60 分鐘時，土壤柴油去除率之差距則略有縮小的情形。

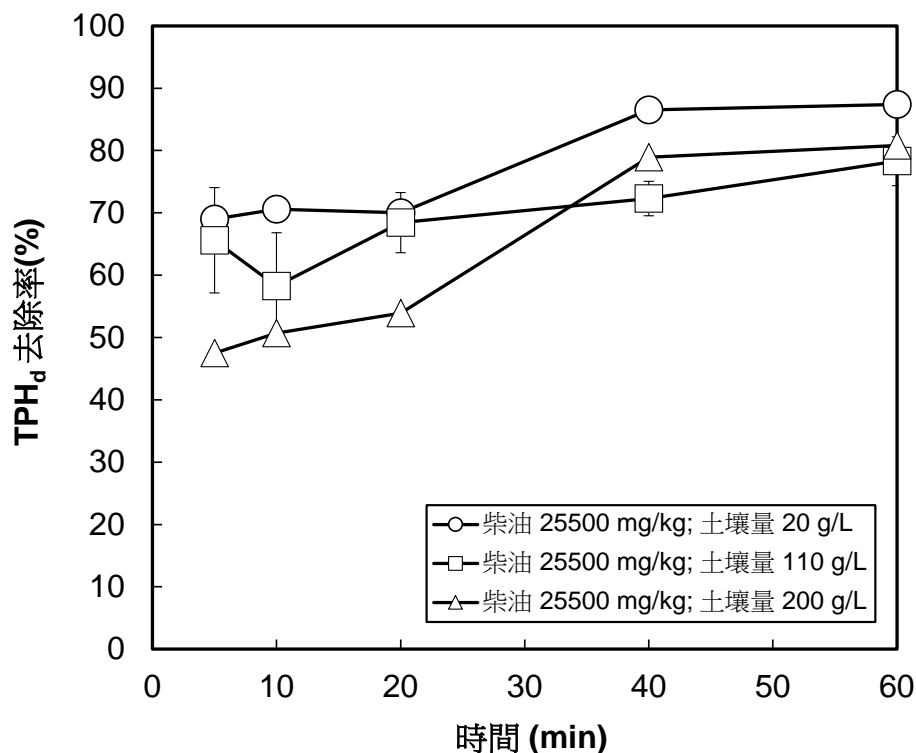


圖 4.14 土壤處理量對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(1)



另外由圖 4.15 可以看出，在柴油濃度固定為 8,200 mg/kg 時，亦有類似之結果，土壤處理量為 46 g/L 與 173 g/L 之試驗中，在第 10 分鐘時，土壤中柴油去除率分別為 56% 及 37%；在經過 60 分鐘之操作時間後，土壤中柴油最終之去除率分別為 70% 及 56%。相同地，在柴油濃度固定為 42,800 mg/kg，於清洗時間 10 分鐘後，土壤處理量為 46 g/L 及 173 g/L 時，土壤中柴油去除率分別為 64% 與 16%。而在 60 分鐘之後，土壤中柴油最終去除率則分別為 72% 及 70%。

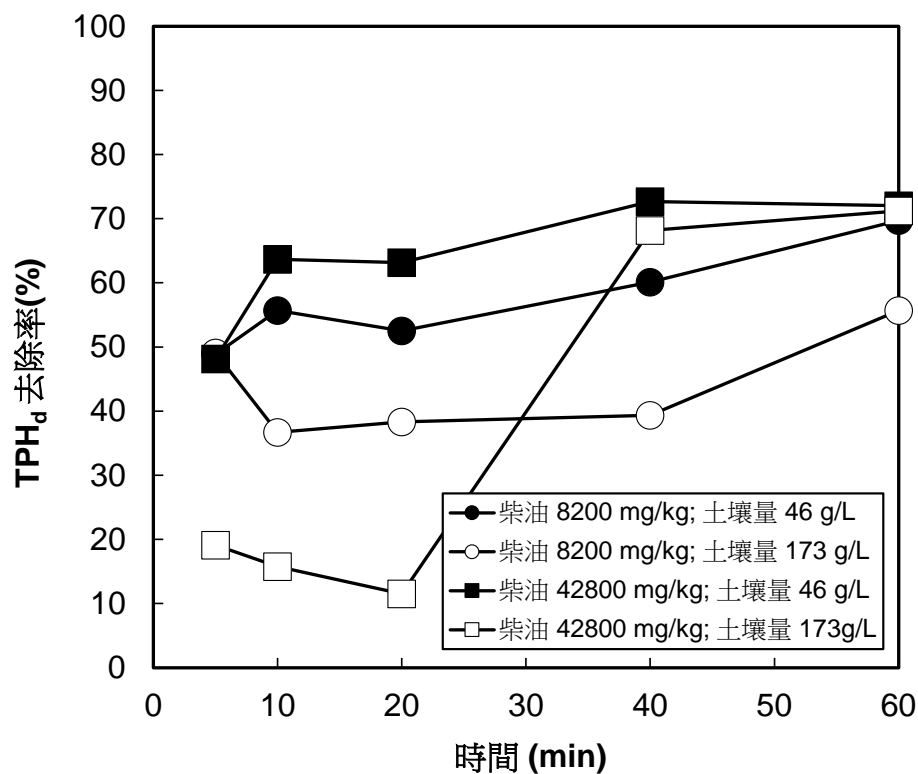


圖 4.15 土壤處理量對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(2)

#### 4.3.4 柴油濃度之影響

圖 4.16 為柴油濃度對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響。由圖中可知，當土壤處理量固定時（土壤處理量為 110 g/L），在柴油濃度為 1000 mg/kg 之試驗中，在清洗時間 5 分鐘後，土壤中柴油只有 16%；而在



反應 20 分鐘後，土壤中柴油之去除率約達 35% 左右；在 40 分鐘時，土壤中柴油之去除率則明顯增加為 50%；隨後與 60 分鐘後，土壤中柴油之去除率則些微下降至 41%。在柴油濃度為 25,500 mg/kg 之試驗中，土壤中柴油去除率明顯地增加，經 5 分鐘之清洗時間後，土壤中柴油之去除率已經達 66%；在清洗時間 40 分鐘後，土壤中柴油去除率提高至 74%；一直到反應終止時 (60 分鐘)，土壤中柴油去除率約達 78% 左右。而在柴油濃度為 50,000 mg/kg 之試驗中，經清洗時間 5 分鐘之後，土壤中柴油去除率為 49%；反應時間 40 分鐘後，土壤中柴油去除率則增加至 74%；清洗 60 分鐘後，土壤中柴油去除率略減少為 64% 左右。以上結果可以清楚發現，當柴油濃度較高時，超微氣泡土壤清洗程序中，土壤會有較高的柴油去除率。另一方面，由圖 4.17 也可以發現，在土壤處理量固定為 46 g/L 時，亦有類似之結果，柴油濃度為 8,200 mg/kg 與 42,800 mg/kg 之試驗中，在經過 60 分鐘之清洗時間後，土壤中柴油最終去除率分別為 70% 及 72%。而當土壤處理量固定為 173 g/L 時，在柴油濃度為 8,200 mg/kg 與 42,800 mg/kg 之試驗中，經清洗時間 60 分鐘後，土壤中柴油去除率最終分別達到 56% 及 71%。

