




# 行政院環境保護署

111 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效能提 昇及模型廠系統建立

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：111 年 9 月 1 日起至  
112 年 8 月 31 日止

中華民國 112 年 8 月 印製



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立  
行政院環境保護署



## 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」

□構想書 □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	111 年度	計畫類型	□先導型 ■研究型 □模場型
計畫類別	□調查 ■整治 □其他	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效能提昇及模型廠系統建立		
審查意見		執行單位回覆	
<p><b>委員一</b></p> <p>1. 本計劃實驗內容多，整體成果佳。</p> <p>2. P.37 建議可以把圖 4-13 與表 4-3 中的相同條件數據，畫在一起比較好討論。由數據看起來好像小氣泡(D10)的變大、中間的(D50)變小、大的(D90)有變更大，且氣泡數有稍微降一點點，建議討論其原因。</p> <p>3. P.38 由圖 4-14 到 4-16 看起來，TPH 的去除率，大概在 30 分鐘之後就沒有明顯的變化，但是在 4-4 節模場實驗中 30-60 分鐘間，有相對較明顯增加，建議討論是否因為增加 2 個槽的原因。</p> <p>4. 模場實驗結果較先導實驗佳，建議說明原因，是否因為反應槽設計及增加的原因。先導實驗去除率是以三個採樣點的平均值，但是模場實驗去除率如何計算？第 2 及 3 個反應槽站的程度多少？氣泡到 2 及 3 反應槽是否有變化？建議可以適度討論。</p>		<p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 感謝委員建議。圖 4-13 已修正且有關於超微氣泡靜置 1 小時後之氣泡特性及數量變化已於 4.2.1 節(第 38 頁) 中補充探討說明。由該圖中可看出，含超微氣泡水在靜置 1 小時後，有部分較小之氣泡逐漸破裂或團聚成較大氣泡，因此造成 D<sub>10</sub> 變大，而 D<sub>50</sub> 及 D<sub>90</sub> 變小。</p> <p>3. 本計畫中模型廠系統之設計為三個超微氣泡清洗槽所串聯而成，主要用以提昇土壤顆粒與超微氣泡之接觸時間與機率，因此在本研究中可以發現，在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中，於反應時間 30-60 分鐘時，土壤中 TPH 去除率有逐漸上升之趨勢。以上已補充說明於 4.4 節中(第 42 頁)。</p> <p>4. 本計畫中模型廠系統之設計為三個超微氣泡清洗槽所串聯而成，主要用以提昇土壤顆粒與超微氣泡之接觸時間與機率，因此其處理效率可高於前導試驗中之 TPH 去除率，同時第 2 及第 3 清洗槽中土壤 TPH 濃度通常會第 1 槽來的低；有關於模廠試驗中土壤 TPH 去除率之計算以補充說明於期末報告定稿本中(第 21 頁)。</p>	
<p><b>委員二</b></p> <p>1. 報告 46 頁第 4-1 式應完整列出 <math>X_2^2</math> 與 <math>X_1 * X_2</math>。</p> <p>2. 由於試程為 11 個，而解釋變數達 5 個，迴歸式的自由度過低。</p> <p>3. 報告 30~32 頁的圖型，除了 4.5 外，其餘圖型似非常態分配。</p>		<p>感謝委員建議。期末報告第 48 頁中之表 4.5 及 4.6 為中央合成實驗設計 11 組試驗完成後之迴歸分析及統計分析。結果表中可知，因 <math>X_2^2</math> 與 <math>X_1 * X_2</math> 項之係數非常小且趨近於零，因此，此二項並未列出。</p>	
<p><b>委員三</b></p> <p>1. 計畫進度符合原定目標。</p> <p>2. 期刊論文發表後，請於自評表備註欄註明。</p>		<p>感謝委員肯定與建議。</p>	



<ol style="list-style-type: none"> <li>3. 獲得中華民國發明專利申請。</li> <li>4. 在超微氣泡土壤清洗技術實驗證實可行性，其經濟性佳土壤柴油之最高去除效率高達 85%。</li> <li>5. 建議未來可以在實際污染場址，進行模場研究推動可行性。</li> </ol>	
<p><b>委員四</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究主要在開串聯式土壤超微氣泡油污清洗程序，研究成果具體。</li> <li>2. 建議補充油污土壤配置以及 10 個月 ageing 期 TPH 之濃度變化。</li> <li>3. 未來可增加不同土壤質地，土綱含水率以及 O.M% 含量對去除率的影響。</li> </ol>	<p>感謝委員肯定與建議。由於本年度計畫之執行期程、經費及樣品取得問題，有關於不同質地土壤、粒徑及油污土壤年代之影響，建議可於未來相關計畫中進行後續之試驗及研究討論。</p>
<p><b>委員五</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本技術與中山大學高志明教授所研發之微氣泡整治技術有何不同？</li> <li>2. 油品類污染場址的污染土方量通常龐大，本技術若要進一步到實場驗證階段，應請考慮其土壤清洗槽的設計量(一批次能容納的污染土)。其機械設計建議可與貴校電機/工業設計等相關科系合作。</li> </ol>	<p>感謝委員肯定與建議。高志明教授之研發主要為電催化結合觸媒設備利用電極間高電壓電場，經直流電場改變水分子，經高壓放電、電催化及電解作用，快速產生鹼性還原水、酸性氧化水與中性水。並以電催化產生具氧化力之氫氧自由基與奈米微氣泡，用以進行有機物污染土壤及地下水處理，其屬於電化學土壤及地下水處理技術。而本技術主要為產生高壓過飽和氣體的水經超微氣泡生成器產生奈米氣泡後，再藉由超微氣泡破裂時所生成之能量、震波及氫氧自由基，以建立模型廠反應系統以開發串聯式土壤超微氣泡清洗程序，增進超微氣泡清洗技術於油品污染土壤整治之實用性，因此本技術並非電化學整治技術，而是屬於低耗能且具綠色概念之物化整治技術。</p>



### 專案基本資料表

專案性質		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別(單選)		<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題		<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他			
申請機構系所		國立高雄科技大學環境與安全衛生工程系			
機構地址		824 高雄市燕巢區大學路 1 號			
專案主持人		陳勝一	職等/職稱	教授	
協同主持人			職等/職稱		
專案名稱	中文	油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立			
	英文	Performance enhancement and pilot-scale system of ultra-fine bubbles washing technology for oil-contaminated soils			
	關鍵字	柴油、土壤、超微氣泡、清洗技術、模型廠、綠色科技			
執行期程		自民國 111 年 9 月 1 日起 至民國 112 年 8 月 31 日止			
專案主持人		姓名：陳勝一	Email：sychen@nkust.edu.tw	專線：	手機：0963617685
專兼任人員		姓名：許哲維	Email：F111107123@nkust.edu.tw	專線：07-6011000#32387	手機：
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明
	1.	人事費用	315,804		(1~5項相加之50%為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	483,948		(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	6,670		(含差旅與租賃費用)
	5.	雜支費用	31,673		(1~6項相加之5%為限)
	6.	行政管理費	41,905		(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)		880,000		總金額：880,000
計畫總金額(1~7項)		880,000		總金額：880,000	

專案主持人 (簽名及蓋章)： 陳勝一 日期：112.08.27



## 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

### 111 年度專案成果績效自評表

填表日期：112年8月27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效能提昇及模型廠系統建立		
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	1	2		1. 2022 土壤與地下水研討會論文 2. 2023 土壤與地下水研討會論文
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0			研究數據充足時再投稿
		(2) 國際研討會 論文發表	1	0	1		研究數據充足時再投稿
	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					
			新型/設計					
			合計					
		申 請 中	發明	1	0	1		中華民國發明專 利(專利案號： 112106001)
			新型/設計					
			合計	1	0	1		
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)**

<p><b>學術面</b>(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 投稿 SCI 國際期刊1篇、參與國際研討會發表論文1篇。</li> <li>2. 參與國內研討會發表論文2篇。</li> <li>3. 培育2名碩士生。</li> <li>4. 組成跨機構團隊1組。</li> </ol>
<p><b>產業面</b>(如合作研發產業、申請利、洽談技術移轉廠商件數說明)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 申請發明專利1件。</li> <li>2. 洽談產業合作申請開發油品污染土壤超微氣泡清洗技術(現場型)模場型系統。</li> </ol>
<p><b>政策面</b>(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)</p> <p>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。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。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。</p>



## 摘要

近年來由於油品洩漏或非法傾倒事件時有所聞，導致土壤及地下水之污染日益嚴重，此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，同時對於環境生態與人體健康之潛在風險亦逐漸升高。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。通常，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；而生物處理技術則具有反應時間長之缺點。本計畫之研究目的首先將根據前一年度所求得之批次式(單一槽體)油品污染土壤超微氣泡清洗技術的最佳化操作參數，進行土壤超微氣泡清洗技術之效能驗證及效能提昇，並於實驗室內建立模型廠反應系統以開發串聯式(由三段土壤清洗槽串連而成)土壤超微氣泡清洗程序，增進超微氣泡清洗技術於油品污染土壤整治之實用性；同時探討主要操作參數對於土壤超微氣泡清洗技術模型廠系統之影響，進一步優化油品污染土壤超微氣泡清洗技術，以作為未來此技術實際運用於污染土壤整治時之設計參考依據。

研究結果發現，超微氣泡產生器可以產生九成以上之高比例奈米級氣泡(<100 nm)。當超微氣泡產生器之操作壓力越高時，可以有效生成比例越高、濃度越高、粒徑更小且大小分布更為集中之超微氣泡。而且超微氣泡在水中之停留時間將可以超過1小時以上。在超微氣泡土壤清洗程序中，當操作壓力越高時，土壤中柴油之去除效率會隨之增加；當清洗水進流量增加時，土壤中柴油之去除效率則呈現較佳之趨勢。在超微氣泡土壤清洗程序中，若超微氣泡帶正電荷時，因土壤顆粒帶負電，使得水中帶正電超微氣泡與土壤顆粒之接觸機率增加，將可以些微提升土壤中柴油之去除率。考量到操作成本，可將超微氣泡土壤清洗程序中，操作壓力設定為 4 atm、清洗水進流量設定為 1 L/min，不加任何化學藥劑，以原始超微氣泡之帶電特性來進行土壤超微氣泡清洗技術之模廠試驗。另外，在超微氣泡土壤清洗技術模廠試驗中，當土壤處理量越高時，土壤中柴油之去除效率會隨之些微降低；而當柴油濃度增加時，土壤中柴油之去除效率則具有增加之情形。超微氣泡土壤清洗技術模廠試驗之最佳操作參數為土壤處理量 100 g/L、柴油濃度36,260 mg/kg 時，土壤中柴油之最高去除效率達到85% 以上。另一方面，若將超微氣泡土壤清洗程序中運用於潤滑油污染土壤之整治處理時，由於潤滑油具有較高之分子量、黏滯性及穩定性，土壤中潤滑油去除率將明顯低於柴油之去除率。



## 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 pilot-scale system of the ultra-fine bubbles washing technology for oil-contaminated soils will be first developed based on the research results and findings obtained from the previous year's project. Then, the optimal parameters and performance enhancement of the above ultra-fine bubbles washing technology will be investigated in this study. In addition, the characteristics of size of ultra-fine bubbles will be determined by nanoparticle tracking analysis (NTA) under different operational pressure. 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 of ultra-fine bubbles generated in this study belonged to the nanobubbles (<100 nm). The size of ultra-fine bubbles decreased with increasing operation pressure of ultra-fine bubble generator. Therefore, the removal efficiency of  $\text{TPH}_d$  from contaminated soils was enhanced as the operation pressure increased in the soil washing process with ultra-fine bubbles. Also, the removal efficiency of  $\text{TPH}_d$  increased with increasing flowrate of washing water with ultra-bubbles. Meanwhile, ultra-fine bubbles with positive charge was able to improve the removal of  $\text{TPH}_d$  from contaminated soils slightly in the soil washing process with ultra-fine bubbles. Considering the operational cost, the parameters of ultra-fine bubbles washing technology were selected as 4 atm of operation pressure, 1 L/min of washing



water flowrate and negative charge of bubble charge. For the pilot-scale system of the ultra-fine bubbles washing technology, the removal efficiency of TPH<sub>d</sub> was found to increase with decreasing soil solids content and increasing TPH<sub>d</sub> concentration in soil. The results of response surface methodology indicated that the maximum efficiency of TPH<sub>d</sub> removal was achieved at 100 g/L of soil solids content with 36,260 mg/kg of TPH<sub>d</sub> concentration in soil, where up to 85% 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 微細氣泡產生方法之介紹 .....	5
2.3 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之反應理論機制 .....	9
2.4 微細氣泡粒徑之檢測分析 .....	12
2.5 油品污染土壤之清洗及氣泡浮除技術 .....	13
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 .....	18
3.2.1 超微氣泡之特性評估 .....	18
3.2.2 土壤基本特性分析 .....	18
3.2.3 土壤柴油含量分析 .....	18
3.2.4 超微氣泡清洗技術前導試驗 .....	20
3.2.5 超微氣泡清洗技術模型廠試驗 .....	20
3.2.6 反應曲面法之介紹及設計 .....	23
3.2.7 最佳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 .....	28
4.1 土壤基本特性 .....	28
4.2 超微氣泡產生器之特性評估 .....	29
4.2.1 超微氣泡之大小分佈特性 .....	29
4.2.2 超微氣泡之衰退特性 .....	38
4.3 土壤超微氣泡清洗技術之前導篩選試驗 .....	38
4.3.1 操作壓力之影響 .....	38
4.3.2 清洗水進流量之影響 .....	39
4.3.3 氣泡帶電性之影響 .....	40



4.4 超微氣泡清洗技術模型廠試驗.....	41
4.4.1 土壤處理量之影響.....	41
4.4.2 柴油濃度之影響.....	43
4.4.3 柴油去除率之最佳化.....	45
4.5 可行性評估.....	49
第五章 結論與建議.....	52
5.1 結論.....	52
5.2 建議.....	53
參考文獻.....	55
附錄一、計畫書審查意見回覆表.....	61
附錄二、期中報告審查意見回覆表.....	64
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 氣泡之成長模式假設 .....	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 .....	7
圖 2.7 電解法微細氣泡產生器之構造 .....	8
圖 2.8 大氣泡與微細氣泡之行為特性比較 .....	10
圖 2.9 微細氣泡破謝過程中尺寸大小及界達電位之變化 .....	11
圖 2.10 微細米氣泡縮小時內部壓力之變化情形 .....	11
圖 2.11 油品污染土壤微細氣泡清洗技術之反應機制 .....	12
圖 2.12 微氣泡應用於水處理技術之歷史進程 .....	15
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 .....	17
圖 3.3 超微氣泡土壤清洗技術前導試驗之實驗裝置圖 .....	21
圖 3.4 本研究中超微氣泡清洗技術之實驗室模型廠系統 .....	22
圖 3.5 中央合成設計實驗圖 .....	25
圖 4.1 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 3 atm, 上方 5 cm).....	30
圖 4.2 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 3 atm, 上方 30 cm).....	30
圖 4.3 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 4 atm, 上方 5 cm).....	31
圖 4.4 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 4 atm, 上方 30 cm).....	31
圖 4.5 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 5 atm, 上方 5 cm).....	32
圖 4.6 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 5 atm, 上方 30 cm).....	32
圖 4.7 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 3 atm, 上方 5 cm).....	34
圖 4.8 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 3 atm, 上方 30 cm).....	34
圖 4.9 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 4 atm, 上方 5 cm).....	35
圖 4.10 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 4 atm, 上方 30 cm).....	35
圖 4.11 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 5 atm, 上方 5 cm).....	36
圖 4.12 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 5 atm, 上方 30 cm).....	36
圖 4.13 水中超微氣泡靜置 1 小時後之特性分析 (壓力 4 atm, 上方 30 cm).38	
圖 4.14 操作壓力對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響 .....	39
圖 4.15 清洗水進流量對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響 .....	40



圖 4.16	氣泡帶電性對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響 .....	41
圖 4.17	土壤處理量對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(1)	42
圖 4.18	土壤處理量對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(2)	43
圖 4.19	柴油濃度對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(1)...	44
圖 4.20	柴油濃度對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(2)...	45
圖 4.21	超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之反應曲面圖 .....	48
圖 4.22	超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之等高線圖 .....	48
圖 4.23	超微氣泡土壤清洗技術模廠試驗中潤滑油及柴油去除率之比較 .....	50



## 表目錄

表 2.1 不同型式微細氣泡產生設備之比較 .....	9
表 3.1 微波萃取加熱程式設定參數 .....	19
表 3.2 氣相層析儀之操作條件 .....	19
表 3.3 超微氣泡清洗技術模型廠試驗之中央合成設計 .....	23
表 4.1 本計畫中土壤樣品之基本特性 .....	28
表 4.2 不同粒徑土壤之分布百分比及柴油濃度 .....	29
表 4.3 超微氣泡產生器之氣泡特性 .....	37
表 4.4 中央合成設計之試驗結果 (清洗時間 60 分鐘).....	46
表 4.5 土壤中柴油去除率之變異數分析 .....	47
表 4.6 土壤中柴油去除率之迴歸係數 .....	47





# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

台灣地區地狹人稠，土地資源非常珍貴，近年來由於油品洩漏或非法傾倒事件時有所聞，導致土壤及地下水之污染日益嚴重，此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，同時對於環境生態與人體健康之潛在風險亦逐漸升高。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。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項當重要之研究主題。自從開放民營加油站後，國內加油站總數量迅速成長約達 5 倍之多（經濟部能源局，2020）。根據 2022 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 99 處；公告解除控制及整治場址共有 166 處，亦即目前總計有 265 處場址之土壤面臨油品洩漏污染問題。而在「土壤及地下污染整治法」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，將導致大部分之柴油被截留在表層土壤中，同時隨著土壤之物理、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使得土壤黏稠度增加，影響土壤之通透性，進而對植物或農作物生長造成不良之影響。一般而言，可應用不同的處理技術於油品污染土壤之整治復育，例如，熱脫附法 (thermal desorption)、土壤清洗法 (soil washing)、空氣注入法 (air sparging)、化學氧化法 (chemical oxidation)、土地耕作法 (landfarming) 與現地處理法 (in situ remediation) 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，油品土壤整治技術通常可分為物理處理、化學處理與生物處理等三種方法，其中最常用的處理方法為結合土壤清洗及熱處理之整合技術。然而這些處理技術中一般須使用化學藥劑（例如界面活性劑）及高壓熱水，因而造成藥劑成本及能源耗用過高。同時，以上方法之處理過程中也連帶會產生含有乳化油品之廢水，其並無法順利利用傳統重力沉澱法加以處理，若這些廢水無妥善處理的話則可能產生二次污染之問題；而生物處



理技術雖具有環境友善性，但須花費較長的處理時間，且不同的污染物須使用特定的生物(或植物)物種 (Kim *et al.*, 2012)。由此可見，效率高、低成本及符合環境永續之創新油品污染土壤處理技術，仍有待開發。