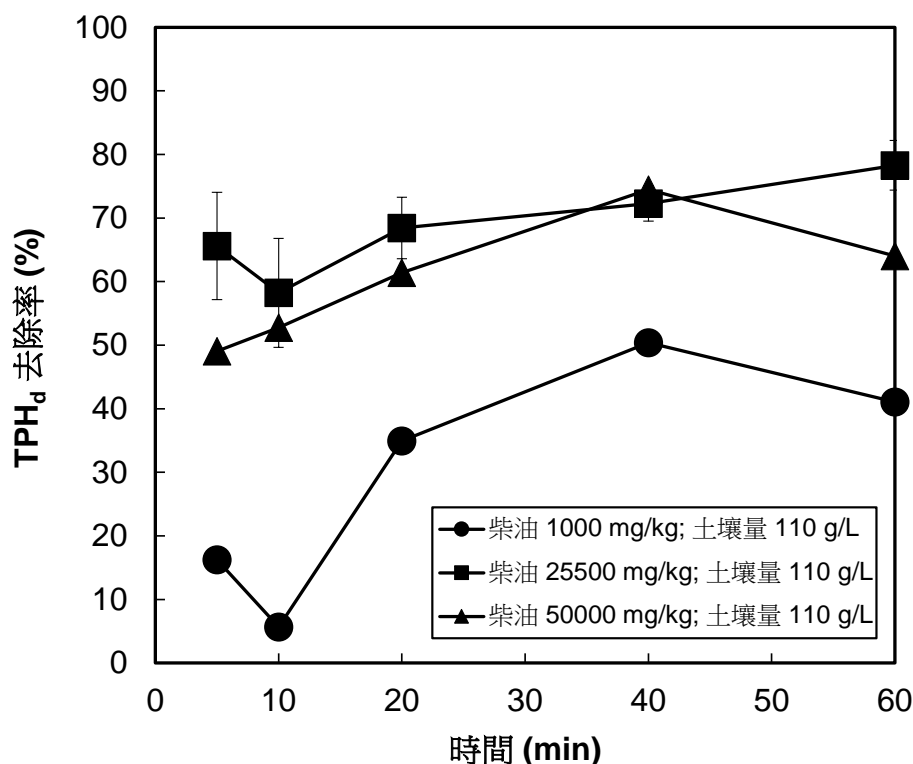


圖 4.16 柴油濃度對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(1)

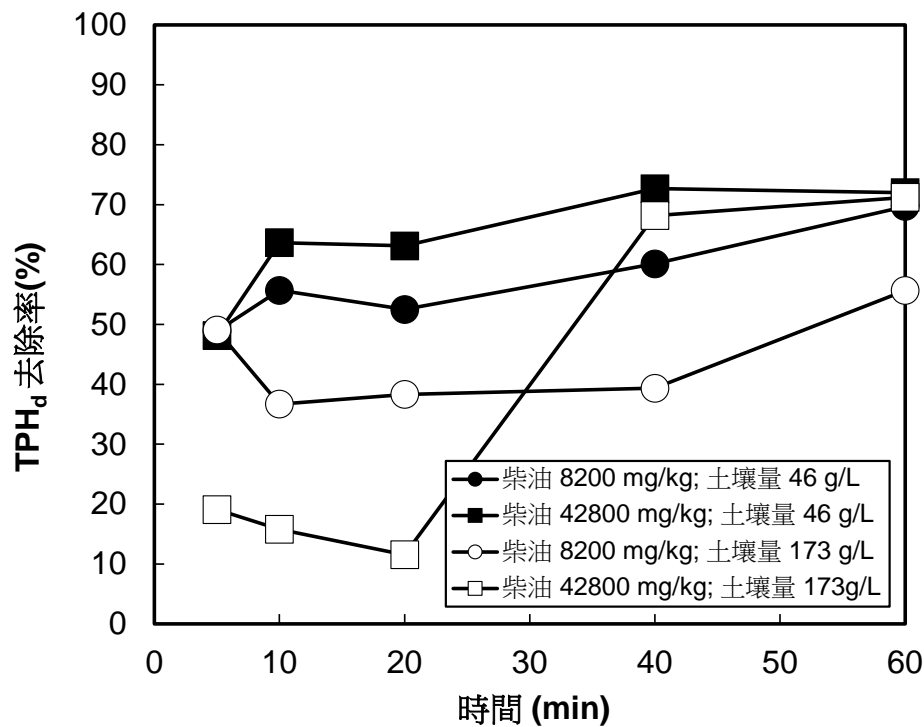


圖 4.17 柴油濃度對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響(2)

#### 4.3.5 柴油去除率之最佳化

在經過 4.3.1 至 4.3.4 之超微氣泡土壤清洗程序影響因子的篩選評估後，可以清楚指出，超微氣泡土壤清洗程序中之顯著影響因子主要為土壤處理量與柴油濃度。因此，後續即以實驗設計之中央合成設計法 (CCD) 搭配反應曲面法 (RSM)，來評估此二項參數，對超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除率之影響。表 4.3 為中央合成設計各組實驗之土壤柴油去除率，將表 4.3 之數據經由統計軟體 Minitab，進行迴歸分析及統計分析後可繪製成反應曲面圖以作為最佳操作之評估使用。將上中央合成設計之實驗結果經由統計軟體之變異數分析以及迴歸分析後可以得到之統計分析結果（詳如表 4.4、表 4.5），本研究將  $\alpha$  設為 0.05，利用  $p$ -value 來判斷其顯著性，定義  $p$  值小於 0.05 為顯著性影響因子，經由迴歸分析係數之項目看出，土壤中柴油去除率的  $R^2$  值為 0.963，而修正後之  $R^2$  (Adj R-Squared) 值則為 0.926，一般而言，若土壤中柴油去除率之預估模式中含過多非顯著因子時，則會使  $R^2$  值變得非常的低，並造成修正過後  $R^2$  值相差甚遠，由此可知，本計畫之結果並無上述之情形。



表 4.3 中央合成設計之試驗結果

試程	Natural value		柴油去除率 (%)
	土壤處理量 (g/L)	柴油濃度 (mg/kg)	
1	46	8,200	69.7
2	173	8,200	55.7
3	46	42,800	72.0
4	173	42,800	71.2
5	20	25,500	87.4
6	200	25,500	80.8
7	110	1,000	41.1
8	110	50,000	64.0
9	110	25,500	80.1
10	110	25,500	73.8
11	110	25,500	81.0

註：中心點三重覆（試程 9-11）之平均去除率為 78.3%，標準差為 3.9%。

表 4.4 土壤中柴油去除率之變異數分析

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	1672.63	1672.63	334.53	26.11	0.001
Linear	2	390.11	1226.43	613.22	47.87	0.001
Square	2	1238.76	1238.76	619.38	48.35	0.001
Interaction	1	43.76	43.76	43.76	3.42	0.124
Residual Error	5	64.06	64.06	12.81		
Lack-of-fit	3	33.28	33.28	11.09	0.72	0.626
Pure Error	2	30.78	30.78	15.39		
Total	10	1736.69				



表 4.5 土壤中柴油去除率之迴歸係數

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	61.9268	7.12620	8.690	0.000
土壤量 (g/L)	-0.2656	0.09382	-2.831	0.037
柴油濃度 (mg/kg)	0.0023	0.00032	7.086	0.001
土壤量*土壤量	0.0006	0.00037	1.731	0.144
柴油濃度*柴油濃度	-0.0000	0.0000	-8.743	0.000
土壤量*柴油濃度	0.0000	0.00000	1.848	0.124
S = 3.579	R-Sq = 96.3%		R-Sq (adj) = 92.6%	

經迴歸分析後所得預測超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率 ( $Y_{\text{Diesel}}$ ) 之二階反應模式如 (4-1) 式所示，於該方程式中可知土壤處理量 ( $X_1$ ) 之影響程度為負向，即  $X_1$  的係數皆為負值；柴油濃度 ( $X_2$ ) 影響程度則為正向，即  $X_2$  的係數皆為正值。

$$Y_{\text{Diesel}} = 61.9268 - 0.2656 X_1 + 0.0023 X_2 + 0.0006 X_1^2 \quad (4-1)$$

$Y_{\text{Diesel}}$ ：土壤中柴油去除效率 (%)

$X_1$ ：土壤處理量 (g/L)

$X_2$ ：柴油濃度 (mg/kg)

圖 4.18 與 圖 4.19 為超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之反應曲面圖及等高線圖，從圖中可在試驗範圍內推算出任一試驗點中柴油去除效率。而從反應曲面變化之幅度可歸納柴油濃度對於土壤中柴油去除效率之影響程度土壤處理量較為明顯，也就是隨著反應系統中柴油濃度之增加，土壤中柴油去除效率會明顯受到影響；土壤處理量之改變對土壤中柴油去除效率之影響程度則較小。由圖中可以發現，由土壤中柴油去除效率之最大值範圍，可找出最適之操作範圍，只要將土壤處理量控制在 20~90 g/L 且柴油濃度設定在 13,000~40,000 mg/kg 之間時，土壤中柴油去除率即約可達到 80%



以上。另外，而當土壤處理量設定在 180~200 g/L 且柴油濃度設定在 26,000~39,000 mg/kg 之間時，土壤中柴油去除率亦可達到 80% 以上。因考慮到超微氣泡土壤清洗程序中未來實際處理效能之最大化，因此本研究中經由中央合成設計及反應曲面法可以得知，超微氣泡土壤清洗程序之最佳操作參數為土壤處理量 200 g/L、柴油濃度 32,250 g/L 時，土壤中柴油之最高去除效率達到 81.5%。

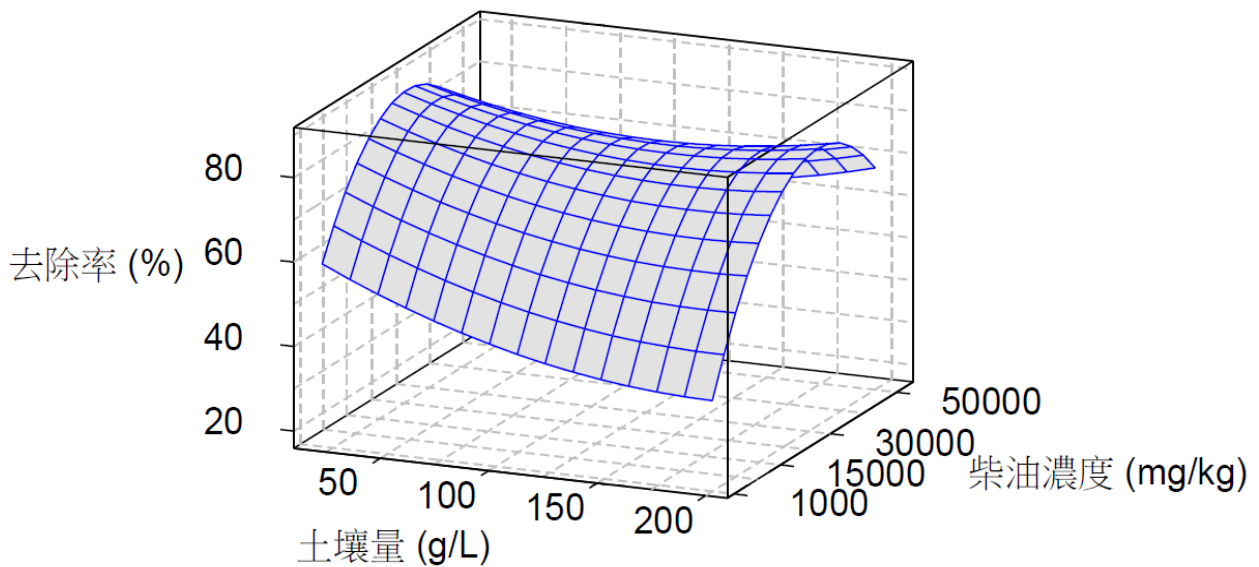


圖 4.18 超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之反應曲面圖

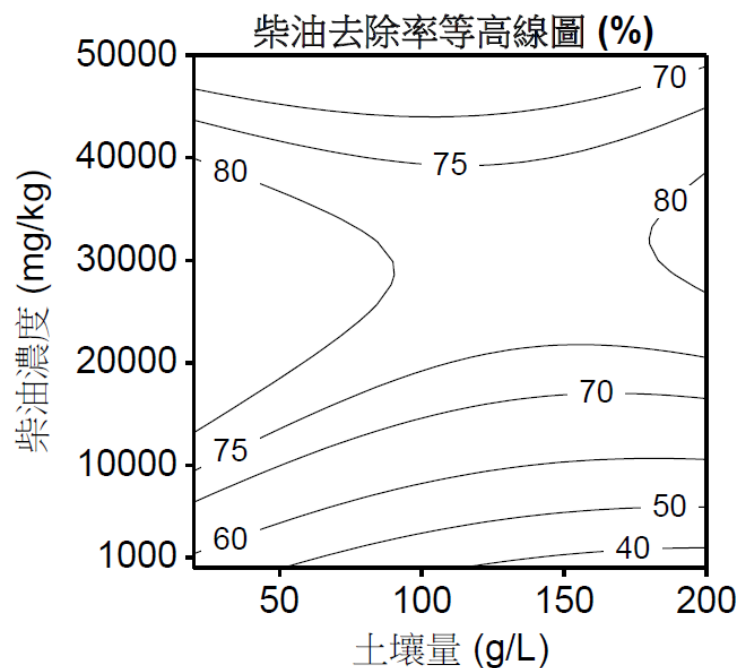


圖 4.19 超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之等高線圖





#### 4.4 最佳化參數驗證及可行性評估

中央合成設計及反應曲面的實驗設計法主要優點之一，即為可於適當之條件範圍內，得到所選定因子變數之最佳反應值後，依此反應值得知最佳之參數操作範圍，但無法有效判定其準確性，因此，本研究中將針對前述實驗設計法所得到的模擬結果進行合理性評估與驗證試驗。由表 4.6 中可以看出，藉由柴油快速檢測儀 (U.S. EPA SW-846 Method 9074) 檢測結果所計算的去除率與標準檢測方法 (NIEA M194.00C/S703.62B) 檢測結果所計算的去除率相差約在  $\pm 10\%$  以內，因此可知，本計畫中由中央合成設計之試驗結果經迴歸分析所得到的反應曲面或等高線模擬預測結果尚屬合理及可行。另外，由表 4.6 中二組驗證組 (驗證組 1：土壤處理量 110 g/L、柴油濃度 6,000 mg/kg；驗證組 2：土壤處理量 200 g/L、柴油濃度 32,250 mg/kg) 的試驗結果與反應曲面法所模擬預測的柴油去除效率之差異比較後，可以得知，驗證組之實驗結果與反應曲面預測值之偏差值約在 7% 以內。整體而言，經由中央合成設計與反應曲面法可正確且有效地模擬預測出超微氣泡土壤清洗程序中柴油之去除效率。

表 4.6 中央合成設計及反應曲面法模擬結果之合理性與驗證

試驗組	土壤處理量 (g/L)	柴油濃度 (mg/kg)	去除率 <sup>1</sup> (%)	去除率 <sup>2</sup> (%)	去除率 <sup>3</sup> (%)
1	46	8,200	69.7	71.2	-
2	173	8,200	55.7	59.2	-
5	20	25,500	87.4	78.5	-
6	200	25,500	80.8	69.9	-
7	110	1,000	41.1	43.3	-
8	110	50,000	64.0	64.8	-
9	110	25,500	73.8	71.3	-
驗證組 1	110	6,000	47.1	53.0	54.1
驗證組 2	200	32,250	77.3	-	81.5

<sup>1</sup>TPH<sub>d</sub> 快速檢測儀 (U.S. EPA SW-846 Method 9074) 檢測結果計算之去除率

<sup>2</sup>TPH<sub>d</sub> 標準檢測方法 (NIEA M194.00C/S703.62B) 檢測結果計算之去除率

<sup>3</sup>中央合成設計與反應曲面法模擬結果之預測值



表 4.7 為超微氣泡土壤清洗程序處理後浮渣之柴油含量分析，由表中可以得知，在超微氣泡土壤清洗程序中因部分超微氣泡沒有發生爆裂，殘留於水中而繼續上浮，造成部分細顆粒土壤聚集於液面而產生少許之浮渣。經由採樣分析後得知，浮渣之柴油含量與原土壤相差不大，甚至有高於原土壤柴油含量之情形，由此可知，超微氣泡土壤清洗程序中可能產生少部分之浮渣，必須加以收集及進行後續後之處理。

表 4.7 超微氣泡土壤清洗程序中浮渣之柴油含量分析

試驗組	土壤處理量 (g/L)	柴油濃度 (mg/kg)	浮渣柴油含量 <sup>1</sup> (mg/kg)
4	173	42,800	36,750
6	200	25,500	22,500
7	110	1,000	1,740
8	110	50,000	63,830
9	110	25,500	21,920
驗證組 1	110	6,000	2,090
PACl	110	25,500	26,960
皂素	110	25,500	16,080