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)。近年來有研究更指出氣泡爆裂所釋放出的能量會隨著氣泡縮小 (shrinking) 而增加 (Walls *et al.*, 2017)。對水中微細氣泡而言，其較不易聚結在一起，但若有外部之能量介入時，藉由產生微細氣泡之聚結現象 (coalescence) 則可明顯地產生能量釋放 (Han *et al.*, 2009)。另外，研究發現，水中微細氣泡爆裂過程中則會發生熱裂解反應，因此在氣/液界面伴隨著會產生震波 (shock wave) 及氫氧自由基 (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)。此外，相對於普通的氣泡，微細氣泡已被確認具有許多獨特之性質，例如，停留時間長、具收縮小 (shrinkage) 能力及可在水面下爆裂而產生能量釋放 (Takahashi *et al.*, 2007a)。也由於微細氣泡具有上述之獨特性，因而被應用於生醫工程、材料工程及日常用品等材質表面之清洗技術，甚至殘留於蔬果表皮農藥之清除 (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、震波及氫氧自由基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，本計畫之研究目的首先將根據前一年度所求得之批次式(單一槽體)油品污染土壤超微氣泡清洗技術的最佳化操作參數，進行土壤超微氣泡清洗技術之效能驗證及效能提昇，並於實驗室內建立模型廠反應系統以開發串聯式(由三段土壤清洗槽串連而成)土壤超微氣泡清洗程序，增進超微氣泡清洗技術於油品污染土壤整治之實用性；同時探討主要操作參數對於土壤超微氣泡清洗技術模型廠系統之影響，進一步優化油品污染土壤超微氣泡清洗技術，以作為未來此技術實際運用於污染土壤整治時之設計參考依據。本計畫首先將以含超微氣泡之清洗水自模型廠反應系統底部進流，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；最後再利用超微氣泡之捕集作用順利地將所分離之油品自水中去除。



## 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。一般而言，在未受干擾之情況下，水中微氣泡之成長模式理論上可假設為三個連續階段：(1) 首先為微氣泡之成核 (nucleation) 階段，開始於壓力從噴嘴釋放之時，此時氣體由溶解相中轉換成氣相，並形成一固定數量的氣泡核，當所有溶解相的氣體轉換成氣相，第一階段即結束。理論上，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；因此皆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較小之氣泡。(2) 在第二階段開始時，氣泡核穩定地成長且氣泡數量維持一定，在短時內並不會有聚結 (coalescence) 現象之發生。(3) 在第三階段時，整個氣體的體積維持一定，但氣泡隨著浮力以及彼此間的聚結，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)。



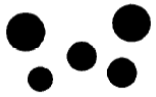
第 1 階段 (瞬間)		為壓力釋放的時間點，微氣泡在此階段成核，空氣從溶解相中轉換成氣相，並形成一固定數量的氣泡核中心
第 2 階段 (短時間)		氣泡核中心穩定地成長且氣泡數量維持一定，並沒有聚結 (Coalescence) 現象的發生
第 3 階段		氣體的體積維持一定，但氣泡隨著浮力以及彼此間的結合，氣泡直徑逐漸地增大，氣泡數量也會逐漸減少，直到氣泡上浮到液面

圖 2.1 氣泡之成長模式假設 (Rykarrrt and Haarhoff, 1995; Naber *et al.*, 2008)



## 2.2 微細氣泡產生方法之介紹

目前為止，用以產生微細氣泡 (microbubble) 之方法有液體渦流法 (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) 與電解法 (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。

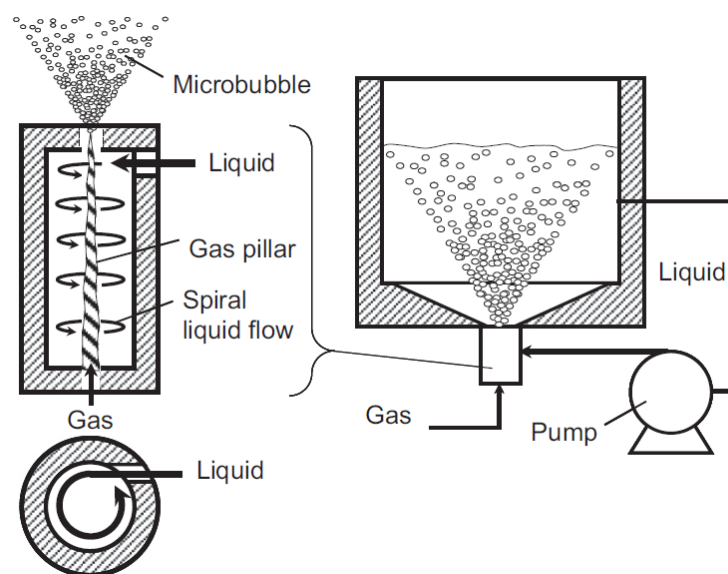


圖 2.2 液體渦流法微細氣泡產生器之構造

### (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)。

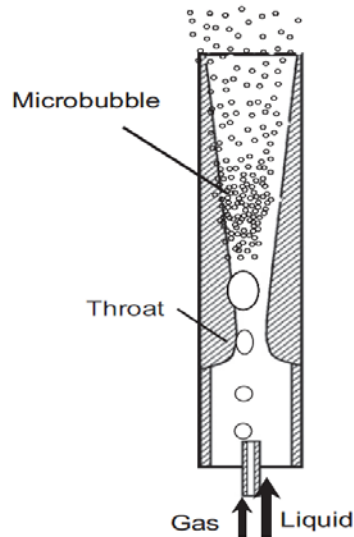


圖 2.3 文氏噴嘴法微細氣泡產生器之構造

### (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。

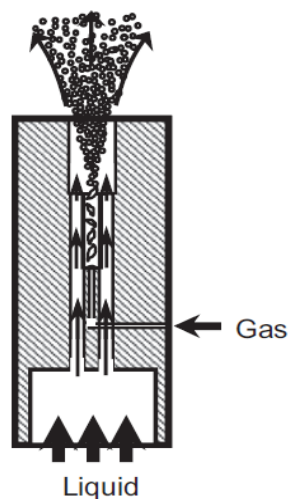


圖 2.4 噴射器法微細氣泡產生器之構造

### (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)。

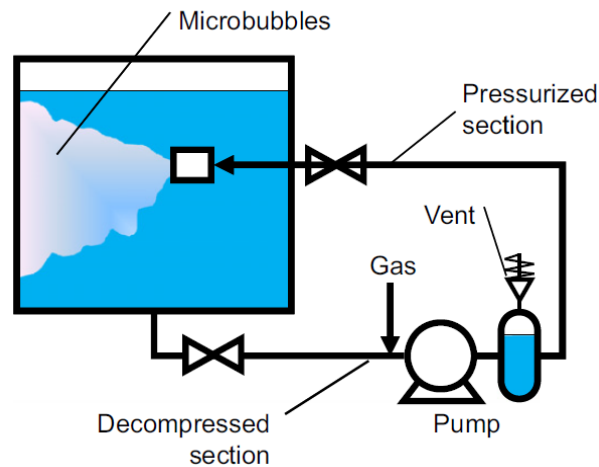


圖 2.5 加壓溶解法微細氣泡產生器之構造

#### (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)。

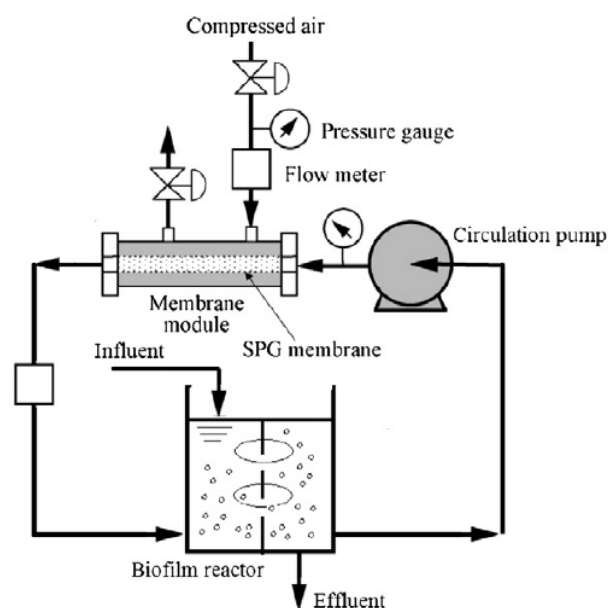


圖 2.6 多孔膜法微細氣泡產生器之構造





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 2.1 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。而本計畫中所使用之超微氣泡 (ultrafine bubble) 產生器為完全本土開發之設備，主要將產生小於  $1\ \mu\text{m}$  之超微氣泡，甚至約有超過 85% 之氣泡粒徑達到奈米級 ( $<100\ \text{nm}$ )，目前正屬於開發應用階段。由於產生的超微氣泡之直徑更小，可以產生更多之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，將可以具有更佳之油品污染物去除效率。

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理論機制

圖 2.8 為水中普通氣泡、微氣泡與奈米氣泡之行為特性比較，由圖中可知，普通氣泡 ( $100\ \mu\text{m}$ - $2\ \text{mm}$ ) 通常可於水中快速上浮並在水面發生爆裂；微氣泡 (Microbubble) ( $1$ - $100\ \mu\text{m}$ ) 具有縮小現象，可在水中停留較久，進而於水面下產生爆裂作用；然而奈米氣泡 (Nano-bubble) ( $<1\ \mu\text{m}$ ) 於水中之停留時間則相對更



久，因此可以產生更多之氣泡爆裂作用 (Takahashi *et al.*, 2007a; Azevedo *et al.*, 2019)。同時，有文獻甚至指出，在奈米氣泡的界面也可以發現類似於天然氣水合物 (gas hydrate) 之強氫鍵存在 (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。通常，水中微細氣泡可在較大的 pH 值範圍內呈現帶負電之特性，而雖然氫離子與氫氧離子濃度可能會影響到氣泡之帶電特性，但是在水質穩定之狀況下，水中氣泡之界達電位 (zeta potential) 仍會維持一定值，與氣泡大小無關，因此氣-液界面之單位面積電荷量仍然維持定值 (Takahashi, 2005)。然而，在水中微細氣泡破裂之過程中，氣泡之界達電位則會隨著氣泡尺寸之縮小而增加，如圖 2.9 所示。

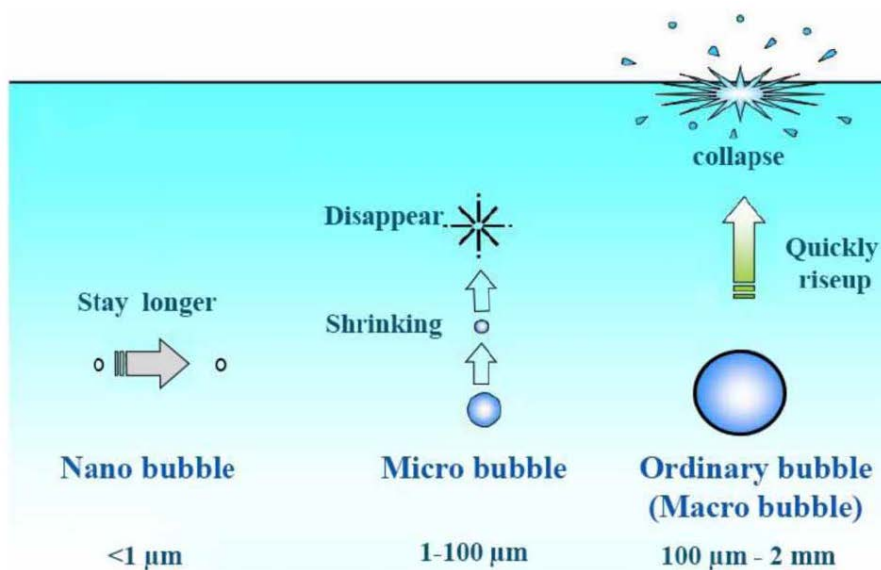


圖 2.8 大氣泡與微細氣泡之行為特性比較 (Takahashi *et al.*, 2007b)

另外，根據 Young-Laplace 方程式得知 (式 (1))，在氣泡直徑為  $1\ \mu\text{m}$ 、 $25^\circ\text{C}$  ( $298\ \text{K}$ ) 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 2.10 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。



$$P = P_1 + 4\sigma/d_b \tag{2-1}$$

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。

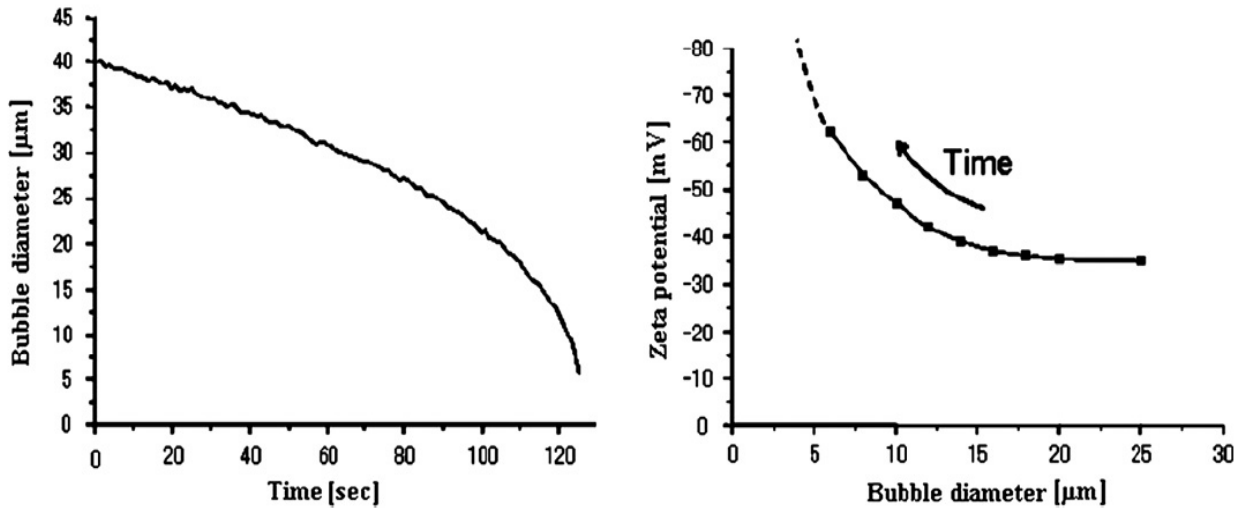


圖 2.9 微細氣泡破謝過程中尺寸大小及界達電位之變化 (Takahshi *et al.*, 2007b)

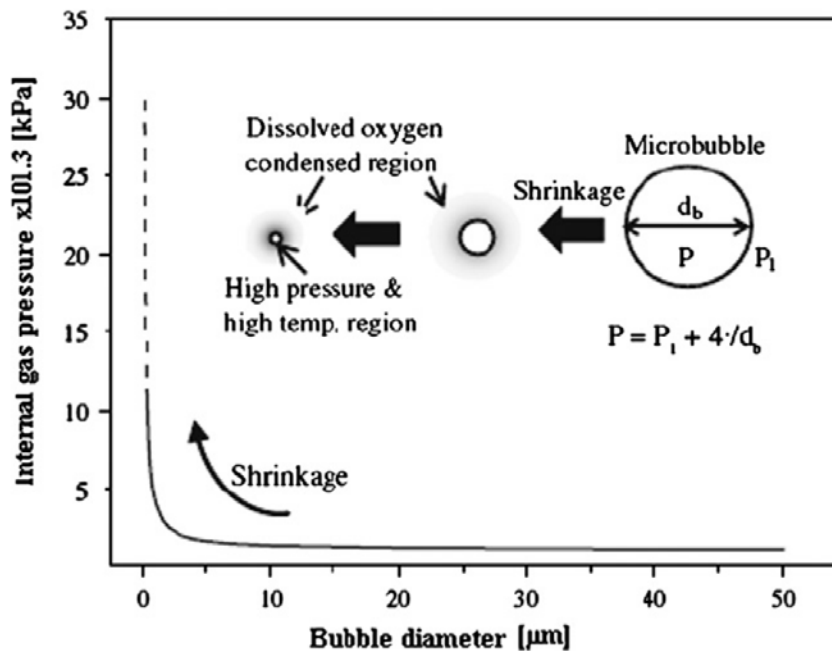


圖 2.10 微細氣泡縮小時內部壓力之變化情形 (Li *et al.*, 2009)

圖 2.11 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縮小作用生成微細氣泡 (<50 μm)，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；而具疏水性之油品與微細氣泡表面又有很好的親和力，因此在超微氣泡繼續上浮之過程中，油品污染物將為超微氣泡所捕集，同時也可避免油品與土壤顆粒又發生再次附著現象，進而達到油品之去除效果 (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。

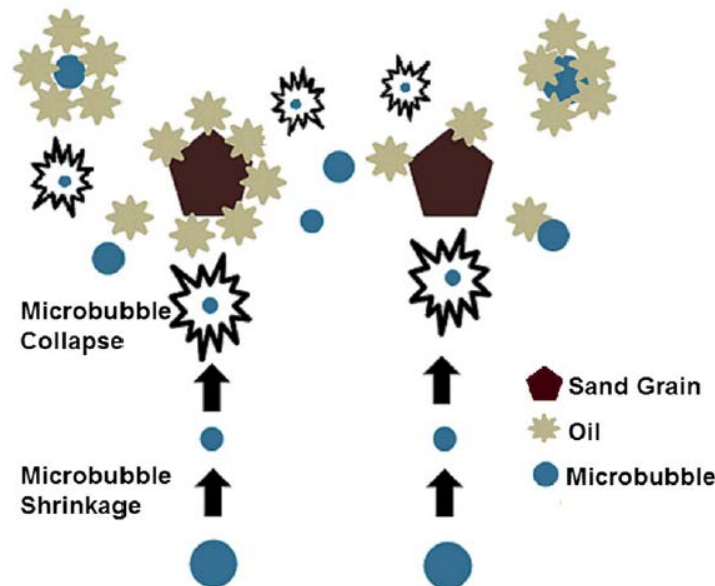


圖 2.11 油品污染土壤微細氣泡清洗技術之反應機制 (Agarwal *et al.*, 20016)

## 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檢測分析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)、鼠李醣酯 (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 (鼠李醣酯及表面素) 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)。

圖 2.12 為微氣泡於水處理技術應用之歷史進程，根據文獻資料顯示，最早在 1950 年代以單一氣泡粒徑與飽和度為基礎之氣泡溶解及成長模式首先被建立出來 (Plesset and Sadhal, 1982)；1954 年研究指出可以使用有機性薄膜來穩定小尺寸氣泡 ( $<1 \mu\text{m}$ ) 來當作在空化作用 (cavitation) 過程中微細氣泡之成長核 (nucleus) (Zatakis, 1954)。在 2006 年有研究顯示水中界面活性劑與鹽分並不會影響微氣泡尺寸大小及形狀 (Zhang *et al.*, 2006)；而到了 2008 年便開始有研究應用微氣泡於浮除技術中 (Fan and Tao, 2008)；2017 年則有研究利用離心式幫浦產生微細氣泡並後續利用於水中污染物之去除 (Oliveria *et al.*, 2017)；2019 年則有研究發現在浮除技術中奈米氣泡可以縮短氣泡-顆粒之誘導時間 (Tao and Sobhy, 2019)。