<sup>1</sup> TPH<sub>d</sub> 標準檢測方法 (NIEA M194.00C/S703.62B) 檢測結果

由於本計畫中土壤超微氣泡清洗技術之處理系統仍屬於實驗室之規模，尚不具商業運轉之經濟規模，因此有關於成本分析中設備建造與維護，以及人力成本將先不予以納入計算。本文中僅就操作成本部分進行分析，希望未來可以作為土壤超微氣泡清洗技術實際應用或商業運轉時之參考運用。茲就以本計畫中處理效率最佳之操作參數（土壤處理量 200 g/L、柴油濃度 32,250 g/L）進行操作成本分析。其成本分析內容如下所示：

(1) 藥劑費用 = NT\$ 0 (無須加藥)

(2) 電費 = (超微氣泡產生器之功率 x 操作時間 x 實際使用曝氣量/曝氣機容量 + 攪拌機功率 x 操作時間) x 電費單價

= (0.55 KW x 1 h x 1 L/min/10 L/min + 0.07 KW x 1 h) x NT\$



$$2.6/\text{KW-h} = \text{NT\$ } 0.325$$

$$(3) \text{ 水費} = 6 \text{ L (反應槽體積)} \times 0.001 \text{ m}^3/\text{L} \times \text{NT\$ } 11 \text{ (水費單價)} = \text{NT\$ } 0.066$$

$$(4) \text{ 土壤處理量} = 6 \text{ L (反應槽體積)} \times 0.2 \text{ kg/L (土壤處理量)} = 1.2 \text{ kg (乾重)}$$

由以上成本分析資料可知，本計畫中所設計之土壤超微氣泡清洗技術之操作成本約為每公斤乾重新台幣 0.326 元（每公噸乾重新台幣 326 元），但由於本計畫中土壤之處理規模較小，所以此成本分析結果尚無法能真正反映出正確之資訊。未來若能將土壤超微氣泡清洗技術之處理容量增加，意即有效實廠化以提高處理量能，進而降低反應槽體之建造及維護成本，則將可以使得土壤超微氣泡清洗技術之總處理費用進一步降低，使其更具優勢及競爭力。



## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

1. 超微氣泡產生器可以產生極佳之曝氣/曝氧速率，並且可以將水中溶氧快速提升至過飽和或超飽和狀態。另外，超微氣泡產生器將能有效延長曝氣後水中氣體之停留時間，將有利於提升土壤中油污染物之去除效率，或藥劑添加量將可比傳統方法更少。
2. 經奈米粒子追蹤分析儀測定確認後，超微氣泡產生器可以產生九成以上之高比例的奈米級氣泡；而水中微細氣泡在上升之過程中氣泡有稍微變大之情形發生，微細氣泡百分比有隨之變少的情形；較大氣泡之百分比明顯增加。
3. 本計畫中所使用之超微氣泡產生器可以有效生成高比例（90% 以上）、高濃度（濃度  $2 \times 10^7$  #/mL）及直徑大小分布較為集中（分佈係數 1.44）之奈米級氣泡（平均直徑 58 nm）。超微氣泡產生器所產生之氣泡確實較傳統細氣泡曝氣盤更為微細，具有更大的接觸表面積，更長的停留時間。
4. 添加低劑量化學藥劑（20 mg/L 之皂素或多元氯化鋁）於超微氣泡土壤清洗程序中並無法明顯提升土壤中柴油之去除效率。氣泡爆裂釋放之氫氧自由基被確認為土壤中柴油去除的重要機制之一。而土壤處理量與柴油濃度則是超微氣泡土壤清洗程序中主要之顯著影響因子。
5. 超微氣泡土壤清洗程序中，當土壤處理量越高時，土壤中柴油之去除效率會隨之降低；而當柴油濃度增加時，土壤中柴油之去除效率則呈現增高之趨勢。超微氣泡土壤清洗程序之最佳操作參數為土壤處理量 200 g/L、柴油濃度 32,250 g/L 時，土壤中柴油之最高去除效率達到 81.5%。
6. 在超微氣泡土壤清洗程序中因部分超微氣泡沒有發生爆裂，進而產生少



許之浮渣，惟因其柴油含量有較高之情形，必須加以收集處理。

## 5.2 建議

1. 本計畫對於「超微氣泡土壤清洗程序」之設計與操作等相關重點工作，經實際執行後，已有初步可行之成果，可供未來相關研究計畫及實際油品污染土壤整治之參考依據，同時可進一步將此反應系統提昇為連續式或串聯式之操作程序，以及藉由模場研究之計畫的推動與進行，以更完整地瞭解超微氣泡土壤清洗程序於油品污染土壤整治時實際推廣之可行性與成效。
2. 未來可以針對土壤超微氣泡清洗技術反應系統之操作模式與操作條件之影響進行相關研究工作及探討，同時亦可以聚焦於如何有效地促進或提昇土壤中柴油之處理效率，使處理後之土壤符合法規標準，進而增進土壤超微氣泡清洗程序應於油品污染土壤整治之實用性。
3. 後續將可再持續針對土壤超微氣泡清洗技術處理效率與土壤質地之關係及相互影響進行試驗探討，以得知超微氣泡清洗反應系統之相關重要資訊，進而優化及本土化油品污染土壤整治復育技術，以作為未來實地應用之設計參考。



## 參考文獻

- Abdel-Moghny, T., Mohamed, R. S. A., El-Sayed, E., Aly, S. M. and Snousy, M. G. (2012) Removing of hydrocarbon contaminated soil via air flushing enhanced by surfactant. *Appl. Petrochem. Res.* 2, 51-59.
- Achaoui, Y., Metwally, K., Fouan, D., Hammadi, Z., Morin, R., Debieu, E., Payan, C., and Mensah, S. (2017) Tunable microbubble generator using electrolysis and ultrasound. *AIP Advances* 7, 015011.
- Agarwal, A., Ng, W. J. and Liu, Y. (2011) Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere* 84, 1175-1180.
- Agarwal, A., Zhou, Y. and Liu, Yu. (2016) Remediation of oil-contaminated sand with self-collapsing air microbubbles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 23876-23883.
- Ahmed N., and Jameson G. J. (1985) The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *Int. J. Miner. Proc.* **14**, 195-215.
- Alhashan, T., Addali, A., Teixeira, J. A. and Naid, A. (2018) Experimental investigation of the influences of different liquid types on acoustic emission energy levels during the bubble formation process. *Int. J. Energy Environ. Eng.* 9, 13-20.
- Amato, T., Park, K. S., Yim, W. and Kim, T. (2013) SWRO pre-treatment design using high-rate dissolved air flotation including preliminary pilot-scale results. *Desalin. Water Treat.* 51, 1804-1816.
- Brown, D. M., Okoro, S., van Gils, J., van Spanning, R., Bonte, M., Hutchings, T., Linden, O., Egbuche, U., Bruun, K. B. and Smith, J. W. N. (2017) Comparison of landfarming amendments to improve bioremediation of petroleum hydrocarbons in Niger Delta soils. *Sci. Total Environ.* 596, 284-292.
- Burns S. E., Yiacoumi S., and Tsouris C. (1997) Microbubble generation for



- environmental and industrial separations. *Sep. Purif. Tech.* **11**, 221-232.
- Ceschia, E., Harjani, J. R., Liang, C., Ghoshouni, Z., Andrea, T., Brown, R. S. and Jessop, P. G. (2014) Switchable anionic surfactants for the remediation of oil-contaminated sand by soil washing. *RSC Adv.* **4**, 4638-4645.
- Chu, W. (2003) Remediation of contaminated soils by surfactant-aided soil washing. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.* **7**, 19-24.
- Dai, Q. and Chung, K.H. (1995) Bitumen–sand interaction in oil sand processing. *Fuel* **74**, 1858-1864.
- Deendarlianto, Wiratni, Tontowi, A. E., Indarto and Iriawan, A. G. W. (2015) The implementation of a developed microbubble generator on the aerobic wastewater treatment. *Int. J. Technol.* **6**, 924-930.
- Han, M. Y., Kim, T. I., Kwak, D. H. (2009) Measurement of bubble bed depth in dissolved air flotation using a particle counter. *J. Water Supply Res. Technol.* **58**, 57-63.
- Han, Y., Zhu, J., Shen, L., Zhou, W., Ling, Y., Yang, X., Wang, S. and Dong, Q. (2019) Bubble size distribution characteristics of a jet-stirring coupling flotation device. *Minerals* **9**, 369.
- Huang, Z., Chen, Q., Yao, Y., Chen, Z. and Zhou, J. (2021) Micro-bubbles enhanced removal of diesel oil from the contaminated soil in washing/flushing with surfactant and additives. *J. Environ. Manage.* **290**, e112570.
- Jimenez, C., Talavera, B., Saez, C., Canizares, P. and Rodrigo, M. A. (2010) Study of the production of hydrogen bubbles at low current densities for electroflotation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **85**, 1368-1373.
- Khuri, A. J. and J. A. Cornell (2019) *Response Surface Design and Analysis*. 2nd New Edition, Taylor & Francis, London, United Kingdom.
- Kimura, T. and Ando, T. (2002) Physical control of chemical reaction by ultrasonic waves. *Ultrason. Technol.* **14**, 7-8.
- Kim, T., Kim, Y. and Han, M. (2012) Development of novel oil washing process using bubble potential energy. *Mar. Pollut. Bullet.* **64**, 2325-2332.





- Lai, C. C., Huang, Y. C., Wei, Y. H. and Chang, J. S. (2009) Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 167, 609-614.
- Lee, I., Kim, J., Jung, T., Oh, S. and Kim, G. (2016). The Study of Crude Oil Contaminated Soil Remediation by Indirect Thermal Desorption. *J. Soil Groundwater Environ.* 21, 14-20.
- Lee, C. H., Choi, H., Jerng, D. W., Kim, D. E., Wongwises, S. and Ahn, H. S. (2019) Experimental investigation of microbubble generation in the venture nozzle. *Int. J. Heat Mass Transfer* 136, 1127-1138.
- Li, G., Guo, S. and Hu, J. (2016) The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil. *Chem. Eng. J.* 286, 191-197.
- Li, H., Hu, L., Song, D. and Al-Tabbaa, A. (2014) Subsurface transport behavior of micro-nano bubbles and potential applications for groundwater remediation. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11, 473-486.
- Li, P., Takahashi, M. and Chiba, K. (2009). Degradation of phenol by the collapse of microbubbles. *Chemosphere* 75, 1371-1375.
- Lin J. G., Chen S. Y., Su Y. K. (2005) Treatment of cmp wastewater from semiconductor manufactory by nano-bubble flotation. In *CD-ROM Proceedings of 1st IWA-ASPIRE Conference & Exhibition*, Singapore, July 10-15.
- Liu, C., Tanaka, H., Zhang, J., Zhang, L., Yang, J., Huang, X. and Kubota, N. (2013) Successful application of Shirasu porous glass (SPG) membrane system for microbubble aeration in a biofilm reactor treating synthetic wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 103, 53-59.
- Mnif, I., Sahnoun, R., Ellouze-Chaabouni, S. and Ghribi, D. (2014) Evaluation of *B. subtilis* SPB1 biosurfactants' potency for diesel-contaminated soil washing: optimization of oil desorption using Taguchi design. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 851-861.
- Naber, A., Liu, C. and Feng, J. J. (2008) The nucleation and growth of gas



- bubbles in a Newtonian fluid: an energetic variational phase field approach. *Contemp. Math.* 466, 95-120.
- Ohgaki, K., Khanh, N. Q., Joden, Y., Tsuji, A. and Nakagawa, T. (2010) Physicochemical approach to nanobubble solutions. *Chem. Eng. Sci.* 65, 1296-1300.
- Ohnari, H., Saga, T., Watanabe, K., Maeda, K. and Maeda, K. (1999) High functional characteristics of micro-bubble sand water purification. *Resources Processing* 46, 238-244
- Oliveira, C., Rodrigues, R. T. and Rubio, J. (2014) Nucleation, growth and coalescence phenomena of air bubbles on quartz particles in different aqueous solutions. *Bubble Sci., Eng. Technol.* 5, 15-24.
- Park, J. Y., Choi, Y. J., Moon, S., Shin, D. Y. and Nam, K. (2009) Microbubble suspension as a carrier of oxygen and acclimated bacteria for phenanthrene biodegradation. *J. Hazard. Mater.* 163, 761-767.
- Schramm, L. L., Stasiuk, E. N. and Turner, D. (2003) The influence of interfacial tension in the recovery of bitumen by water-based conditioning and flotation of Athabasca oil sands. *Fuel Process. Technol.* 80, 101-118.
- Shin W. T., and Yiacoumi S. (1997) Experiments on electrostatic dispersion of air in water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 3647-3655.
- Sutton, N. B., Grotenhuis, T. and Rijnaarts, H. H. M. (2014) Impact of organic carbon and nutrients mobilized during chemical oxidation on subsequent bioremediation of a diesel-contaminated soil. *Chemosphere* 97, 64-70.
- Svetovoy, V. B., Prokaznikov, A. V., Postnikov, A. V., Uvarov, I. V. and Palasantzas, G. (2020) Explosion of microbubbles generated by the alternating polarity water electrolysis. *Energies* 13, 20.
- Takahashi, M., Chiba, K. and Li, P. (2007a). Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions. *J. Phys. Chem. B* 111, 11443-11446.
- Takahashi, M., Chiba, K., Li, P. (2007b) Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. *J Phys Chem B* 111,



- 1343-1347.
- Tasaki, T., Wada, T., Fujimoto, K., Kai, S., Ohe, K., Oshima, T., Baba, Y. and Kukizaki, M. (2009). Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. *J. Hazard. Mater.* 162, 1103-1110.
- Terasaka, K., Hirabayashi, A., Nishino, T., Fujioka, S. and Kobayashi, D. (2011) Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge. *Chem. Eng. Sci.* 66, 3172-3179.
- Tsai, J. C., Kumar, M., Chen, S. Y. and Lin, J. G. (2007) Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 58, 61-67.
- Urum, K., Pekdemir, T. and Çopur, M. (2004) Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 456-464.
- Urum, K., Pekdemir, T. and Çopur, M. (2004) Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 456-464.
- Walker A. B., Tsouris C., DePaoli D. W. and Klasson K. T. (2001) Ozonation of soluble organics in aqueous solutions using microbubbles. *Ozone-Sci. Eng.* **23**, 77-87.
- Walls, P. L. L., McRae, O., Natarajan, V., Johnson, C., Antoniou, C. and Bird, J. C. (2017) Quantifying the potential for bursting bubbles to damage suspended cells. *Scientific Reports* 7, 15102.
- Wang, W. H., Hoag, G. E., Collins, J. B. and Naidu, R. (2013) Evaluation of surfactant-enhanced in situ chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1713.
- Wang, C., Rosenfeldt, E., Li, Y. and Hofmann, R. (2020) External standard calibration method to measure the hydroxyl radical scavenging capacity of water samples. *Environ. Sci. Technol.* 54, 1929-1937.
- Weninger, K. R., Camara, C. G., Putterman, S. J. (1999) Energy focusing in a converging fluid flow: implications for sonoluminescence. *Phys. Rev. Lett.* 83, 2081-2084.
- Wu, S., Fang, W., Zhao, H., Chang, Y., Feng, B., Xiong, Y. and Lin, X. (2009)



- Research on microbubbles generated by ceramic microporous tube. *Membr. Sci. Technol.* 29, 61-65.
- Yang, Z., Pei, H., Han, F., Wang, Y., Hou, Q. and Chen, Y. (2018) Effects of air bubble size on algal growth rate and lipid accumulation using fine-pore diffuser photobioreactors. *Algal Res.* 32, 293-299.
- Zhu, H., Valdivieso, L. A., Zhu, J., Song, S., Min, F. and Corona Arroyo, M. A. (2018) A study of bubble size evolution in Jameson flotation cell. *Chem. Eng. Res. Des.* 137, 461-466.
- 沈明來 (2000) 實驗設計學，九州圖書公司，台北。
- 經濟部能源局 (2020) 油價資訊管理與分析系統網頁，  
<https://www2.moeaboe.gov.tw/oil102/oil2017/A04/A0409/report.asp>。