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)。

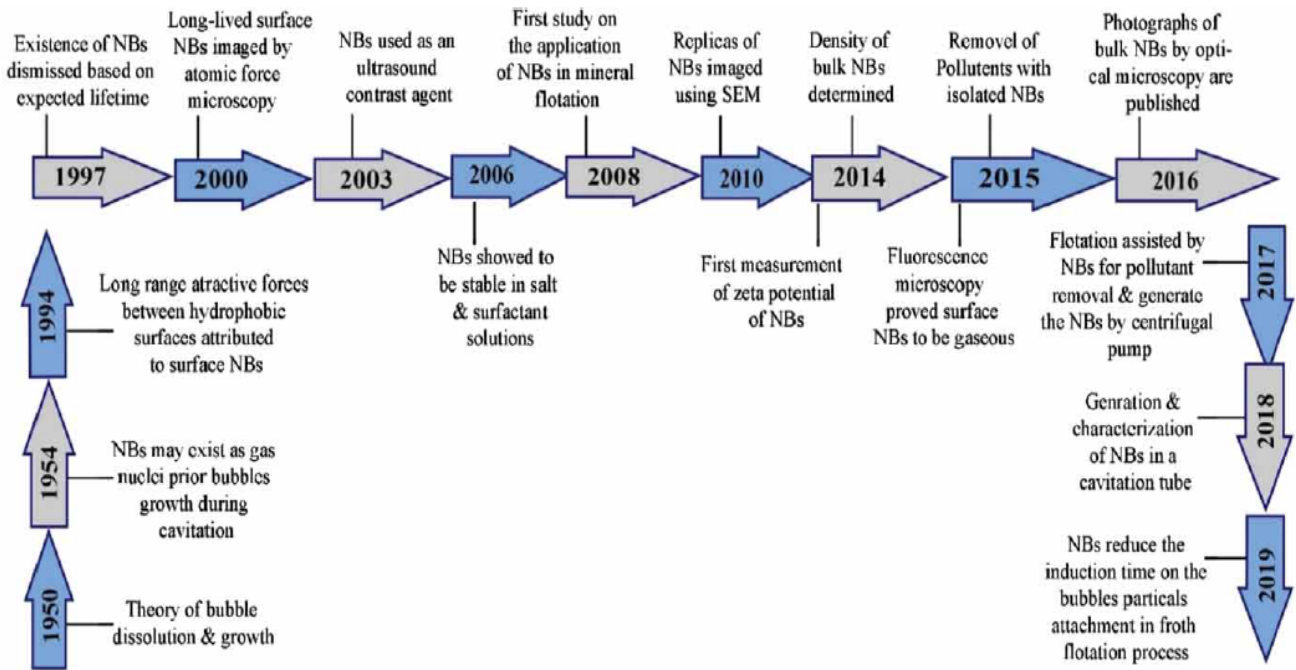


圖 2.12 微氣泡應用於水處理技術之歷史進程 (Khan *et al.*, 2020)

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

污染土壤之整治復育一直以來都是國內外非常重視的環境保護議題之一，在面對未來環境永續發展之國際趨勢，以及低碳友善技術發展之潮流，綠色技術將是油品污染土壤整治復育必行之道。由於，國內有關於油品污染土壤之超微氣泡清洗技術研發非常稀少，有鑒於此，必須開發並優化適合於國內油品污染土壤之綠色整治技術。本計畫之研究目的首先將根據前一年度所求得之批次式(單一槽體)油品污染土壤超微氣泡清洗技術的最佳化操作參數，進行土壤超微氣泡清洗技術之效能驗證及效能提昇，並於實驗室內建立模型廠反應系統以開發串聯式(由三段土壤清洗槽串連而成)土壤超微氣泡清洗程序，增進超微氣泡清洗技術於油品污染土壤整治之實用性；同時探討主要操作參數對於土壤超微氣泡清洗技術模型廠系統之影響，進一步優化油品污染土壤超微氣泡清洗技術，以作為未來此技術實際運用於污染土壤整治時之設計參考依據。本計畫首先將以含超微氣泡之清洗水自模型廠反應系統底部進流，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；最後再利用超微氣泡之捕集作用順利地將所分離之油品自水中去除。

圖 3.1 為本計畫之研究架構與概念圖。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特徵；同時並藉由超微氣泡清洗技術實驗室模型廠系統之設計及操作，序列化地將土壤中油品分離去除至液相中，然後再經固液分離後，以檢測分析判斷處理後土壤是否符合法規標準。若是的話，此處理後土壤即可進行資源化或再利用；若否則再回到超微氣泡清洗程序再加以處理之。至於超微氣泡清洗程序中所產生之浮渣則加以分離收集並進一步評估後續處理(或回收)之可行性。

圖 3.2 為本計畫之主要研究流程圖，主要目標著重於運用超微氣泡產生成設備之獨特性，開發串聯式土壤清洗技術反應槽，建立超微氣泡清洗技術之實驗室模型廠系統，以改進單槽式土壤清洗技術之缺點，進一步提昇污染土壤中油品之去除效能，以作為未來國內相關產業之參考與應用，對於現今油品污染土壤整治



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效能提昇及模型廠系統建立之研究流程主要可分為四大重點：(1) 超微氣泡之特性評估、(2) 土壤前處理及基本特性分析、(3) 超微氣泡清洗技術模型場試驗主要操作參數之影響探討及效能提昇評估、(4) 驗證及可行性評估。其分別敘述如後。

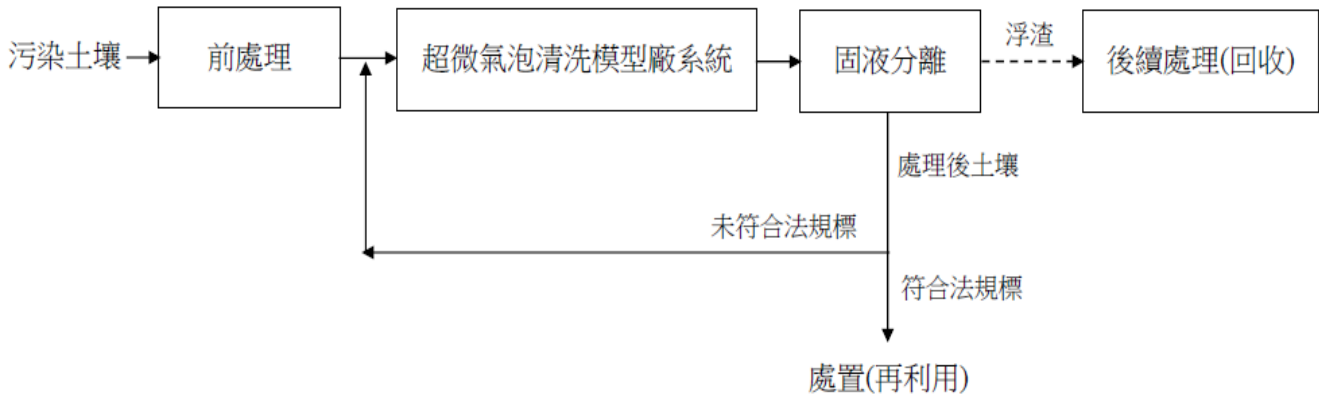


圖 3.1 本計畫之研究概念圖

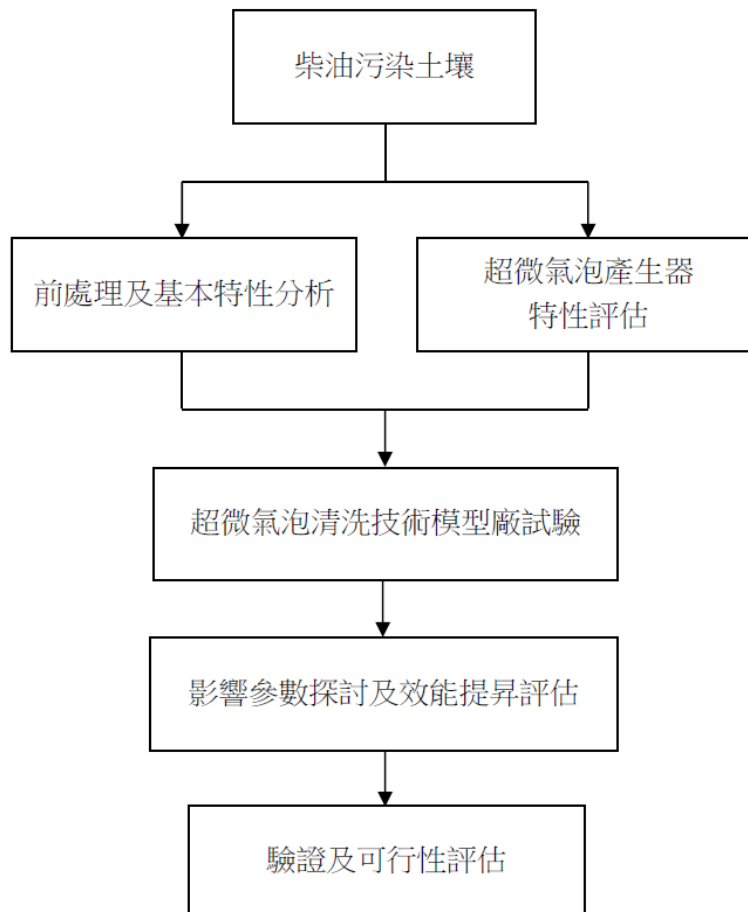


圖 3.2 本計畫之主要流研究程圖



## 3.2 實驗設備及方法

### 3.2.1 超微氣泡之特性評估

本計畫中所利用的超微氣泡產生器為本土開發之設備，其主要特徵為：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。而此超微氣泡產生器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 85% 以上之氣泡粒徑達到奈米等級 ( $<100\ \text{nm}$ )。本試驗主要將於 100 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達到不同之壓力時 (3-5 atm)，同時將超微氣泡之出氣管置於水槽底部，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 公分及 30 公分處取出 25 mL 之氣泡水樣品後立即密閉裝瓶，隨後並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。在上述試驗完成後，即關閉超微氣泡產生器停止曝氣，並量測分析水中超微氣泡大小及數量隨時間之變化情形，藉此評估水中超微氣泡之停留時間及衰減速率。以上試驗最主要之目的為評估及驗證超微氣泡產生器所產生奈米氣泡之優越性與確效性。

### 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，並經過長時間 (十個月以上) 之老化 (ageing) 過程後作為後續試驗之用。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 土壤柴油含量分析

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 C10 到 C40 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特徵，同時亦可藉此評估後續不同粒徑土壤顆粒中柴油去除效率之參考依據。

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，0.1 $\mu\text{m}$ 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 氫氣流速：30 mL/min 空氣流速：300 mL/min 注射方式：split (2:1)



### 3.2.4 超微氣泡清洗技術前導試驗

本前導試驗重點主要在於探討操作壓力、氣泡水進流量及氣泡帶電性等參數對超微氣泡清洗技術中柴油去除率之影響外；同時可以做為後續模廠試驗操作參數的設定之用。此前導試驗之實驗裝置如圖 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（3-5 atm），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（土壤處理量 200 g/L、柴油濃度 25,500 mg/kg）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 0.5-1 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。另外，在上述前導試驗之清洗水中也同時加入 0.2 mM  $Al^{3+}$ ，並在試驗前並界達電位分析儀 (Malvern, Zetasizer 3000HS) 量測其界達電位之改變，進而瞭解氣泡帶電性等對超微氣泡清洗技術中柴油去除率之影響。

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

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)。

### 3.2.5 超微氣泡清洗技術模型廠試驗

本試驗重點首先在於開發土壤超微氣泡清洗技術之實驗室模型廠系統，探討主要操作參數之影響，以有效提昇土壤中油品之去除效能及實用性，進而優化超微氣泡清洗技術，其主要之實驗裝置如圖 3.4 所示。此模型廠系統係為一串聯式超微氣泡清洗設備，該系統包括有一個 10 公升具有攪拌功能的土壤清洗管柱（直徑 12 cm x 高 80 cm）（土壤清洗槽 1），二個 10 公升的土壤清洗槽（土壤清洗



槽 2、土壤清洗槽 3)、一個 10 公升的澄清槽與一組超微氣泡生成設備，其中經澄清槽固液分離後之處理水則部份迴流循環再利用。首先將開啟幫浦，使進(迴)流水與空氣注入高壓桶內，緩慢加壓至預設之飽和壓力，等待 10 分鐘以上，以確保空氣溶入水中已達飽和狀態；將柴油污染土壤加入土壤清洗槽 1 中。然後開啟加壓水釋壓閥(超微氣泡產生器)，並且調整控制進流量、飽和壓力(4 atm)，隨後分別導入含超微氣泡清洗水(1 L/min)至以上三個不同土壤清洗槽中開始進行超微氣泡清洗技術模型廠試驗。

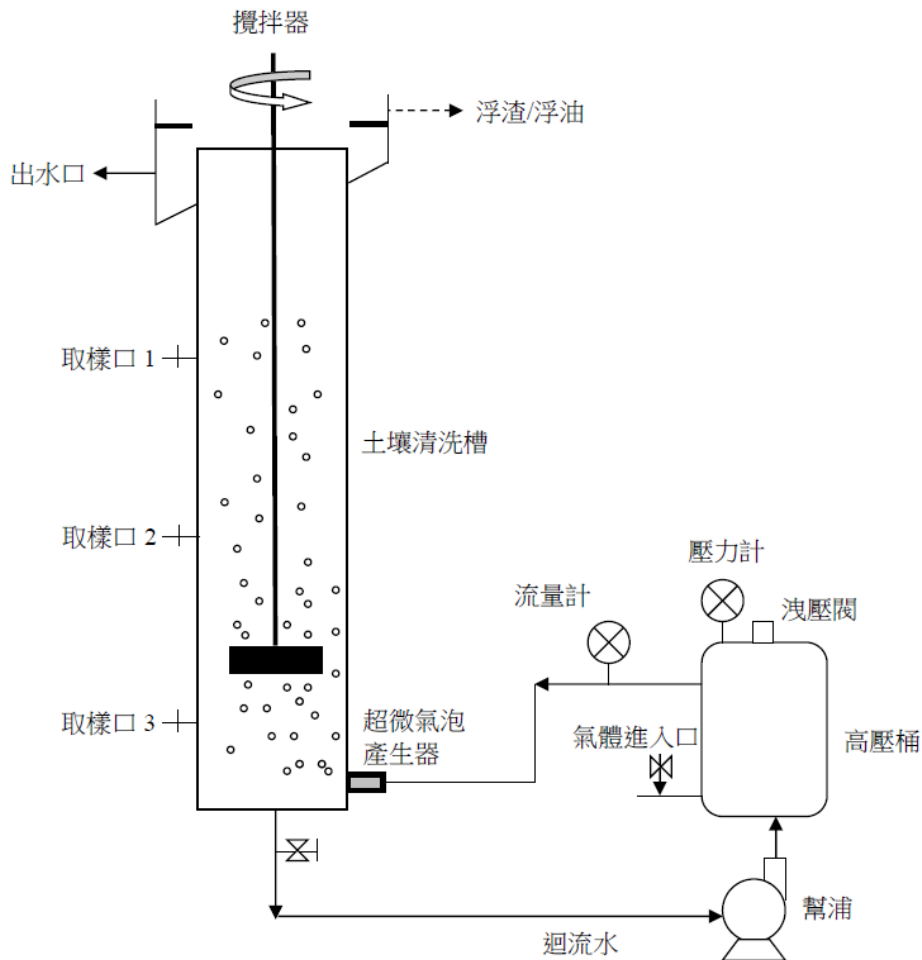


圖 3.3 超微氣泡土壤清洗技術前導試驗之實驗裝置圖

實驗過程中，將分別取出三個土壤清洗槽之適量土壤樣品，進行總石油碳氫化合物 (TPH<sub>d</sub>) 等項目之檢測分析，然後再將三個採樣點所測得之土壤 TPH 濃度平均值計算超微氣泡清洗技術中柴油之去除效率 (方程式 (3-1))；同時並分析總有機碳與柴油分解之衍生產物，以瞭解超微氣泡爆裂所生成氫氧自由基之貢獻。同時，在超微氣泡土壤清洗技術模型廠試驗後亦分別取出三個土壤清洗槽之浮渣



## 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

進行柴油含量分析，加以評估浮渣收集後所須進行後續後處理或回收之可能性。

此階段主要是在經過前一階段土壤超微氣泡清洗技術前導試驗中操作壓力、清洗水進流量及氣泡帶電性等影響因子評估後，確定本研究之土壤超微氣泡清洗技術中操作壓力、清洗水進流量以及化學藥劑添加與否。然後，在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中選定土壤處理量與柴油濃度為二個重要操作參數（顯著因子），以進行操作參數最佳化探討實驗。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。

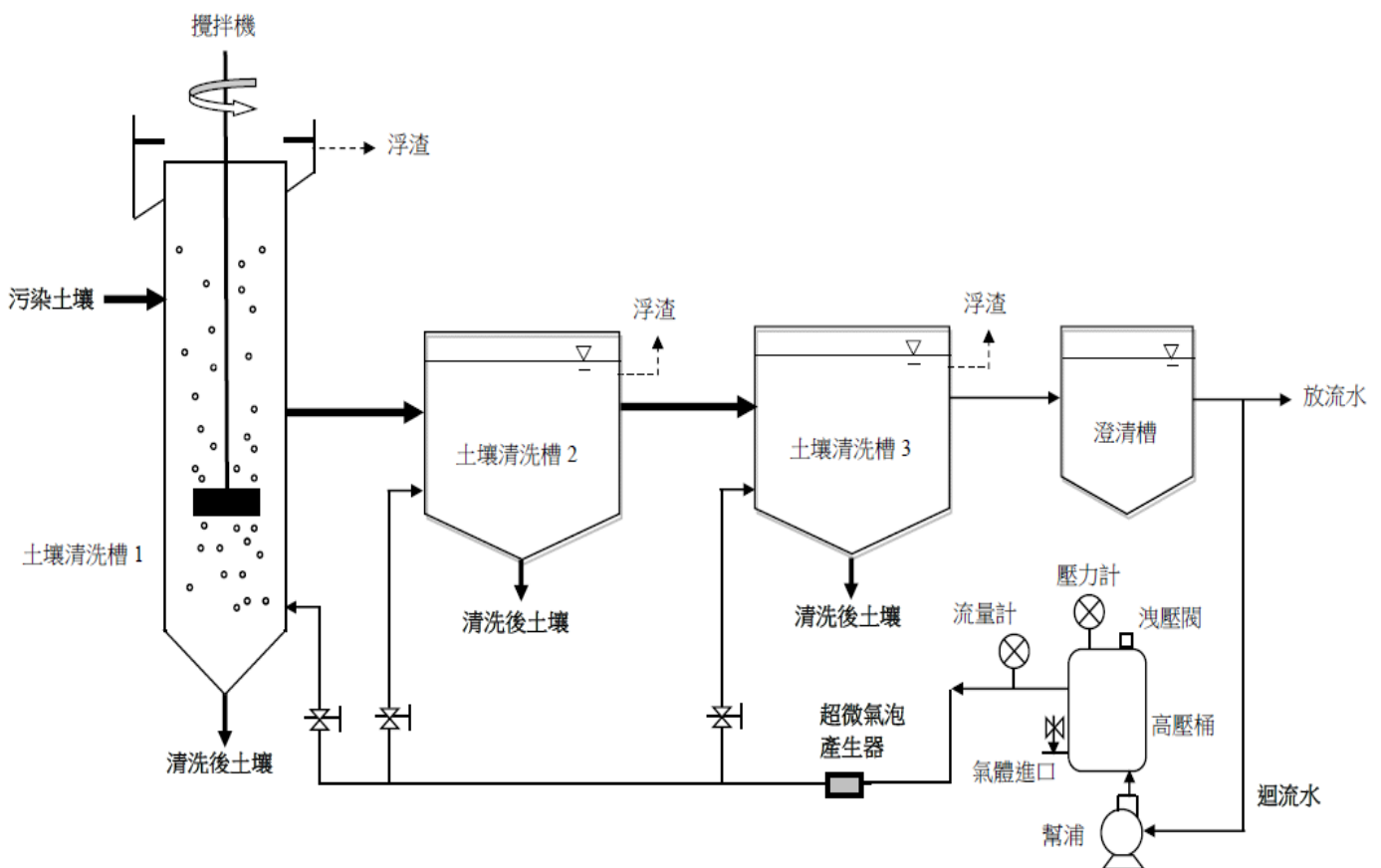


圖 3.4 本研究中超微氣泡清洗技術之實驗室模型廠系統



表 3.3 超微氣泡清洗技術模型廠試驗之中央合成設計

Run	Coded value		Natural value	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	土壤處理量 (g/L)	柴油濃度 (mg/kg)
1	-1.414	0	30	25,500
2	1.414	0	300	25,500
3	0	-1.414	165	1,000
4	0	1.414	165	50,000
5	0	0	165	25,500
6	0	0	165	25,500
7	0	0	165	25,500
8	-1	-1	70	8,200
9	1	-1	260	8,200
10	-1	1	70	42,800
11	1	1	260	42,800

### 3.2.6 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 3.5 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)。

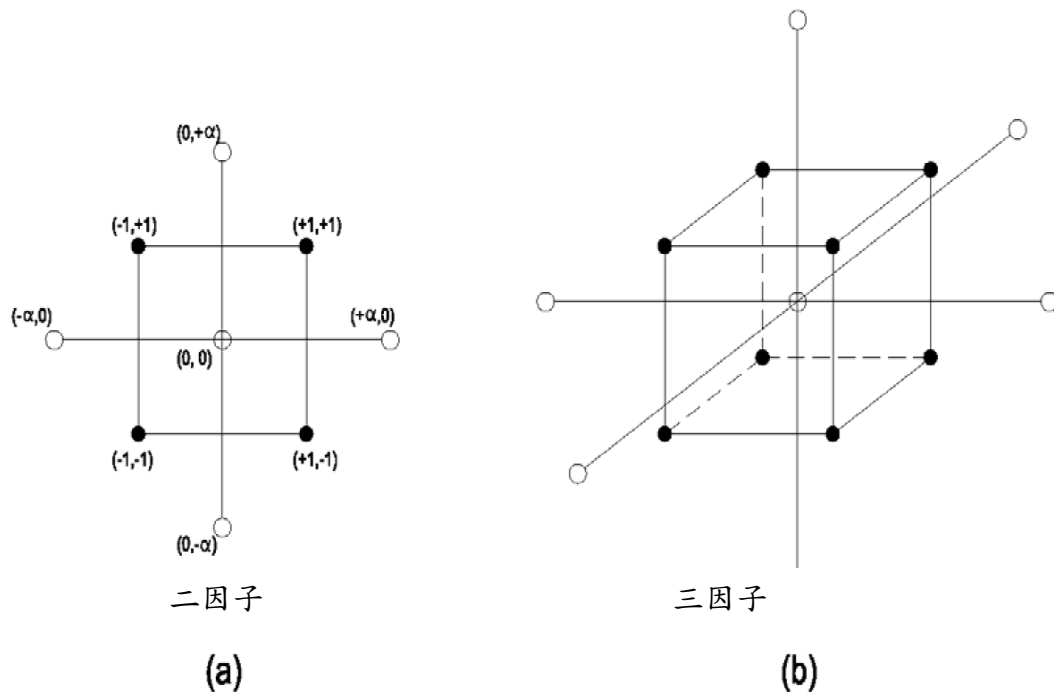


圖 3.5 中央合成設計實驗圖 (沈，2000)

#### 3.2.7 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進一步驗證試驗，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。



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

3.3 工作進度甘特圖

工作項目	年月												備註	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
超微氣泡生成器特性評估														
1. 操作壓力影響試驗	====	※1 =====												
2. 氣泡停留及衰減試驗		====	※2 =====											
前處理及基本特性分析														
1. 基本特性分析		====	※3 =====											
2. 柴油含量分析		====	※4 =====											
土壤超微氣泡清洗技術前導試驗			====	※5										
土壤超微氣泡清洗技術模型廠試驗														
1. 模型廠反應系統建立			====	※7 =====										
2. 操作參數影響探討				====	====	====	====	※8 =====						
3. 參數最佳化評估								====	====	====	※9			
驗證及可行性評估														
1. 總有機碳及肥份分析									====	====	====			
2. TPH 分析									====	====	※10 =====			
3. 實場應用評估										====	※11 =====			
進度報告撰寫						※6 =====							※12 =====	
工作進度估計百分比 ( 累 積 數 )	10%	18%	28%	36%	42%	50%	59%	68%	75%	84%	92%	100%		
預定查核點	<b>期中</b> 1. 完成超微氣泡之操作壓力影響試驗 2. 完成超微氣泡停留及衰減試驗 3. 完成不同粒徑土壤物化特性分析 4. 完成不同粒徑土壤 TPH 分析 5. 完成土壤超微氣泡清洗試驗之前導試驗 6. 完成本年度工作之 50%，繳交期中報告													
	<b>期末</b> 7. 完成土壤超微氣泡清洗試驗之模型廠反應系統建立 8. 完成土壤超微氣泡清洗技術模型場試驗之主要操作參數探討 9. 完成土壤超微氣泡清洗技術模型場試驗之最佳化評估 10. 完成處理後土壤之特性及 TPH 分析 11. 完成實場應用評估 12. 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。
- 4、以 12 個月作規劃，其中期中報告書提要要件需達計畫執行進度 50%以上，期末報告書需於計畫結束前 1.5 個月提送。



## 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，並經過二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 58% 黏土、37% 砂土及 5% 坩土，主要以細顆粒含量居多。

表 4.1 本計畫中土壤樣品之基本特性

項目	分析值
pH	7.1 ± 0.1
含水率 (%)	1.5 ± 0.1
有機質 (%)	2.6 ± 0.1
砂土 (%)	37.3 ± 0.2
黏土 (%)	58.2 ± 1.2
坩土 (%)	4.5 ± 1.1

<sup>a</sup> 平均值±標準差 (n = 6)

表 4.2 為不同粒徑土壤之分布百分比及其中所含柴油濃度。本計畫中的土壤粒徑主要分布於為 0.17-0.02 mm，佔 56.4%；其次為 0.8-0.3 mm，佔 19.9%；含量最少則是 <0.02 mm，約佔 0.1%。由表中也可以知道，柴油主要分布細顆粒中 (<0.02 mm)，柴油濃度約為 17666 mg/kg。粗顆粒土壤中柴油濃度也佔一定之含量，約為 14333 mg/kg。



表 4.2 不同粒徑土壤之分布百分比及柴油濃度

粒徑大小 (mm)	比例(%)	柴油濃度(mg/kg)
2-0.8	13.5	14333
0.8-0.3	19.9	13333
0.3-0.17	10.1	11833
0.17-0.02	56.4	12500
<0.02	0.1	17666

## 4.2 超微氣泡產生器之特性評估

### 4.2.1 超微氣泡之大小分佈特性

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。圖 4.1 為操作壓力 3 atm 時，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（共進行三次重複取樣分析）。由圖中可知，水中微細氣泡的直徑分佈範圍介於為 10 nm 到 250 nm；微細氣泡大小約以 50 nm 到 170 nm 為主，其中約在 170 nm 左右出現一波峰（百分比約 21%）。另外，位於超微氣泡產生器氣泡出口上方 30 公分處之微細氣泡的直徑分佈如圖 4.2 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 330 nm；較微細氣泡的百分比明顯變少，相同的約在 250 nm 左右出現一波峰（百分比約 14%）。

圖 4.3 為操作壓力 4 atm 時，位於超微氣泡產生器氣泡出口上方 5 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 210 nm；較小氣泡之百分比明顯增加，而介於 50 nm 到 130 nm 微細氣泡的百分比持續變多，其中約在 70 nm、130 nm 及 150 nm 附近各出



現波峰，百分比分別約為 14%、19% 及 19%。而圖 4.4 則為位於超微氣泡產生器氣泡出口上方 30 公分處之微細氣泡的直徑分佈。由圖中可知，微細氣泡在水中上升過程中氣泡直徑也會漸漸變大，微細氣泡的直徑分佈範圍介於為 10 nm 到 330 nm；較大細氣泡的百分比明顯增加，約在 110 nm、170 nm、190 nm、230 nm 及 250 nm 左右出現多個波峰（百分比約 9-11%）。

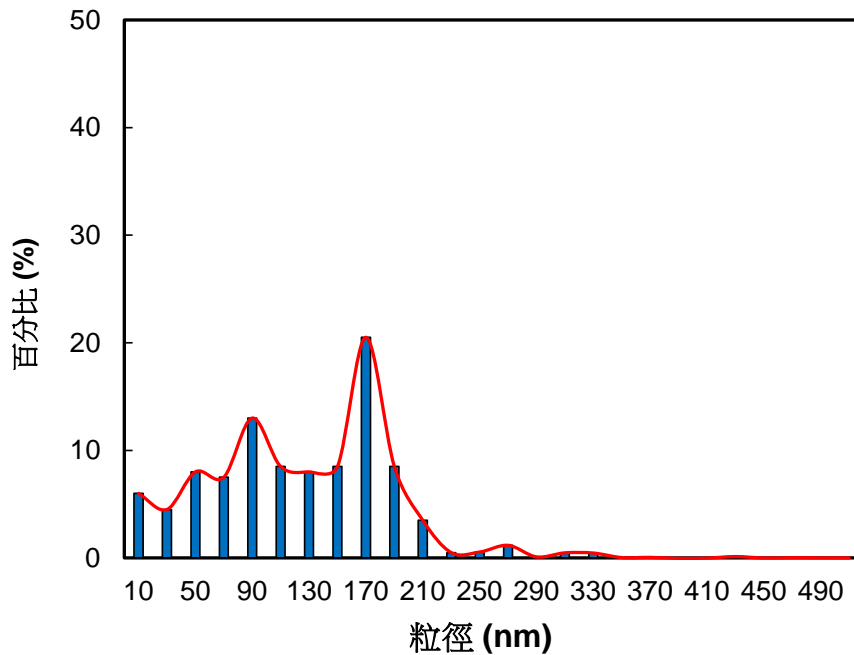


圖 4.1 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 3 atm，上方 5 cm)

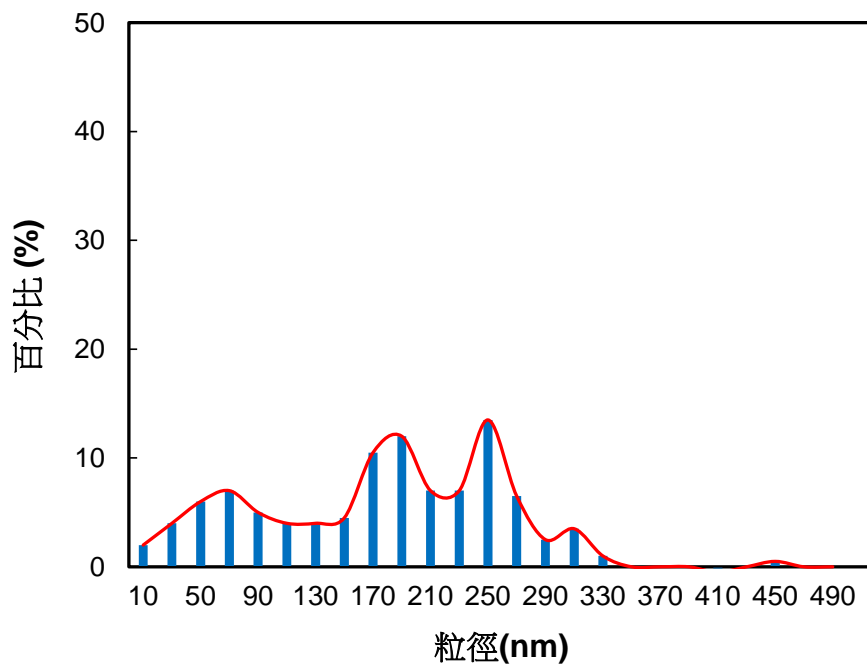


圖 4.2 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 3 atm，上方 30 cm)

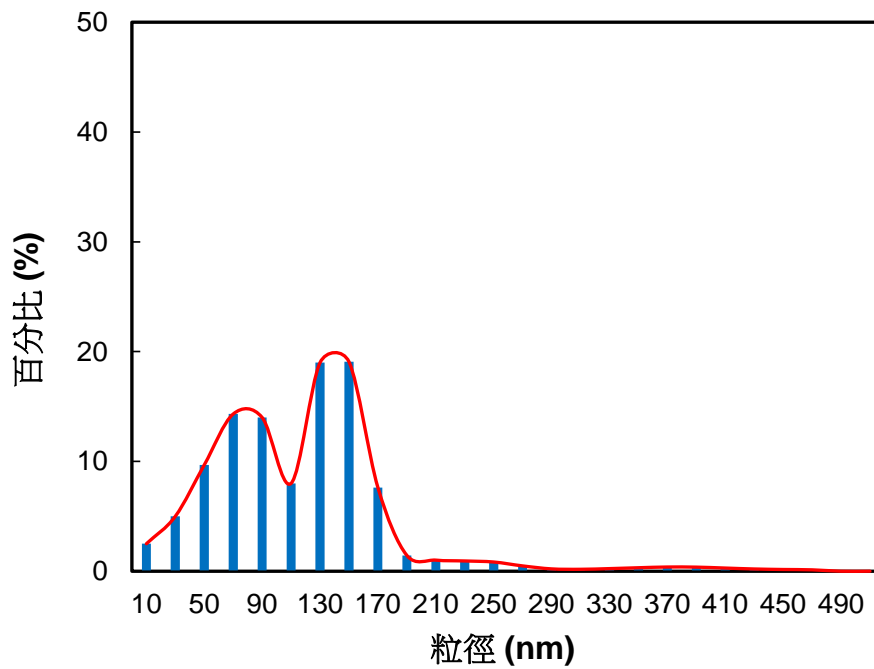


圖 4.3 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 4 atm，上方 5 cm)

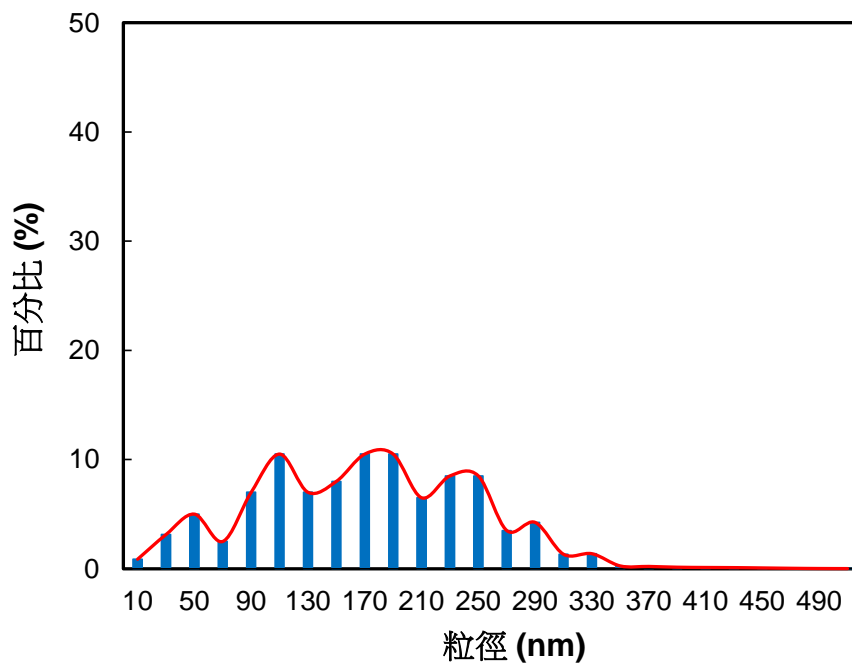


圖 4.4 超微氣泡之粒徑分佈圖 (壓力 4 atm，上方 30 cm)

圖 4.5 為操作壓力 5 atm 時，位於超微氣泡產生器氣泡出口上方 5 公分處之氣泡直徑分佈情形。圖中可以發現，水中微細氣泡的直徑分佈範圍主要是介於為 10 nm 到 150 nm；其中明顯在 110 nm 左右出現一高波峰 (百分比約 43%)。另外，圖 4.6 則為於超微氣泡產生器氣泡出口上方 30 公分處之



微細氣泡的直徑分佈。由圖中可知，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 210 nm；較大微細氣泡的百分比明顯變大，而約在 190 nm 左右出現一波峰（百分比約 27%）。