## 附錄一、計畫書審查意見回覆表



**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	110 年度	計畫類型	■ 研究型    □ 模場型
計畫類別	□調查    ■整治    □其他	主持人：陳勝一 教授	
計畫名稱	油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<b>委員一</b> 本計畫核心設備超微米氣泡產生器，未列相關費用（組裝、購買、租用）？此部分確認後其規格、效能一致，以後試驗與推廣才具可比性與應用性。		本計畫中所使用之超微氣產生器為本實驗室現有之研究設備，因此未列相關組裝、購買集資用等相關費用。本計畫後續將於成果報告中說明敘述其規格，並與市面上現有之氣泡產生設備進行性能比較，以增加其實用性。	
<b>委員二</b> 應具發展潛力。		非常感謝委員肯定。	
<b>委員三</b> 一、主持人與計畫執行團隊 1. 主持人(協同主持人)與執行團隊的研究及技術研究發展績效良好。 2. 主持人與執行團隊的研究能力及技術發展能力佳，足以勝任本計畫。 二、本專案對土水污染及整治的潛在價值與意義 1. 本專案計畫對國內土壤整治工作的發展具有貢獻。 2. 本計畫書撰寫具體，對研究方法的說明完整，研究方法與試驗流程具可行性。 3. 本計畫的成果具有潛在的實場應用性。 4. 主持人與執行團隊曾執行過土污基金會的模場(或研究)研究計畫，之前的專案執行績效佳。但前期成果的實務應用性卻不明確。		一、非常感謝委員肯定。 二、本計畫中所使用之工法係屬於泥漿反應系統，後續將對於其能耗進行評估並整理於成果報告中；同時亦將針對本計畫成果實務應用條件及適用情境進行分析比較。	



<p>5. 建議說明本計畫成果實務應用的適用情境(例如: 土壤質地、污染物特性...等)與應用的限制條件(原計畫書中說明: "...本計畫首先將以含超微氣泡之清洗水自反應系統底部進流使土壤顆粒膨脹呈現流體化床之現象;此時,附著於土壤顆粒上之高黏滯力油品物質則因為超微氣泡爆裂所釋放之震波、能量及氫氧自由基而產生分離現象;最後再利用超微氣泡之浮除作用順利地將所分離之油品自水中去除..."),所以,本計畫是否類似泥漿相處理?若是,則能源消耗建議評估。</p> <p>6. 建議說明本計畫成果實務應用適用情境及該情境下與其他可行整治工法成本效益比較。</p> <p>7. 初期計畫構想書的意見已說明。</p>	
<p>委員四</p> <p>1. 微氣泡產生設備是已商品化的產品。</p> <p>2. 由於土壤質地鬆軟,經超微氣泡清洗之後,會分離出眾多的微細顆粒,包括奈米級超微粒及大分子天然有機物,水相會出現更複雜的有機成份。</p> <p>3. 固液分離之後產生的浮油渣,後續處理仍有一定難度。</p>	<p>油品污染土壤經本計畫中所開發之超微氣泡清洗技術處理後,不可避免地仍會產生含有微細顆粒或有機物之浮渣。因此,本計畫將對於此浮渣後續之處理進行評估分析,以期達完全去污染之目標。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 本研究計畫有多項 KPI 要達成,包括一項專利之申請,希望均能如期達成。</p> <p>2. 期今年之研究成果,能於明年進入模場型研究。</p>	<p>非常感謝委員肯定。</p>
<p>委員六</p> <p>是否可有客觀數據評估本土超微氣泡產生器效能與文中所述"進口設備"的異同?文獻數據比較便可!</p>	<p>本計畫中所使用之超微氣產生器為本實驗室現有之研究設備,其屬於國內產商所自行生產之設備產品。本計畫後續將於成果報報中說明敘述其規格,並與市面上現有之氣泡產生設備(含進口設備)進行性能比較,以增加其實用性。</p>
<p>委員七</p> <p>試驗設計宜考慮實場土壤吸附特性。</p>	<p>非常感謝委員建議。本計畫中後續將於試驗設中考慮實場土壤吸附特性。</p>
<p>委員八</p> <p>本土化清洗技術對國內未來油品污染處理有助</p>	<p>非常感謝委員肯定。</p>





## 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發

益，值得支持。	
<p>委員九</p> <p>1. 考量預計計畫執行期程建議p.31(一)人事費用以編列 11 個月為上限。</p> <p>2. p.36(四)其他研究相關費用總計有誤(填成租賃費)，請再確認。</p> <p>3. p36(五)雜項費用：</p> <p>(1)報告書印刷編列上限建議為 40 本(300 元/本)共 12,000 元。</p> <p>(2)其他雜項費用以 5,000 元為限。</p>	<p>非常感謝委員建議。相關經費編列已修改於本計畫申請計畫書之修正稿中。</p>



## 附錄二、期中報告審查意見回覆表



## 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發

## 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 審查意見回復對照表

計畫年度	110 年度	計畫類型	■ 研究型 □ 模場型
計畫類別	■ 整治 □ 調查 □ 其它	主持人：陳勝一 NO：B2	
計畫名稱	油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <p>4. 請補充說明本計畫採用之土壤清洗條件，例如受柴油污染之土壤處理量、清洗水或界面活性劑使用量，以及使用反應曲面法等實驗設計法之參數設定依據。</p> <p>5. 土壤清洗條件除受到前述所提及之固液比影響外，柴油濃度亦應是主要影響因素，實驗設計是否列入評估？另土壤之粒徑大小，是否亦會影響？亦請一併評估說明。</p> <p>6. 期中報告內容，是否符合原預期進度？若受到疫情影響，亦請敘明後續進度改善之對策或方案。</p> <p>7. 請具體評估本計畫所用之微細氣泡產生器，所產生氣泡粒徑之均勻性。</p>		<p>1. 有關壤清洗條件，例如受柴油污染之土壤處理量、清洗水或界面活性劑使用量，以及使用反應曲面法等實驗設計法之參數設定已補充說明期末報告(初稿)之 3.2.4 節與 3.2.5 節 (第 20-24 頁)。</p> <p>2. 除土壤處理量(固液比)影響外，柴油濃度亦為土壤超微氣泡清洗技術之重要影響因子，本計畫已經將其列入評估之範圍，詳如期末報告(初稿)之 3.2.4 節中所示 (第 20-22 頁)。有關土壤粒徑大小之影響以補充說明於 4.3 節 (第 37 頁)。</p> <p>3. 本計畫之執行進度目前仍符合計畫書之預期規劃，無明顯落後之情形。</p> <p>4. 有關氣泡粒徑均勻性之探討以補充說明於期末報告(初稿)之表 4.2 中(第 36 頁)。</p>	
<p>委員二</p> <p>6. 本研究計畫主要目的在開發超微氣泡清洗技術應用於油品污染土壤整治，此項技術的開發具有高反應性，毒化物使用少及副產物低等優勢。期中報告撰述大致完整符合預期效益，文獻資料的蒐集在“超微氣泡清洗機制”方面的探討可再予以補強。未來研究建議使用不同質地土壤(目前 Clay 58%，考慮紅壤)及不同污染物(如</p>		<p>有關超微氣泡清洗技術之研究目前仍十分稀少，本計畫將持續進行相關文獻之收集與探討。有關土壤(質地)粒徑大小之影響以補充說明於 4.3 節 (第 37 頁)。而有關界面活性劑之介紹詳如期末報告(初稿)之 4.4.1 節 (第 38-39 頁)。本計畫中工作項目詳如 3.2 節(第 17-25 頁)中說明。</p>	



<p>TPHg)。添加之介面活性劑應詳細說明其理化特性(少用陽離子態)。期中進度大致符合預期，但對後續預執行工項未作詳細具體說明。</p>	
<p>委員三</p> <p>10. 超微氣泡清洗技術是日本先發明，微米氣泡水中的超微米氣泡十分細小，可深入細微位置做深層清潔，可用於清洗油污與其他用途。</p> <p>11. 有關污染土壤之清洗技術的探討已多有研究，大都為利用傳統處理技術，超微氣泡清洗技術是以物理的方式有效解決傳統油品污染土壤。不像化學處理方式，費用高、效率不彰，且可能還要二次處理生成物。</p> <p>12. 超微氣泡清洗技術去除土壤中油品污染物程序中產生之浮渣或浮油，請評估應如何處理比較環保不會造成二次污染。</p> <p>13. 工作進度均依據計畫進度進行中。</p>	<p>非常感謝委員肯定。有關於浮渣之收集檢測結果詳如 4.4 節(第 48-49 頁) 中說明。</p>
<p>委員四</p> <p>6. 超微氣泡對水中溶氧和傳統氣泡機有所不同，除了接觸表面積及停留時間外，其他操作參數的影響，待測試實驗。</p>	<p>非常感謝委員建議。本計畫中將於未來之相關研究及試驗中再針對不同曝氣機之曝氣特性進行深入研究。</p>
<p>委員五</p> <p>1. P.I 目錄頁面，第四章結果與討論及 4.1 土壤基本特性之頁碼錯誤，請修正。</p> <p>2. P.11 根據 Young-Laplace 方程式得知 (式(1))，是否係指方程式(2-1)? 請再確認。</p> <p>3. P.17 圖 3.1 之研究概念圖，有關處理後土壤是否需經檢測分析確認污染低於管制標準後方可資源化/再利用? 請再確認概念圖之流程。</p> <p>4. P.20 第 3.2.4 章節第二行「使迴流水與空」間」注入高壓桶內」，錯字請修正。</p> <p>5. P.25 工作進度甘特圖※3 及※4 之工作項</p>	<p>非常感謝委員指正及建議。右列六處錯誤處已修正於期末報告(初稿)中。</p>



<p>目說明與預定查核點 3 及 4 文字敘述不一致，請確認。</p> <p>6. P.35 表 4.2 請加註 <math>D_{10}</math>、<math>D_{50}</math>、<math>D_{90}</math> 及平均直徑之單位(nm)。</p>	