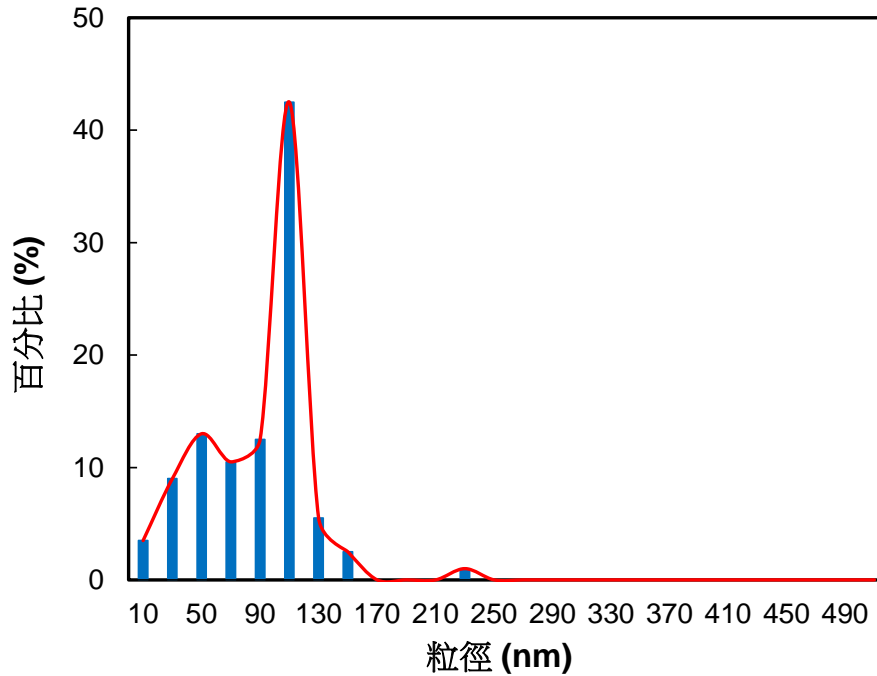


圖 4.5 超微氣泡之粒徑分佈圖（壓力 5 atm，上方 5 cm）

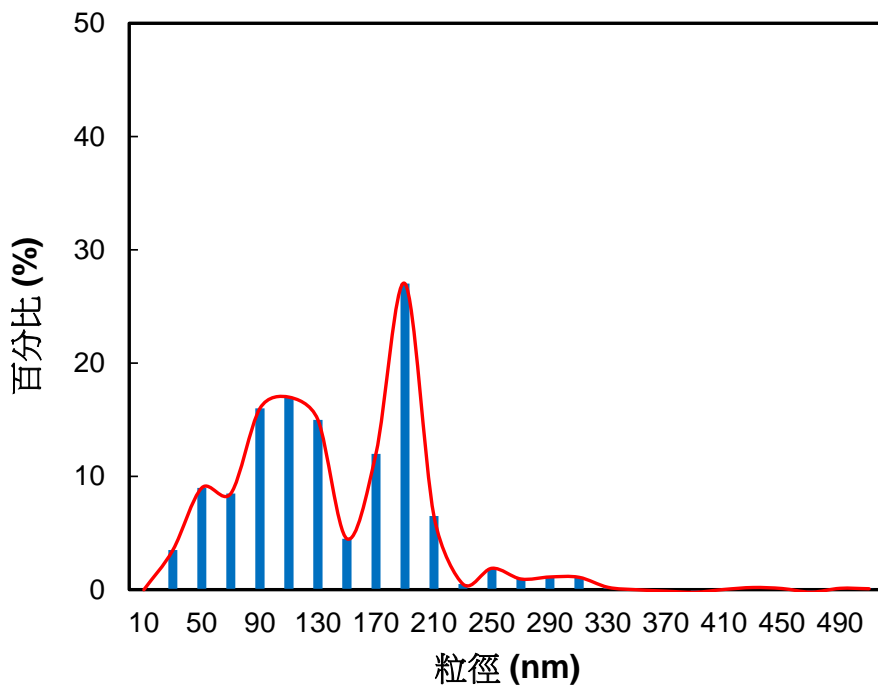


圖 4.6 超微氣泡之粒徑分佈圖（壓力 5 atm，上方 30 cm）



由以上圖 4.1 至圖 4.6 可知，水中微細氣泡將會隨著浮力及彼此間的聚結，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。因此，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；所以可以觀察到較大氣泡之百分比明顯增加。同時，超微氣泡產生器之操作壓力越高時，可以有效生成比例越高、濃度越高、粒徑更小且大小分布更為集中之超微氣泡。

圖 4.7 為操作壓力 3 atm 時，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 nm) 之累積百分比約為 40%。圖 4.8 為操作壓力 3 atm 時，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，由圖中可知，氣泡直徑 <100 nm 之累積百分比只佔 25% 左右，直徑較大氣泡生成較多，約百分比佔 75%。圖 4.9 為操作壓力 4 atm 時，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，從圖中可以得知，位於氣泡出口上方 5 公分處奈米級氣泡之累積百分比約為 40%，其餘較大氣泡所佔之百分比約為 60%。類似之結果也可以在圖 4.10 中看到，出口上方 30 公分處之氣泡大小累積百分比約有 28% 屬於奈米氣泡。當操作壓力提高到 5 atm 時，位於氣泡出口上方 5 公分處奈米級氣泡 (<100 nm) 之累積百分比高達 90%，意即此處之微細氣泡幾乎都為奈米級氣泡 (圖 4.11)。當超微氣泡上升到離超微氣泡產生器氣泡出口上方 30 公分處，屬於奈米氣泡之百分比則減少為 40% (圖 4.12)。



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

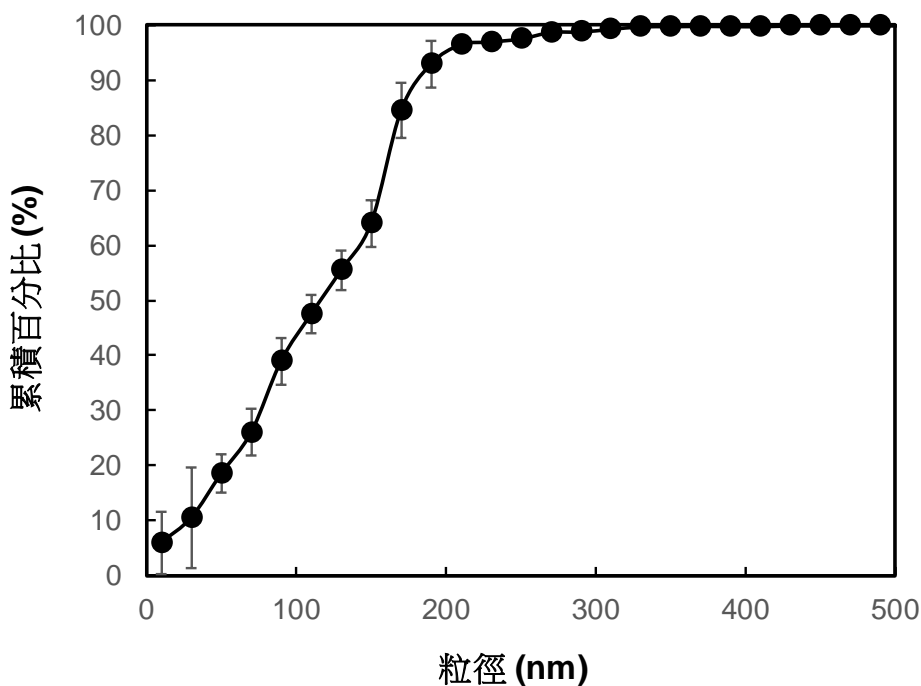


圖 4.7 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 3 atm，上方 5 cm)

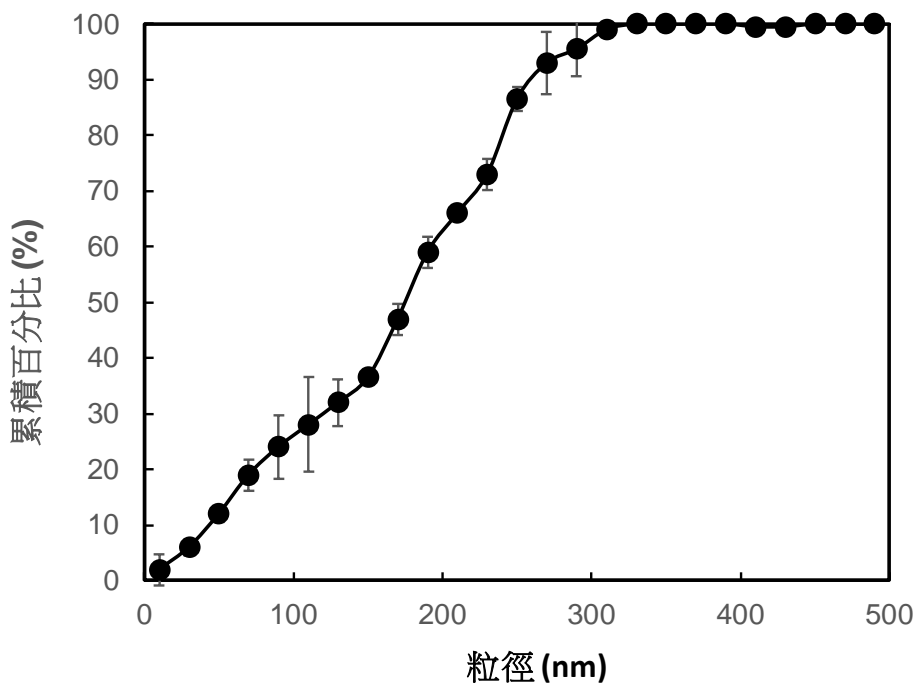


圖 4.8 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 3 atm，上方 30 cm)

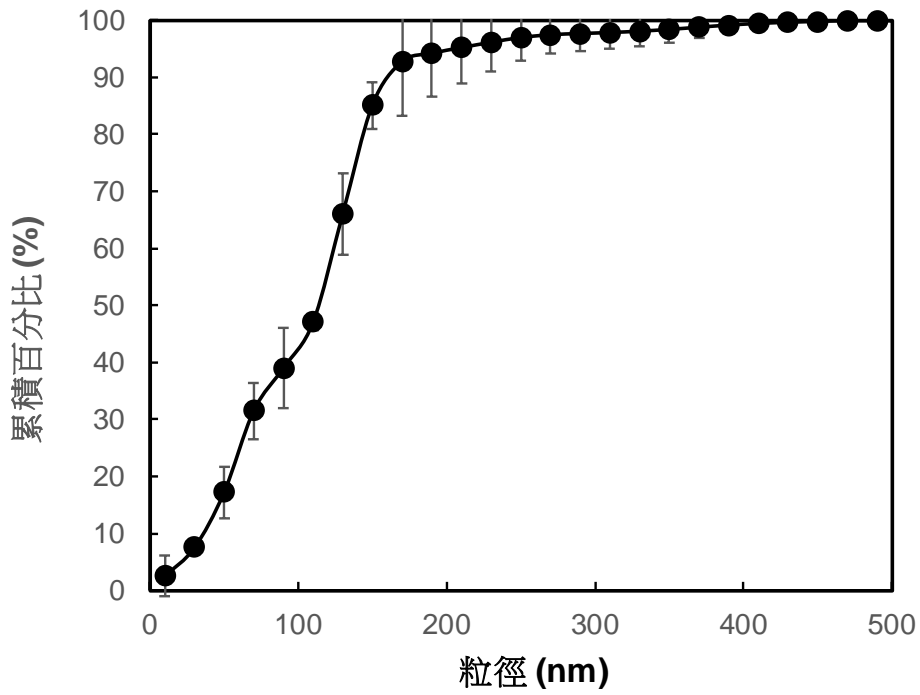


圖 4.9 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 4 atm，上方 5 cm)

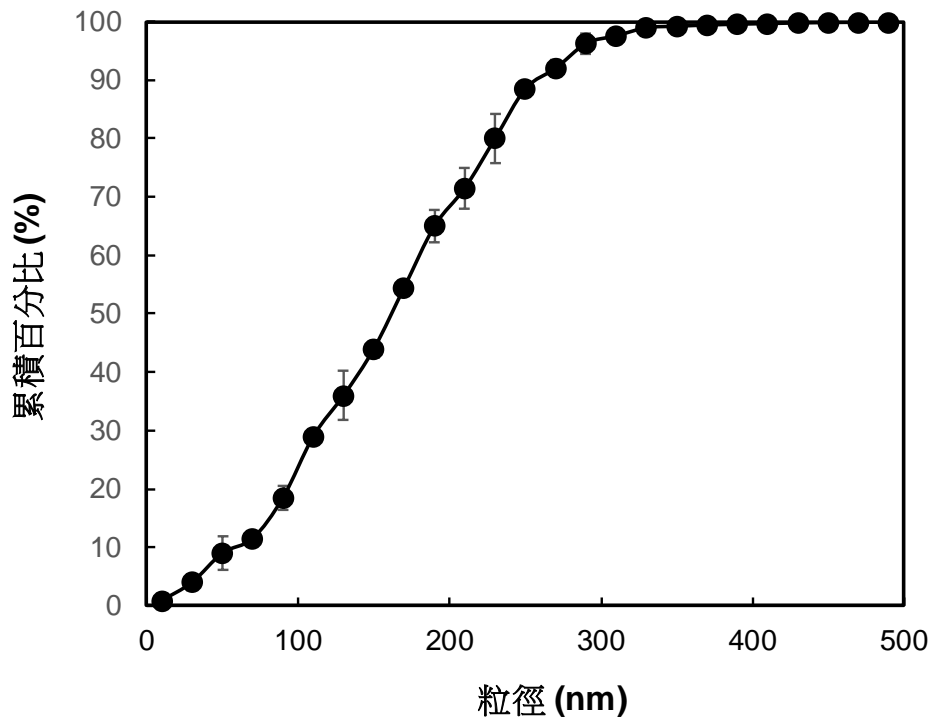


圖 4.10 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 4 atm，上方 30 cm)

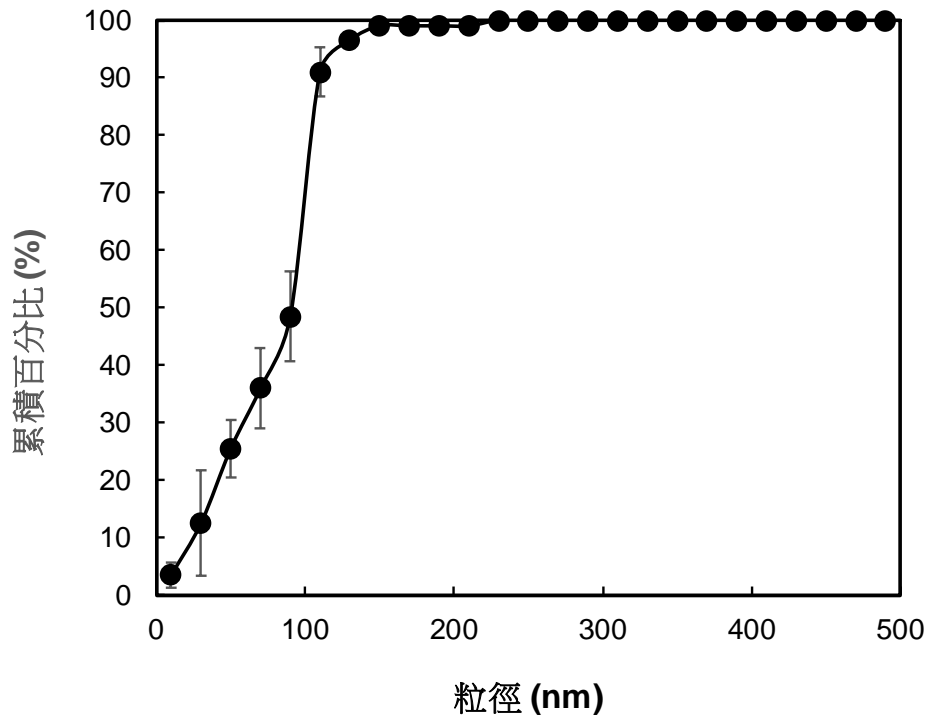


圖 4.11 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 5 atm，上方 5 cm)

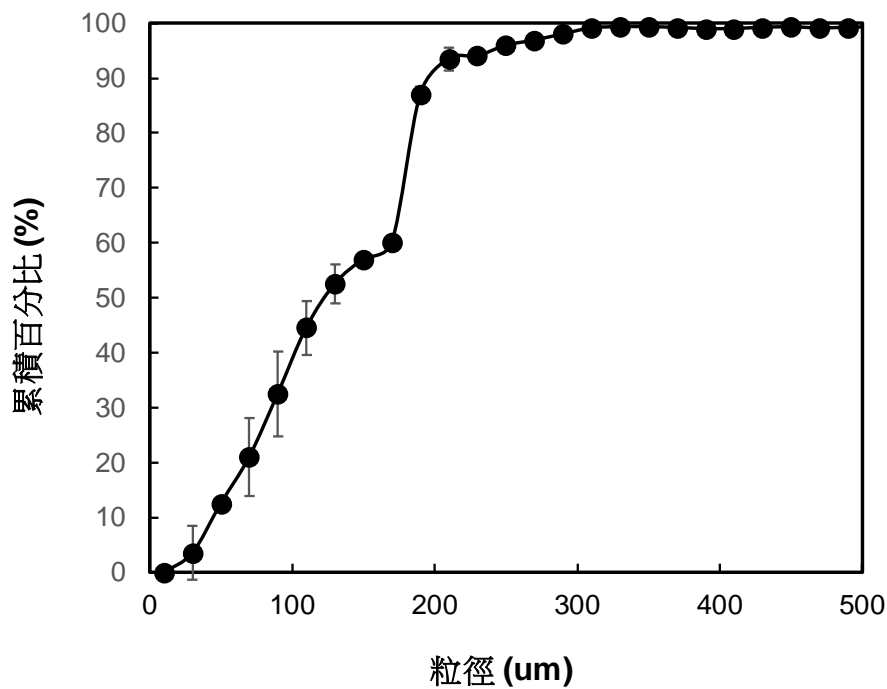


圖 4.12 超微氣泡之粒徑累積百分比 (壓力 5 atm，上方 30 cm)

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 nm) 所佔之比例仍然占一定之比例，約有 25% 以上；同時，也可以發現，當操作壓力越大時，所產生之微細氣泡直徑越小，



屬於奈米氣泡之百分比越高。大致而言，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。

表 4.3 為超微氣泡產生器生成氣泡之特性，從表中可以發現，操作壓力 3 atm 時，位於氣泡出口上方 5 公分處微細氣泡之  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  及  $D_{90}$  分別為 40 nm、119 nm、171 nm (均勻係數 3.53；分布係數 1.44)；氣泡濃度為  $1.8 \times 10^7$  #/mL。氣泡出口上方 30 公分處微細氣泡之  $D_{10}$ 、 $D_{50}$  及  $D_{90}$  分別為 45 nm、118 nm、265 nm (均勻係數 4.27；分布係數 1.89)；氣泡濃度為  $1.6 \times 10^7$  #/mL。由表中也可以看出，當操作壓力增高到 4 atm、5 atm 時，位於氣泡出口上方 5 公分處微細氣泡之  $D_{50}$  分別為 115 nm、91 nm；位於氣泡出口上方 30 公分處之結果也是類似，呈現減小之情形。同時，均勻係數及分布係數亦有逐漸減小之趨勢。整體而言，本計畫中超微氣泡產生器所操作壓力越大時，可以產生之越細小，濃度越高、大小分布越集中及越均勻之奈米級氣泡。