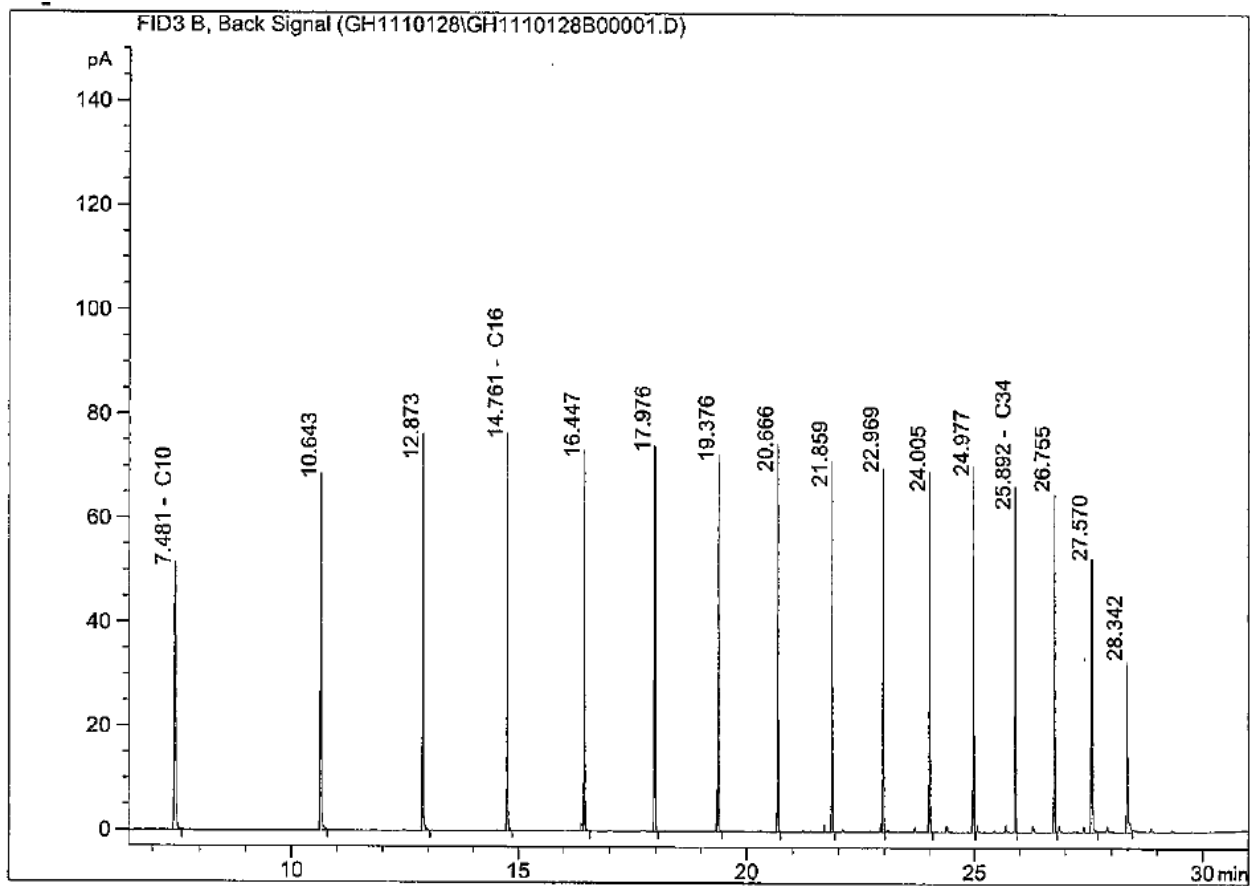


### 附錄三、總石油碳氫化合物 (TPH<sub>d</sub>) 檢測—GC 圖譜及 QA/QC 資料



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之開發

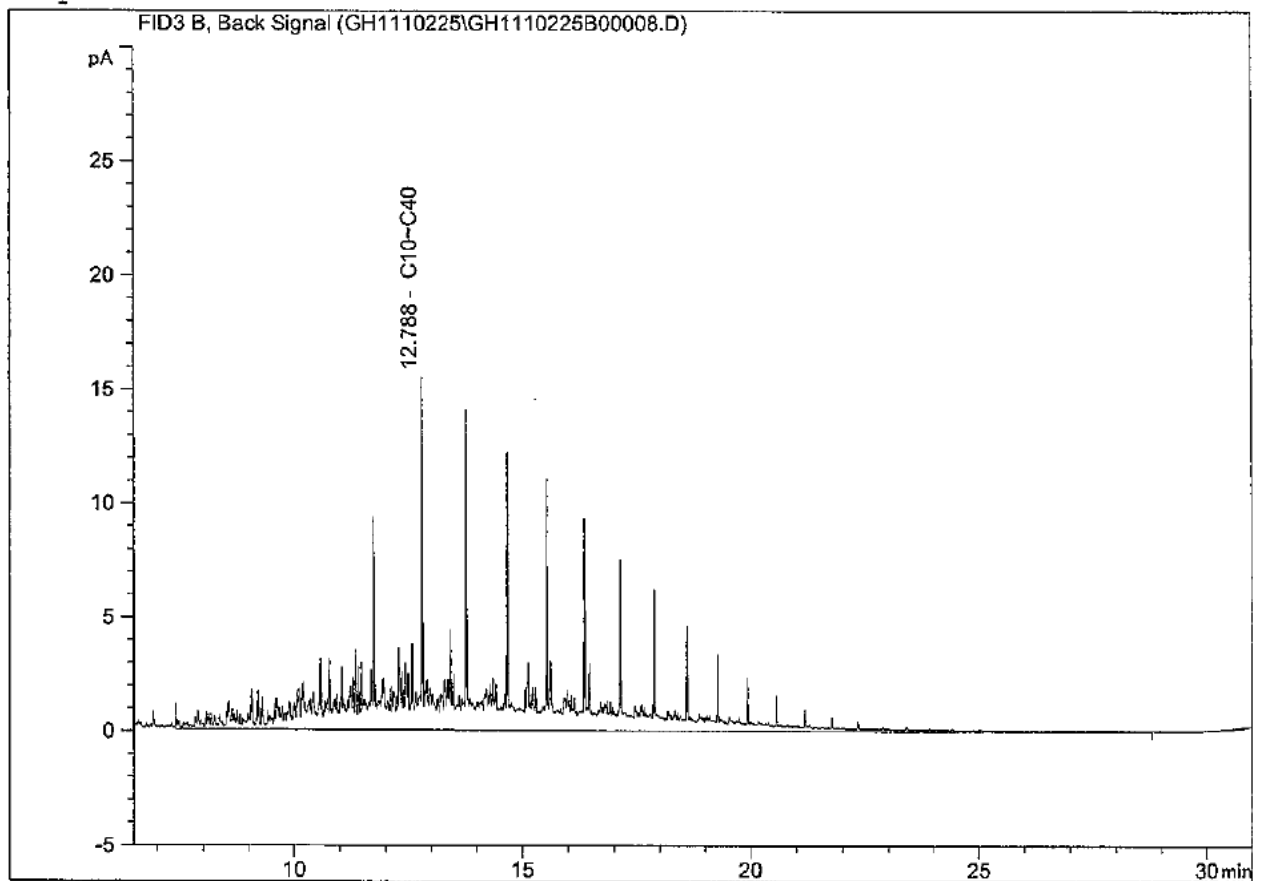
## (1) GC 圖譜-正烷類標準品





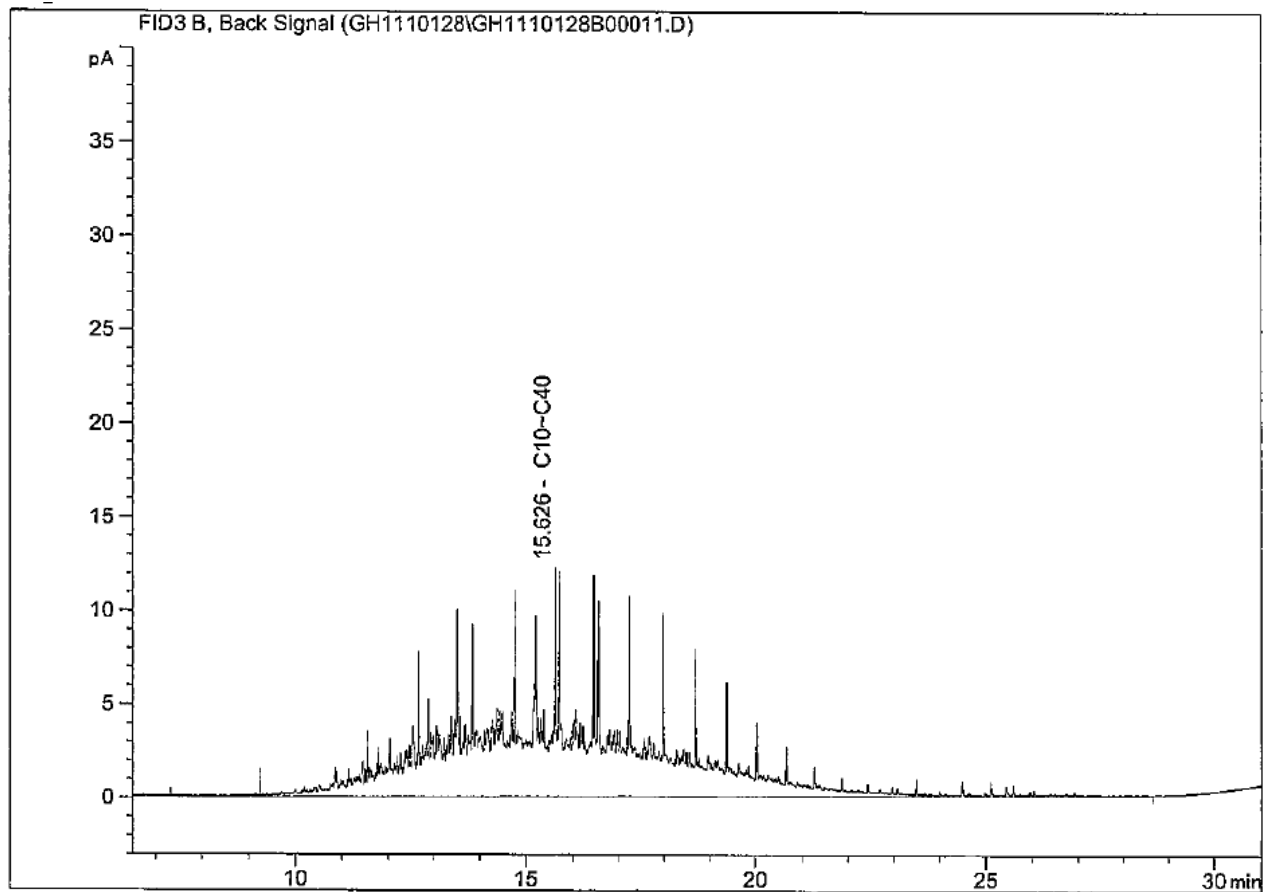


## (2) GC 圖譜-柴油 QC 標準品





### (3) GC 圖譜-土壤樣品





## 附錄三

(4) 土壤 TPH<sub>d</sub> 檢測之 QA/QC 資料

C10	Y	X	CF	Yc	(Yc-Y)/Y*100	
標準樣品#	注入之質量(ng)	面積	校正因子	迴歸後重量 (ng)	誤差%	試樣分析注入量(μL)：1
#1	10	41.022	4.10	9.7	-2.8	STDEV= 0.2734 AVG of CF= 4.220 RSD of CF= 6.48% QC管制範圍: 70.0 %~ 129.9 % MS管制範圍: 60.0 %~ 110.7% 差異百分比: 0~13.5 %
#2	20	84.946	4.25	20.1	0.7	
#3	50	233.839	4.68	55.4	10.8	
#4	100	410.082	4.10	97.2	-2.8	
#5	200	794.401	3.97	188.3	-5.9	
ICV	20	85.305	4.27	20.2	1.1	
CCV1	20	88.383	4.42	20.9	4.7	
CCV2	20	91.739	4.59	21.7	8.7	
CCV3	20					

C16	Y	X	CF	Yc	(Yc-Y)/Y*100	
標準樣品#	注入之質量(ng)	面積	校正因子	迴歸後重量 (ng)	誤差%	
#1	10	38.915	3.89	10.0	-0.2	STDEV= 0.3424 AVG of CF= 3.900 RSD of CF= 8.78%
#2	20	79.940	4.00	20.5	2.5	
#3	50	221.157	4.42	56.7	13.4	
#4	100	359.966	3.60	92.3	-7.7	
#5	200	718.127	3.59	184.1	-7.9	
ICV	20	74.885	3.74	19.2	-4.0	
CCV1	20	82.322	4.12	21.1	5.5	
CCV2	20	85.944	4.30	22.0	10.2	
CCV3	20					

C34	Y	X	CF	Yc	(Yc-Y)/Y*100	
標準樣品#	注入之質量(ng)	面積	校正因子	迴歸後重量 (ng)	誤差%	
#1	10	34.098	3.41	10.4	4.1	STDEV= 0.2709 AVG of CF= 3.275 RSD of CF= 8.27%
#2	20	66.399	3.32	20.3	1.4	
#3	50	181.604	3.63	55.5	10.9	
#4	100	298.895	2.99	91.3	-8.7	
#5	200	604.416	3.02	184.6	-7.7	
ICV	20	63.121	3.16	19.3	-3.6	AVG of CF= 3.798
CCV1	20	70.182	3.51	21.4	7.2	
CCV2	20	71.988	3.60	22.0	9.9	
CCV3	20					

查核分析	查核樣品濃度 (ug/mL)	面積	萃取液濃度 (ug/mL)	在土壤中濃度 (mg/Kg)	重量(g)	
方法空白1	0	22.880	6.0	ND	30.00	
						查核樣品回收率(%) (理論濃度: 50.7ug/kg)
查核分析1	200(ug/mL)	813.459	214.2	71.4	30.00	107.1
查核分析2	200(ug/mL)	789.884	208.0	69.3	30.00	104.0
						重複差異百分比(%)
						2.9