表 4.3 超微氣泡產生器之氣泡特性

操作壓力	位置	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$	均勻係數	分佈係數	濃度 ( $10^7$ #/mL)
3 atm	上方 5 cm	40	119	171	3.53	1.30	$1.8 \pm 0.2$
	上方 30 cm	45	180	265	4.27	1.89	$1.6 \pm 0.5$
4 atm	上方 5 cm	37	115	159	3.22	1.19	$2.3 \pm 0.7$
	上方 30 cm	53	155	251	3.79	1.81	$1.8 \pm 0.7$
5 atm	上方 5 cm	31	91	110	3.16	0.61	$2.5 \pm 0.2$
	上方 30 cm	40	124	191	4.25	1.68	$1.6 \pm 0.3$



#### 4.2.2 超微氣泡之衰退特性

圖 4.13 為水中超微氣泡靜置 1 小時後之特性分析 (壓力 4 atm, 上方 30 cm)。從圖中可知, 將含微細氣泡之水樣取出靜置 1 小時後, 超微氣泡中有部分較小之氣泡逐漸破裂或團聚成較大氣泡, 因此造成  $D_{10}$  變大, 而  $D_{50}$  及  $D_{90}$  因此變小 ( $D_{10}$ 、 $D_{50}$  及  $D_{90}$  分別為 92 nm、139 nm、226 nm; 微細氣泡濃度為  $1.7 \times 10^7$  #/mL)。與靜置前之數據 (表 4.3) 比較後可知 ( $D_{10}$ 、 $D_{50}$  及  $D_{90}$  分別為 53 nm、155 nm、251 nm; 微細氣泡濃度為  $1.8 \times 10^7$  #/mL), 水中超微氣泡在靜置 1 小時後, 除較小微細氣泡除有稍微變大之情形外; 同時, 微細氣泡濃度也有些微減少之情形, 但大致來說, 並無太大之變化。由此可知, 超微氣泡可穩定在水中之停留時間將長達 1 小時以上。

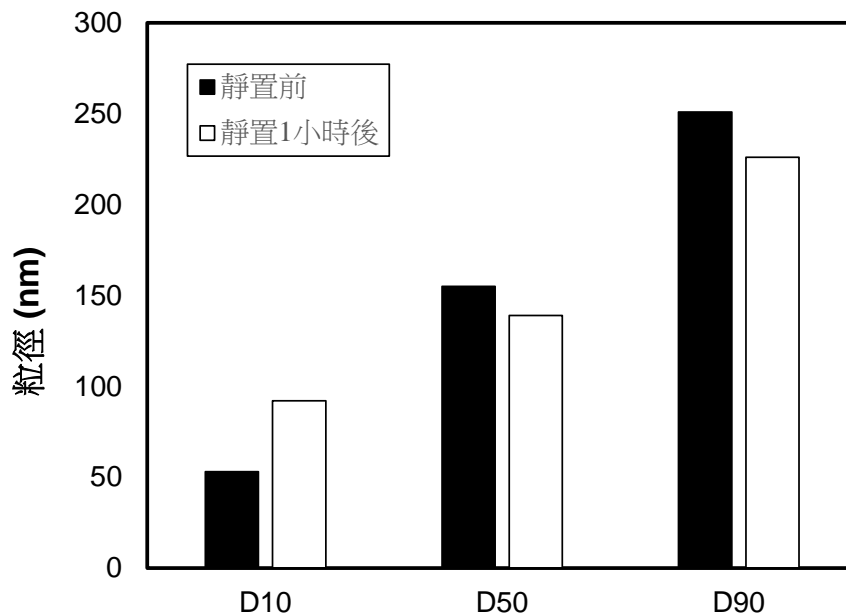


圖 4.13 水中超微氣泡靜置 1 小時後之特性分析 (壓力 4 atm, 上方 30 cm)

### 4.3 土壤超微氣泡清洗技術之前導試驗

#### 4.3.1 操作壓力之影響

圖 4.14 為操作壓力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, 在無超微氣泡下之試驗中, 經 60 分鐘後, 土壤中柴油之去除率僅有 18%; 在操作壓力為 3 atm 之試驗中, 在經 60 分鐘後, 土壤中柴油之



去除率也只有 42%。當操作壓力為 4 atm 時，在第 5 分鐘時，土壤中柴油之去除效率約為 66%；在 40 分鐘後，土壤中柴油去除效率增加為 73%；而在反應終止時（第 60 分鐘），土壤中柴油去除效率則維持在 78% 左右。在操作壓力為 5 atm 之試驗中，清洗時間 5 分鐘後，土壤中柴油之去除率為 53%；而在 20 分鐘後，土壤中柴油去除率微幅上升至 61%；40 分鐘後，土壤中柴油去除率些微增加為 73%；清洗 60 分鐘後，土壤中柴油去除率則約為 75%。由此可知，當超微氣泡土壤清洗程序中，操作壓力越高時，所生成的超微氣泡粒徑越小，氣泡數量更多，土壤顆粒與超微氣泡接觸之機率更高，因此土壤中柴油去除效率會呈現較佳之趨勢。然而，因為在操作壓力為 4 atm 及 5 atm 時，土壤中柴油去除效率差異不大，所以，在超微氣泡土壤清洗程序中，超微氣泡產生器之操作壓力設定在 4 atm 即可。

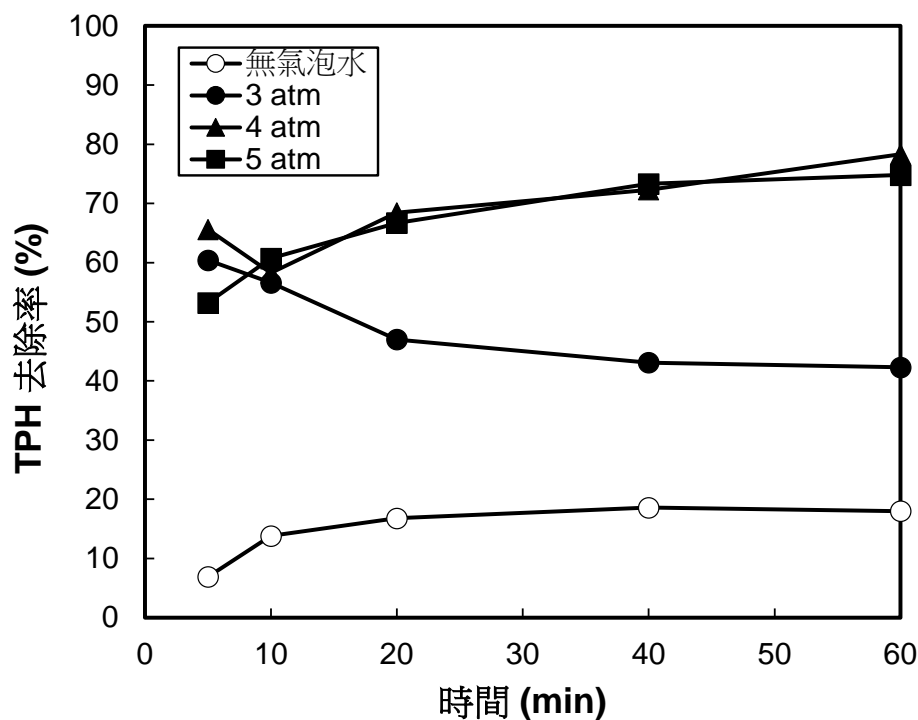


圖 4.14 操作壓力對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響

#### 4.3.2 清洗水進流量之影響

圖 4.15 為含超為氣泡清洗水進流量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，在清洗水進流量為 0.5 L/min 之試驗中，在清洗



## 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

時間 5 分鐘後，土壤中柴油去除率約有 74%；在 40 分鐘時，土壤中柴油之去除率略增加為 78%；隨後與 60 分鐘後，土壤中柴油之去除率則些微下降至 75%。在清洗水進流量為 1 L/min 之試驗中，經 5 分鐘之清洗時間後，土壤中柴油之去除率達 72%；在清洗時間 40 分鐘後，土壤中柴油去除率提高至 79%；一直到反應終止時 (60 分鐘)，土壤中柴油去除率約達 81% 左右。以上結果可以清楚發現，當清洗水進流量較高時，超微氣泡土壤清洗程序中，土壤會有較高的柴油去除率。其主要是因為在清洗水進流量較高時，系統中具有較多之超微氣泡，此將有利於土壤中柴油之去除。因此，可將超微氣泡土壤清洗程序中，清洗水進流量設定為 1 L/min。

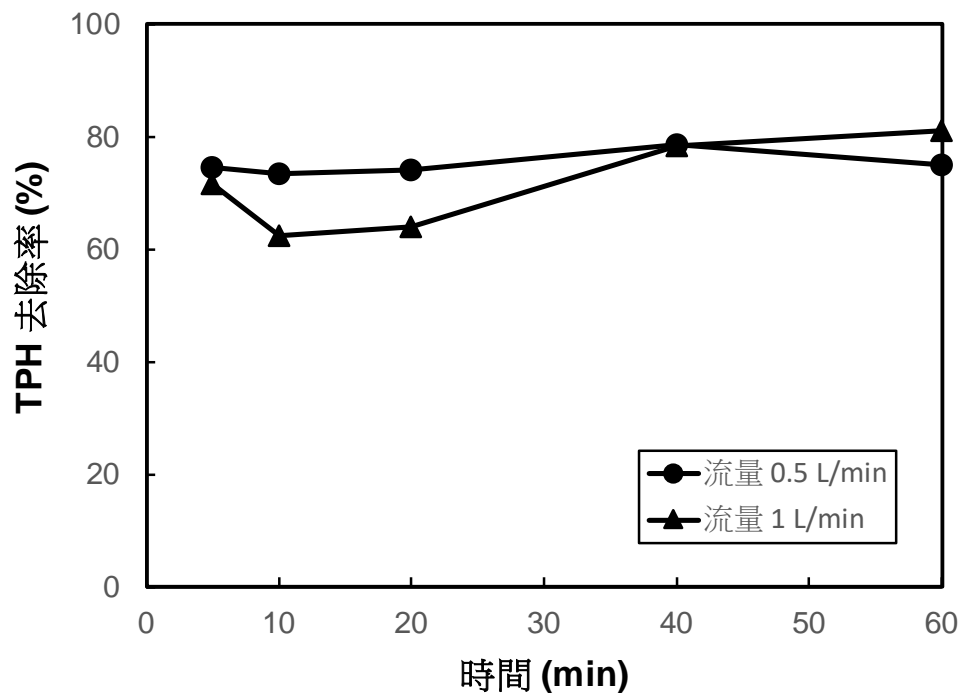


圖 4.15 清洗水進流量對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響

### 4.3.3 氣泡帶電性之影響

圖 4.16 為氣泡帶電性對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響，由圖可知，在無添加鋁鹽之試驗中 (界達電位 -23 mV)，反應時間 5 分鐘後，土壤中柴油之去除率為 72%；40 分鐘後，土壤中柴油去除率微幅增加 74%；反應 60 分鐘後，土壤中柴油之去除率則上升至 81%。從圖中也可發現，在



添加 20 mM 鋁鹽之試驗中(界達電位 +22 mV)，經超微氣泡水清洗 40 分鐘後，土壤中柴油去除率已達 76%；經 60 分鐘後，土壤中柴油去除率上升至 86%。由於，當帶正電荷的鋁鹽 (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，造成水中帶正電之超微氣泡與土壤顆粒之接觸機率增加，所以可以提升超微氣泡土壤清洗程序中土壤柴油之去除率 (Kim *et al.*, 2012)。

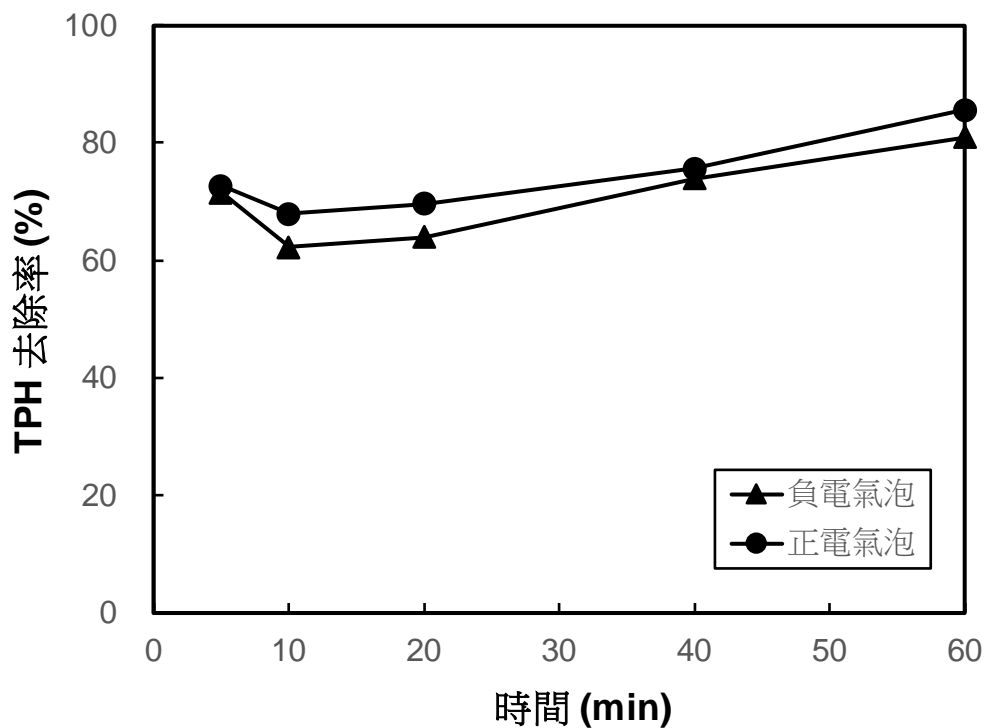


圖 4.16 氣泡帶電性對超微氣泡土壤清洗試驗中柴油去除率之影響

## 4.4 超微氣泡清洗技術模型廠試驗

### 4.4.1 土壤處理量之影響

圖 4.17 為土壤處理量對超微氣泡清洗技術模型廠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 30 g/L 之試驗中，在第 10 分鐘時，土壤中柴油之去除效率約為



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

72%；在 40 分鐘後，土壤中柴油去除效率增加為 78%；而在反應終止時（第 60 分鐘），土壤中柴油去除效率則上升到 86% 左右。在土壤處理量 165 g/L 之試驗中，清洗時間 10 分鐘後，土壤中柴油之去除率為 64%；而在 20 分鐘後，土壤中柴油去除率微幅上升至 68%；40 分鐘後，土壤中柴油去除率則增加為 76%；清洗 60 分鐘後，土壤中柴油去除率則約為 79%。而當土壤處理量為 300 g/L 時，土壤中柴油去除率在清洗時間 10 分鐘後，約為 63%；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 78%；而到反應終止時，土壤中柴油去除率達到 82%。以上可知，本計畫中模型廠系統之設計為三個超微氣泡清洗槽所串聯而成，主要用以提昇土壤顆粒與超微氣泡之接觸時間與機率，因此在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中，於反應時間 30-60 分鐘時，土壤中 TPH 去除率有逐漸上升之趨勢。而在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中，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將會有些微降低之趨勢；此現象在清洗程序之初期較為明顯，然而在清洗程序終止時，土壤柴油去除率之差距則有逐漸縮小之情形。

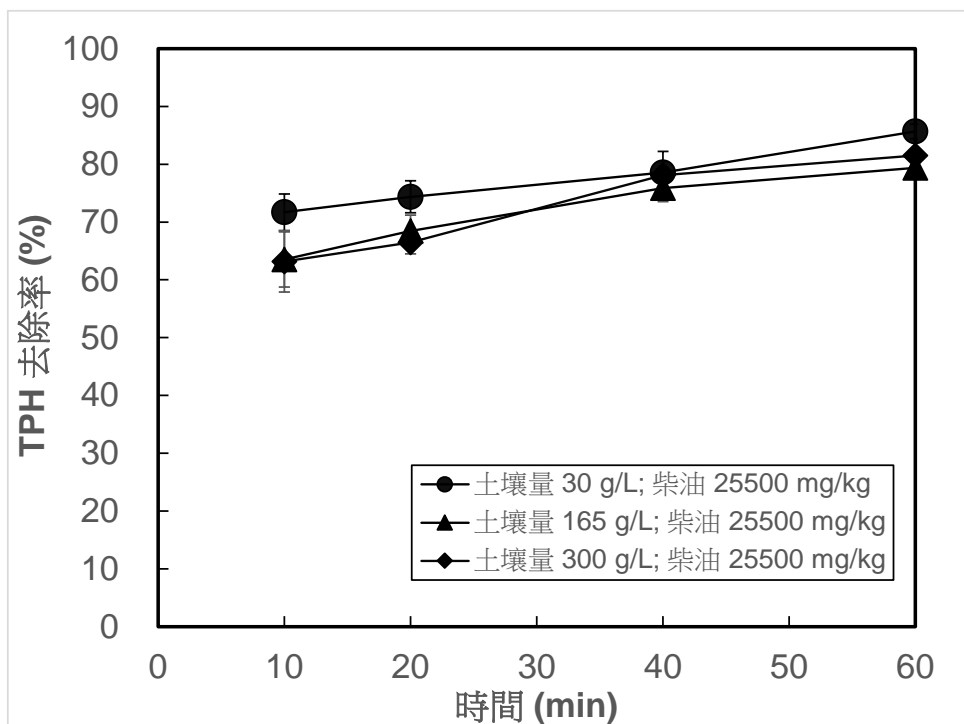


圖 4.17 土壤處理量對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(1)



類似地，由圖 4.18 可以看出，當柴油濃度固定為 8,200 mg/kg 時，可以看出土壤處理量為 70 g/L 及 260 g/L 之試驗中，在第 10 分鐘時，土壤中柴油去除率分別為 65% 及 44%；在經過 60 分鐘之後，土壤中柴油最終之去除率分別為 71% 及 59%。另外，當柴油濃度固定為 42,800 mg/kg，於清洗時間 10 分鐘後，土壤處理量分別為 70 g/L 及 260 g/L 時，土壤中柴油去除率約為 55% 及 43%。最後在 60 分鐘時，土壤中柴油最終去除率則分別為 80% 及 71%。

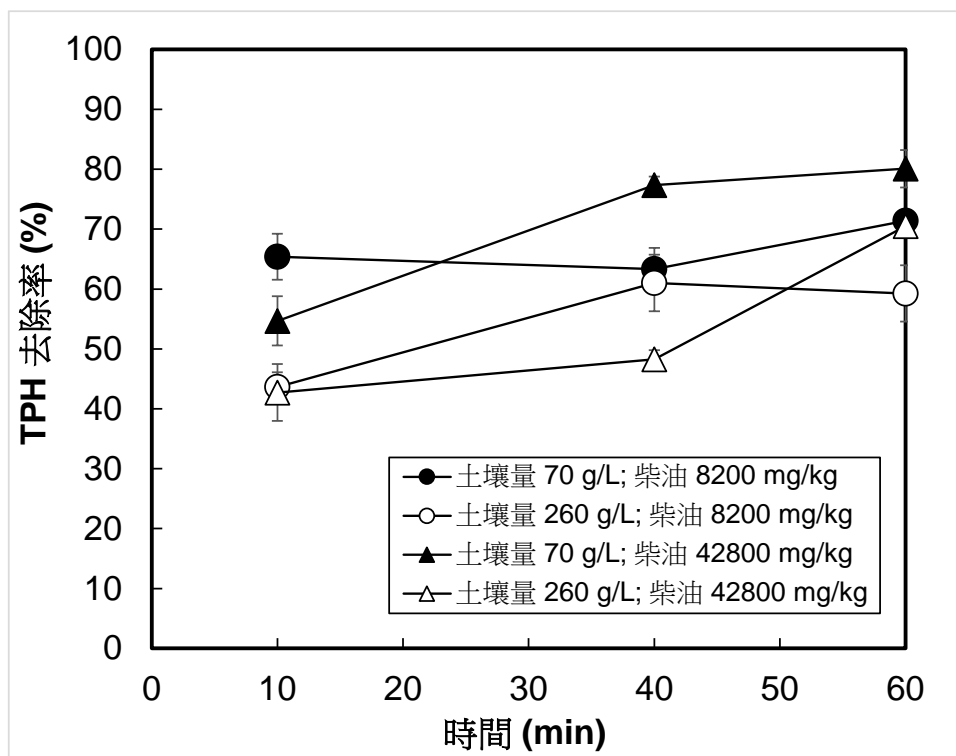


圖 4.18 土壤處理量對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(2)

#### 4.4.2 柴油濃度之影響

圖 4.19 為柴油濃度對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響。從圖中可知，在土壤處理量固定時（土壤處理量為 110 g/L），當柴油濃度為 1000 mg/kg 之試驗中，在清洗時間 10 分鐘後，土壤中柴油只有 17%；而在反應 20 分鐘後，土壤中柴油之去除率約達 29% 左右；隨後在 60 分鐘後，土壤中柴油之去除率則明顯增加至 47%。而在柴油濃度為 25,500 mg/kg



之試驗中，土壤中柴油去除率則大幅度地增加，在清洗 10 分鐘之後，土壤中柴油之去除率已經達 64%；在 40 分鐘後，土壤中柴油去除率將提高至 76%；而在反應終止時，土壤中柴油去除率可達到 79% 左右。另外，在柴油濃度為 50,000 mg/kg 之試驗中，經 10 分鐘之清洗時間後，土壤中柴油去除率約為 69%；經 40 分鐘反應時間後，土壤中柴油去除率明顯增加至 86%；在清洗 60 分鐘之後，土壤中柴油去除率些微增加為 87% 左右。由以上結果可以清楚看出，當柴油濃度越高時，超微氣泡清洗技術模型廠試驗中，土壤中柴油去除率會呈現越高之趨勢。同時，由圖 4.20 也可得知，在土壤處理量固定為 76 g/L 時，也會有相同之結果，柴油濃度為 8,200 mg/kg 與 42,800 mg/kg 之試驗中，在清洗時間 60 分鐘後，土壤中柴油最終去除率分別為 71% 及 80%。在土壤處理量固定為 260 g/L 時，在柴油濃度為 8,200 mg/kg 與 42,800 mg/kg 之試驗中，經 60 分鐘之清洗時間後，土壤中柴油去除率最後分別可以達到 59% 及 71%。由此可知，當土壤中柴油濃度較高時，在土壤顆粒表面或空隙間形成油膜或油污團之比例也較高，在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中，當水中的超微氣泡爆裂所產生的能量震波及氫氧自由基將更有利於土壤中油類污染物之去除，進而使其去除率顯著增加。

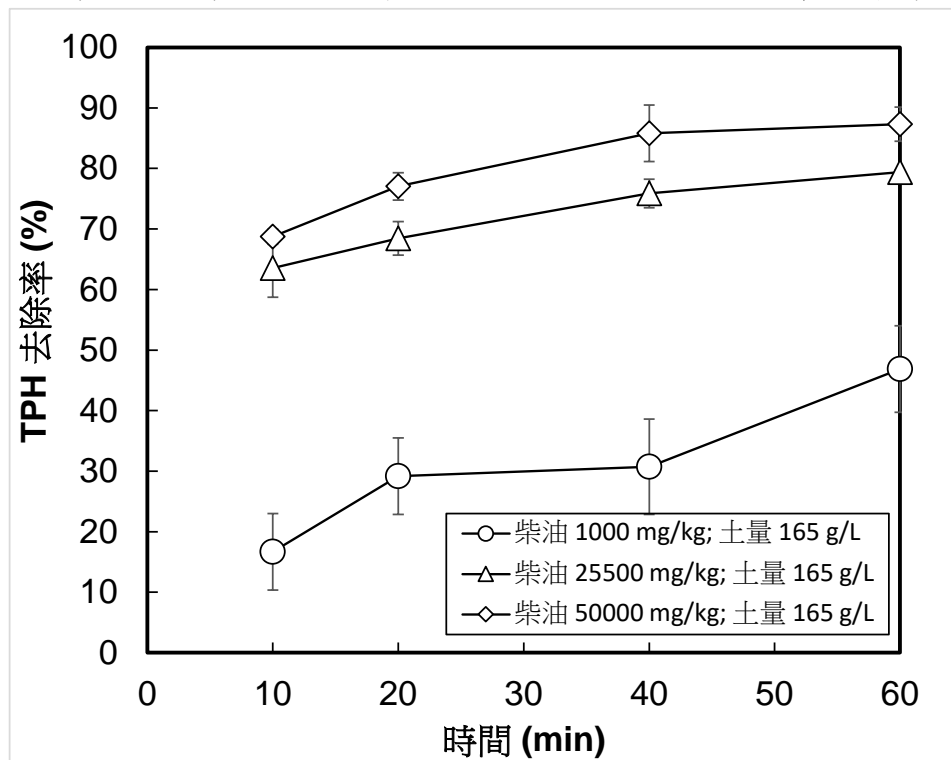


圖 4.19 柴油濃度對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(1)

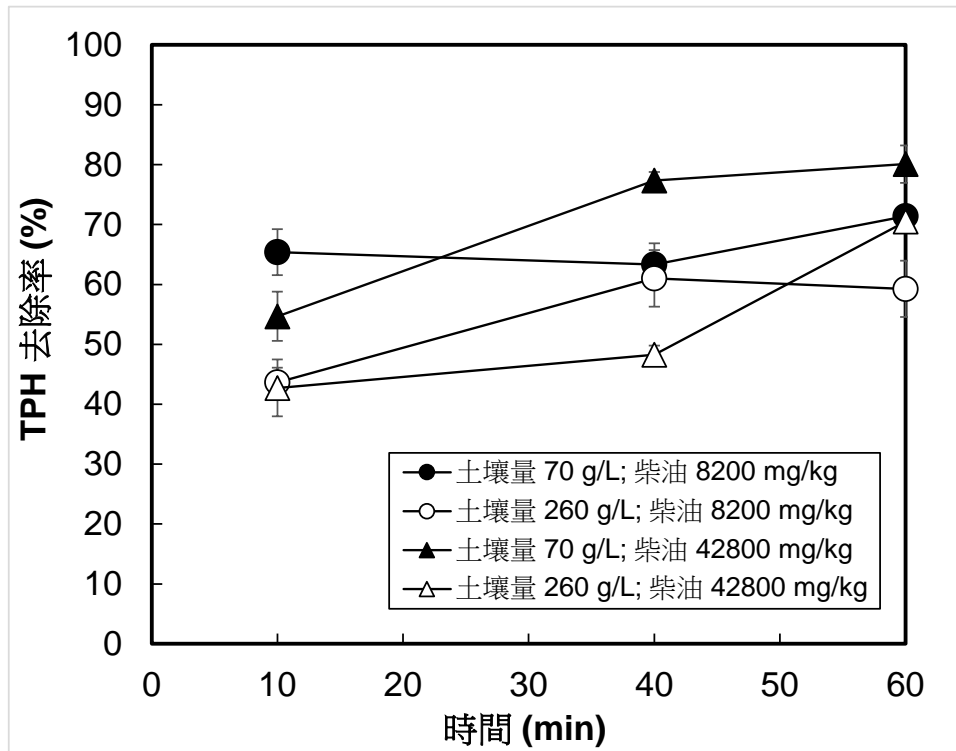


圖 4.20 柴油濃度對超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響(2)

#### 4.4.3 柴油去除率之最佳化

在經過 4.3.1 至 4.3.3 的土壤超微氣泡清洗技術之前導試驗中操作壓力、清洗水進流量及氣泡帶電性等影響因子評估後，可以確定本研究之土壤超微氣泡清洗技術中操作壓力設定為 4 atm；清洗水進流量設定為 1 L/min；不加任何藥劑以原始之氣泡帶電性。因此，在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中選定土壤處理量與柴油濃度為主要之顯著影響因子，後續便以實驗設計之中央合成設計法 (CCD) 搭配反應曲面法 (RSM)，來評估以上二項參數，對土壤超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除率之影響並進行最佳化評估。表 4.4 為中央合成設計各組實驗中清洗時間 60 分鐘之土壤柴油去除率，將表 4.4 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 4.5 與表 4.6)，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 0.825，而修正後之  $R^2$  (Adj R-Squared) 值則為 0.650，一般而言，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 4.4 中央合成設計之試驗結果 (清洗時間 60分鐘)

試程	Natural value		柴油去除率 (%)
	土壤處理量 (g/L)	柴油濃度 (mg/kg)	
1	30	25,500	85.7
2	300	25,500	81.5
3	165	1,000	46.9
4	165	50,000	87.3
5	165	25,500	79.5
6	165	25,500	79.0
7	165	25,500	79.7
8	70	8,200	71.4
9	260	8,200	59.3
10	70	42,800	80.1
11	260	42,800	70.5

註：中心點三重覆 (試程 5-7) 之平均去除率為 79.4%，標準差為 0.33%。

經迴歸分析後所得預測超微氣泡清洗技術模型廠試驗中柴油去除效率 ( $Y_{\text{Diesel}}$ ) 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。

$$Y_{\text{Diesel}} = 59.3332 - 0.0772 X_1 + 0.0018 X_2 + 0.0001 X_1^2 \quad (4-1)$$

$Y_{\text{Diesel}}$ ：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)



表 4.5 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	1204.96	1204.955	240.991	4.72	0.057
Linear	2	837.02	601.209	300.604	5.89	0.0048
Square	2	366.38	366.378	183.189	3.59	0.108
Interaction	1	1.56	1.563	1.563	0.03	0.868
Residual Error	5	255.21	255.206	51.041		
Lack-of-fit	3	254.95	254.946	84.982	653.71	0.002
Pure Error	2	0.26	0.260	0.130		
Total	10	1460.16				

表 4.6 土壤中柴油去除率之迴歸係數

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	59.3332	14.2766	4.156	0.009
土壤量 (g/L)	-0.0772	0.1252	-0.616	0.565
柴油濃度 (mg/kg)	0.0018	0.0006	2.731	0.041
土壤量*土壤量	0.0001	0.0003	0.286	0.786
柴油濃度*柴油濃度	0.0000	0.0000	-2.459	0.057
土壤量*柴油濃度	0.0000	0.0000	0.175	0.868
S = 7.144	R-Sq = 82.5%		R-Sq (adj) = 65.0%	

圖 4.21 與 圖 4.22 為土壤超微氣泡清洗技術模型廠試驗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 30~100 g/L 且柴油濃度設定在 24,000~48,000 mg/kg 之間時，土壤中柴油去除率即約可達到 85% 以上。另外，而當土壤處理量設定在 30~290 g/L 且柴油濃度設定



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

在 17,000~50,000 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 100 g/L、柴油濃度 36,260 mg/kg 時，土壤中柴油之最高去除效率達到 85%。

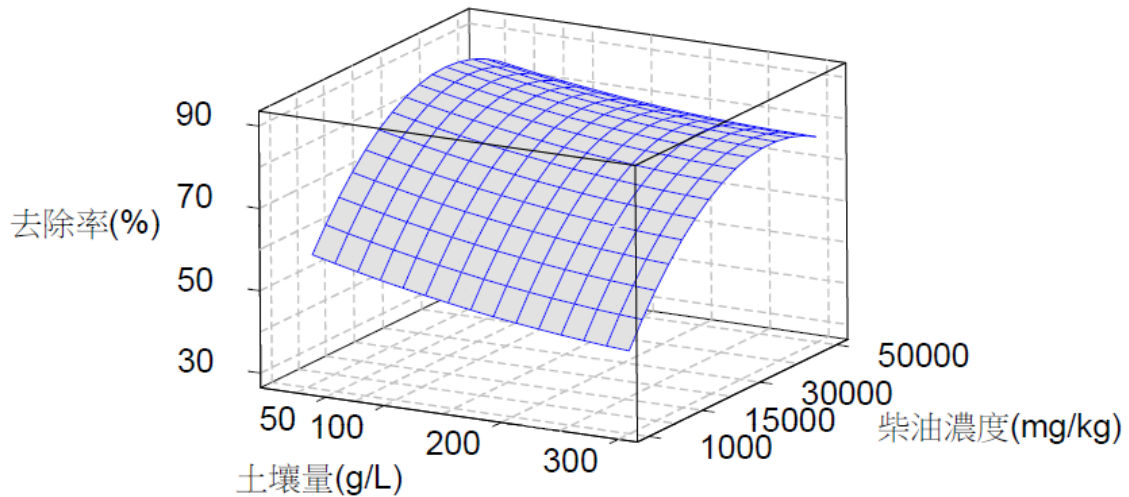


圖 4.21 超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之反應曲面圖

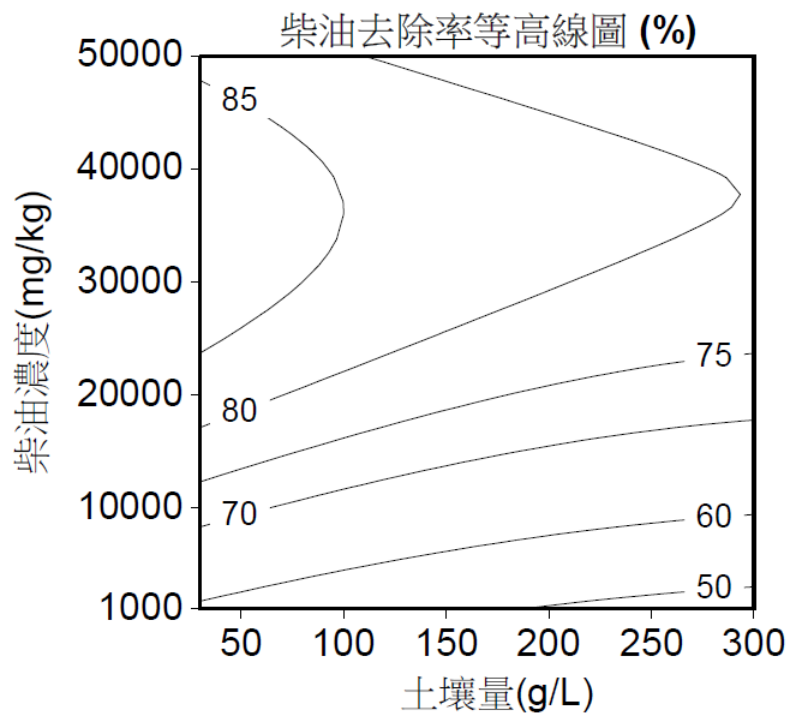


圖 4.22 超微氣泡土壤清洗程序中柴油去除效率之等高線圖



## 4.5 可行性評估

本計畫中為評估超微氣泡清洗技術運用於其他油類污染土壤整治處理之可行性，本年度計畫中以汽機車引擎潤滑油(機油)配製潤滑油污染土壤(濃度為 25,500 mg/kg)，並經 6 個月以上之老化期後，於超微氣泡清洗技術模型廠試驗中進行測試評估。在此評估試驗中土壤處理量固定為 165 g/L；潤滑油濃度則固定為 25,500 mg/kg。隨後，則將其試驗結果與中央合成設計之中心點(土壤處理量為 165 g/L；柴油濃度則固定為 25,500 mg/kg)，進行比較分析。圖 4.23 為超微氣泡清洗技術模型廠試驗中潤滑油去除率與柴油去除率之比較，由圖中可知，在潤滑油污染土壤之試驗中，反應時間 10 分鐘後，土壤中潤滑油之去除率只有 20%；20 分鐘後，土壤中潤滑油去除率明顯增加到 35%；40 分鐘後，土壤中潤滑油之去除率則達 42%；反應 60 分鐘後，土壤中潤滑油之去除率則上升至 54%。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也可以將土壤中之潤滑油加以去除。從圖中也可發現，在柴油污染土壤之試驗中，經超微氣泡水清洗 40 分鐘後，土壤中柴油去除率已達 76%；經 60 分鐘後，土壤中柴油去除率微幅上升至 78%。由於，潤滑油之分子量、黏滯性及穩定性皆明顯高於一般柴油，因此在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中，土壤中潤滑油去除率明顯低於柴油去除率，未來若要將超微氣泡土壤清洗程序中運用於潤滑油污染土壤之整治處理時，則可能要配合相關化學藥劑之添加才能獲得令人滿意之去除率。

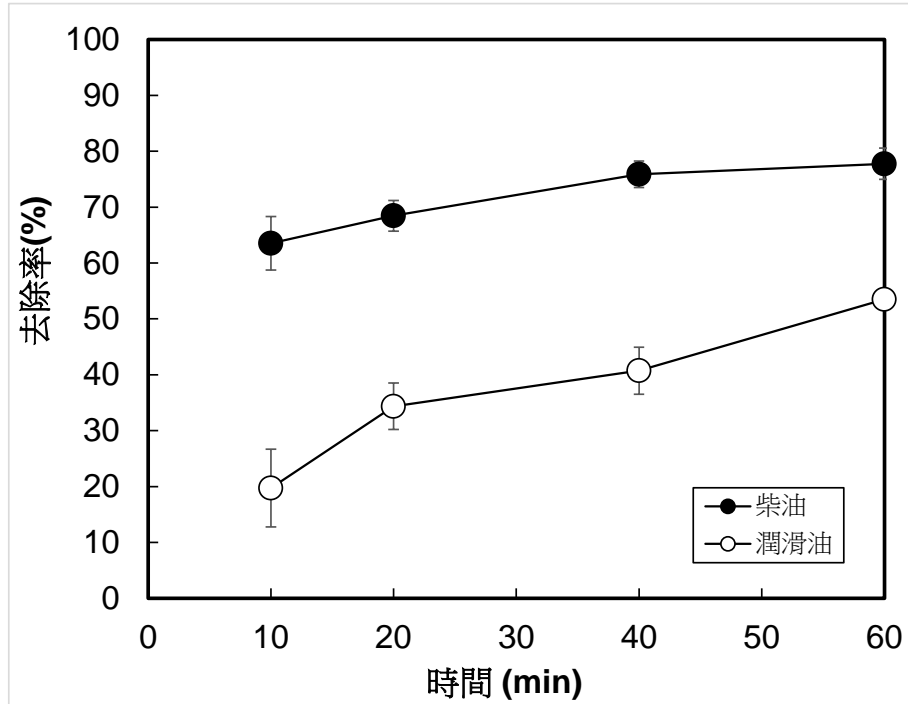


圖 4.23 超微氣泡土壤清洗技術模廠試驗中潤滑油及柴油去除率之比較

由於本計畫中土壤超微氣泡清洗技術之模廠系統仍屬於實驗室之測試階段，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模廠系統之實際應用或商業運轉時參考之用。茲就以本計畫中處理效率過 80% 以上之操作參數（土壤處理量 290 g/L、柴油濃度 36,260 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  

$$= (0.55 \text{ KW} \times 1 \text{ h} \times 3 \text{ L/min}/10 \text{ L/min} + 0.07 \text{ KW} \times 1 \text{ h} \times 3) \times \text{NT\$ } 2.6/\text{KW-h} = \text{NT\$ } 0.975$$
- (3) 水費 = 26 L (反應槽體積) x 0.001 m<sup>3</sup>/L x NT\$ 11 (水費單價) = NT\$ 0.286
- (4) 土壤處理量 = 26 L (反應槽體積) x 0.295 kg/L (土壤處理量) = 7.67 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 0.164 元 (每公噸乾重新台幣 164 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. 經奈米粒子追蹤分析儀分析確認後，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 (<100 nm)；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。同時，超微氣泡產生器可以有效生成高濃度 (濃度  $1.6 \times 10^7$  #/mL 以上) 及直徑大小分布較為集中 (分佈係數 0.61-1.89) 之奈米級氣泡 (平均直徑 91-180 nm)。
2. 超微氣泡產生器之操作壓力越高時，可以有效生成比例越高、濃度越高、粒徑更小且大小分布更為集中之超微氣泡。通常超微氣泡在水中具有更長之停留時間，預計將可以超過 1 小時以上，而且其仍有 90% 以上之超微氣泡其直徑小於 220 nm 且氣泡濃度高於  $1.7 \times 10^7$  #/mL。
3. 在超微氣泡土壤清洗程序中，當操作壓力越高時，土壤中柴油之去除效率會隨之增加；而當清洗水進流量增加時，土壤中柴油之去除效率則呈現增加之趨勢。然而，當操作壓力為 4 atm 及 5 atm 時，土壤中柴油去除效率差異不大，因此，在超微氣泡土壤清洗程序中，超微氣泡產生器之操作壓力設定在 4 atm 即可。
4. 在超微氣泡土壤清洗程序中，當清洗水進流量較高時，系統中具有較多之超微氣泡，此將有利於土壤中柴油之去除。所以，可將超微氣泡土壤清洗程序中，清洗水進流量設定為 1 L/min。另外，雖然超微氣泡帶正電荷時，可使得水中帶正電超微氣泡與土壤顆粒之接觸機率增加，將可以提高土壤中柴油之去除率，但由於其增加之幅度尚屬不高，因此本計



畫之在超微氣泡土壤清洗程序中，選擇不加任何化學藥劑，以原始超微氣泡之帶電特性來進行土壤中柴油之去除反應。

5. 在超微氣泡土壤清洗技術模廠試驗中，當土壤處理量越高時，土壤中柴油之去除效率會隨之些微降低；而當柴油濃度增加時，土壤中柴油之去除效率則具有增加之情形。超微氣泡土壤清洗技術模廠試驗之最佳操作參數為土壤處理量 100 g/L、柴油濃度 36,260 mg/kg 時，土壤中柴油之最高去除效率達到 85% 以上。
6. 若將超微氣泡土壤清洗程序中運用於潤滑油污染土壤之整治處理時，由於潤滑油具有較高之分子量、黏滯性及穩定性，因此在超微氣泡清洗技術模型廠試驗中，土壤中潤滑油去除率明顯低於柴油之去除率。

## 5.2 建議

1. 本計畫對於「超微氣泡土壤清洗技術模廠試驗」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，同時可進一步研究探討此反應系統擴大實行之可行性，建議可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，例如搭配相關化學藥劑之添加等，進而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模廠系統處理效率與土壤



## 油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

質地、污染年代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.
- Fan, M. M. and Tao, D. (2008) A study on picobubble enhanced coarse phosphate froth flotation. *Sep. Sci. Technol.* 43, 1-10.
- 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.
- Khan, P., Zhu, W., Huang, F., Gao, W. and Khan, N. A. (2020) Micro-nanobubble technology and water-related application. *Water Supply* 20, 2021-2035.
- Khuri, A. J. and J. A. Cornell (2019) *Response Surface Design and Analysis*. 2nd New Edition, Taylor & Francis, London, United Kingdom.



- Kim, T., Kim, Y. and Han, M. (2012) Development of novel oil washing process using bubble potential energy. *Mar. Pollut. Bullet.* 64, 2325-2332.
- Kimura, T. and Ando, T. (2002) Physical control of chemical reaction by ultrasonic waves. *Ultrason. Technol.* 14, 7-8.
- 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, 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.
- 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.
- 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.
- Oliveira, H. A., Azevedo, A. C., Etchepare, R. and Rubio, J. (2017) Separation of emulsified crude oil in saline water by flotation with micro- and nanobubbles generated by a multiphase pump. *Water Sci. Technol.* 76, 2710-2718.
- 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.
- Plesset, M. S. and Sadhal, S. S. (1982) On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions. *App. Sci. Res.* 38, 133-141.
- 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.
- Tao, D. and Sobhy, A. (2019) Nanobubble effects on hydrodynamic interactions between particles and bubbles. *Powder Technol.* 346, 385-395.
- 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, 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.
- 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.
- 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.
- Zatakis, H. (1954) Sound field of a moving cylinder and a moving sphere. *J. Acoust. Soc. Am.* 26, 169-173.
- Zhang, X. H., Maeda, N. and Craig, V. S. J. (2006) Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions. *Langmuir* 22, 5025-5035.
- 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



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

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	111 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input 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：陳勝一教授 NO：SB4	
計畫名稱	油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 主持人對微奈米氣泡處理油污有豐富經驗且擁有專利。 2. 本計畫就這類技術進一步發展與效能提昇有助於土污整治技術發展。		非常感謝委員肯定。	
委員二 1. 本計畫結合本土開發的設備，用於油污染土壤離地處理，具有市場應用潛力。 2. 主持人過去以在此研究主題累積相當的經驗，研究成果兼具出版期刊及實務應用潛力。 3. 建議計畫可在進一步評估技轉或商業應用的可行性。		1. 非常感謝委員肯定。 2. 本計畫後續將於成果報告中評估說明與現有傳統技術之成本與效能比較，以及未來技轉或商業運用之可行性。	
委員三 1. 本計畫研發本土油品污染土壤超微氣泡清洗技術，並採用自行研發之設備，以建立及優化超微氣泡清洗技術之模場處理系統，期後續能完善實驗參數及系統規劃，有助於促進我國地下水污染物處理技術之發展。 2. 有關本計畫發展創新超微氣泡處理技術之成本效益分析，計畫書內載明本技術可有效解決傳統技術之成本過高、處理效率不佳及操作困難等疑慮，建議後續可將超微氣泡處理技術與傳統技術之評比納入成本效益評估，以利相關單位瞭解其具體優勢。		1. 非常感謝委員肯定。 2. 本計畫後續將於成果報告中評估說明與現有傳統技術之成本與效能比較，以瞭解本技術之具體優勢。	
委員四 1. 研究主題符合土壤及地下水污染整治基金補助精神、探討課題實際、整體研究架構明確方法可行、技術未來應用及推廣性應加強。		非常感謝委員肯定。本計畫後續將於成果報告中評估說明與現有傳統技術之成本與效能比較，以及未來技轉或商業運用之可行性。	
委員五 1. 研究過程對於反應衍生產物進行分析的規劃，不僅針對 TPH，確認自由基的貢獻。		感謝委員建議。本計畫中除進行總石油碳氫化合物 (TPH <sub>d</sub> ) 等項目之檢測分析，藉以評估超微氣泡清洗技術中柴油之去除效率之外；同時將分析總有機碳與柴油分解之衍生產物，以瞭解超微氣泡爆裂所生成氫氧自由基之貢獻。相關說明已修改於本計畫申請計畫書之修正稿中。	



<p>委員六</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本案擬開發土壤超微氣泡清洗技術去除油品污染的土壤污染物。</li> <li>2. 建議評估土壤條件對於超微氣泡形成的影響。特別是超微氣泡的持久性，對於有機物去除的影響。</li> <li>3. 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，此現象是否會對土壤結構的穩定性造成影響，建議加以評估。</li> <li>4. 建議評估超微氣泡的大小與含量對於污染物去除的影響。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫中除進行總石油碳氫化合物 (TPH<sub>d</sub>) 等項目之檢測分析，藉以評估超微氣泡清洗技術中柴油之去除效率之外；同時將分析總有機碳及柴油分解之衍生產物，以瞭解超微氣泡爆裂所生成氫氧自由基對土壤中有機物分解之影響。</li> <li>2. 本計畫中將針對於處理後土壤進行質地、有機碳含量分析、肥份分析 (氮、磷、鉀) 及殘留石油碳氫化合物 (TPH<sub>d</sub>) 等分析，以評估瞭解土壤進行再利用之影響。</li> <li>3. 本計畫中將藉由超微氣泡產生器之操作壓力之改變，以產生大小不同之超微氣泡，以進一步評估超微氣泡之大小與含量對於柴油去除效率之影響。</li> </ol>
<p>委員七</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 請補充說明超微氣泡清洗技術之最佳化條件建置之規劃為何？尤其是針對壓力、水量及氣泡大小等最佳化條件，應有完整之規劃與說明。</li> <li>2. 本計畫對於油品污染土壤之清洗成效，以及處理系統之質量平衡，應研提可行之建立方法。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究中主要將參考前一年度計畫利用中央合成設計/反應曲面法之實驗設計所得到之最佳化操作參數 (土壤處理量及土壤柴油濃度) 於本年度計畫中進行此最佳化操作參數之驗證試驗或修正。另外，本年度計畫中預計探討之主要影響參數有超微氣泡生成設備操作壓力、清洗水 (含超微氣泡) 進流量、攪拌及化學藥劑等參數。最後，本計畫中將進一步驗證上述操作參數影響試驗所獲得效率最高之操作條件於實場之整治工法中，以確實評估未來實場化之可行性。</li> <li>2. 本計畫中將以反應槽中之質量平衡概念計算超微氣泡清洗技術中柴油去除效率，以提高評估結果之正確性</li> </ol>
<p>委員八</p> <p>下列意見請確認，並於計畫書修正稿中修正：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. p.41 人事費用：細項人事費加上保險費與退休金總計有誤。</li> <li>2. p.43 耗材費用：論文發表相關費用不予補助(僅補助本署之成果發表會)。資料檢索費建議編列於雜項費用。</li> <li>3. p.44 其它費用：報告內文未說明研究地在台北，且野外採樣同時編列高鐵及租車，請補充說明。</li> </ol>	<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



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」

□構想書 □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	111 年度	計畫類型	□先導型 ■研究型 □模場型
計畫類別	□調查 ■整治 □其他	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效能提昇及模型廠系統建立		
審查意見		執行單位回覆	
<p>委員一</p> <p>5. 本計畫進度符合原先規劃。</p> <p>6. 建議3.2.1補充說明如何取樣(例如體積)及量測奈米氣泡的步驟。</p> <p>7. 4.3.2 及 4.3.3 中有關流量及帶電性之影響，似乎對去除率影響變化不大，建議可以確認看看。</p> <p>8. 請補充說明有關界達電位量測方式。</p> <p>9. 本計畫成果應具應用價值，建議後續能詳細討論其技術參數，供後續設計使用。</p>		<p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 有關於超微氣泡之取樣及檢測詳如補充於3.2.1節(第18頁)中說明。</p> <p>3. 在流量及帶電性之影響試驗中，雖然1 L/min 及帶正電超微氣泡水略高於0.5 L/min 及帶負電超微氣泡水之處理效率5-6%，但因為要產生帶正電超微氣泡水必須加入0.2 mM 之鋁鹽，在考慮操作成本之情況下，本研究選定清理水進流量為1 L/min；不加鋁鹽(即帶負電超微氣泡水)為後續試驗之操作參數。以上已補充說明於4.3.2 及 4.3.3 節中(第40-42頁)。</p> <p>4. 有關界達電位量測方式以補充於3.2.4節(第20頁)中說明。</p> <p>5. 本計畫將於期末報告中針對操作參數進行詳細之分析探討。</p>	
<p>委員二</p> <p>4. 本研究已有初步結果，顯示超微氣泡於清除程序中可以提升柴油之去除效率。</p> <p>5. 報告第27~29頁，在上方不同距離，其分布圖明顯有差異，其原因為何，可做補充說明。</p>		<p>1. 感謝委員肯定。</p> <p>2. 水中微細氣泡可隨著浮力及彼此間的聚結，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。有關於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，以及操作壓力之影響，已補充說明於第34頁第一段文字中。</p>	
<p>委員三</p> <p>6. 本研究之主要目的為將前一年建立"土壤超微氣泡清洗之最佳操作化參數"進行實驗室模型廠反應系統的建置，以開發串聯式微氣泡清洗程序。期中報告已獲微氣泡產出之相關影響條件以及土壤清洗先導式試驗，美中不足的是模型廠反應系統的建立較無具體的內容說明。另外，除超微氣泡的停留和衰減試驗外，可再加強不同土壤質地、粒徑和油污土壤年代(時間)的研究。</p>		<p>1. 有關土壤超微氣泡清洗模廠試驗之試驗結果及影響參數之探討分析，已進一步於本計畫期末報告中詳細說明及討論。</p> <p>2. 由於本年度計畫之執行期程、經費及樣品取得問題，有關於不同質地土壤、粒徑及油污土壤年代之影響，建議可於未來相關計畫中進行後續之試驗及研究討論。</p>	



油品污染土壤超微氣泡清洗技術之效能提昇及模型廠系統建立

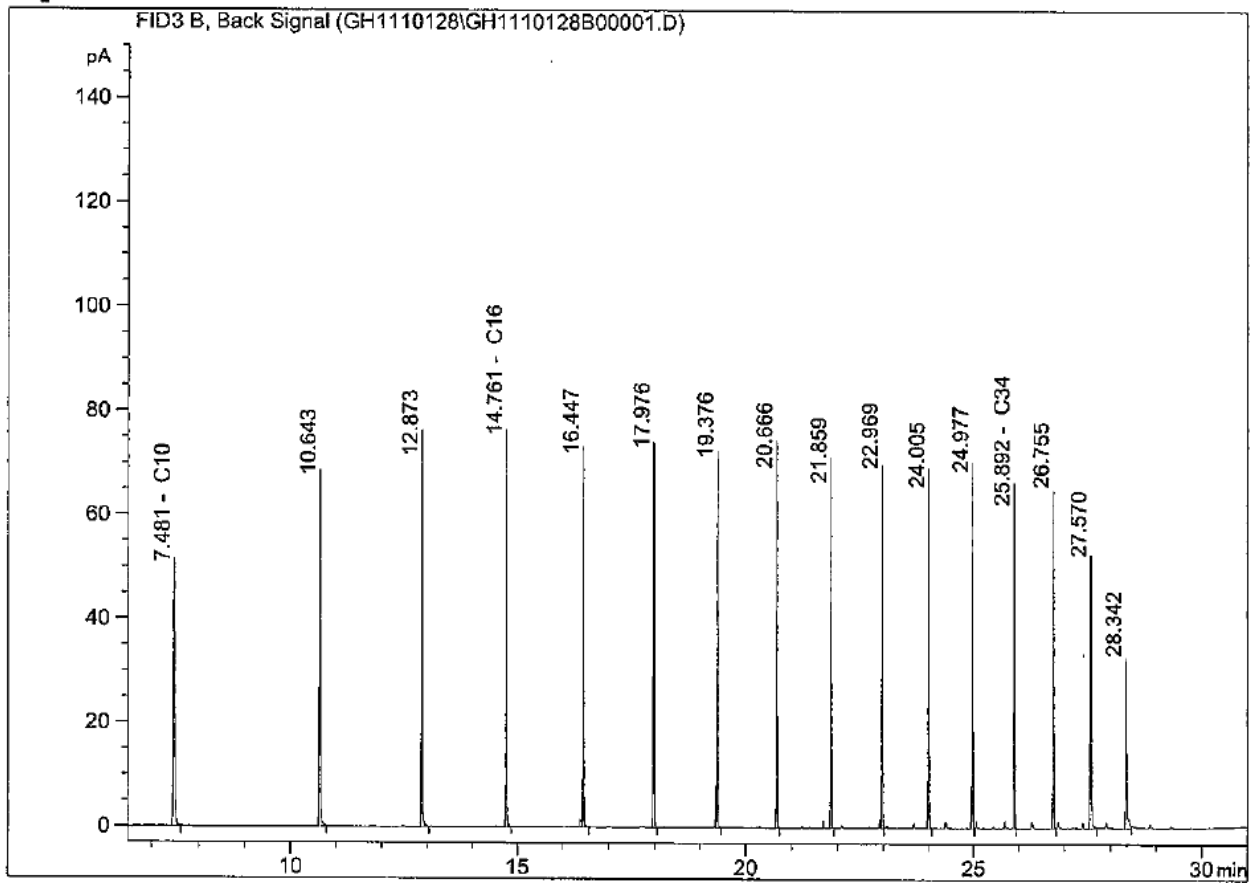
<p><b>委員四</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>4. 期中報告符合預定進度。</li> <li>5. 完成超微氣泡操作壓力影響試驗。</li> <li>6. 期末報告建議能夠探討土壤超微氣泡清洗技術處理最佳效率，以作為未來實地應用之參考。</li> <li>7. 期末報告內容建議可以將本處理技術與傳統技術比較評估成本效益。</li> <li>8. 期中報告已經完成之投稿研討會論文情形，請於自評表備注欄註明。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員肯定。</li> <li>2. 有關土壤超微氣泡清洗模廠試驗之試驗結果及影響參數與最佳化探討，已進一步於本計畫期末報告中詳細說明及討論。</li> <li>3. 研討會論文投稿情形已於自評表中補充說明。</li> </ol>
<p><b>委員五</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 請說明不同土壤組成（黏土、坩土、砂土）比例，對於本技術之清除效能是否有影響。</li> <li>2. 請依徵求書附件 12 格式補充主要研究人力、產業界資源投入表。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 於由本年度計畫之執行期程、經費及樣品取得問題，有關於不同質地土壤之影響將於未來相關計畫中進行後續之試驗及研究討論。</li> <li>2. 本年度計畫之執行過程中並無與產業界合作，因此無法填寫產業界資源投入表之相關欄位。</li> </ol>



## 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

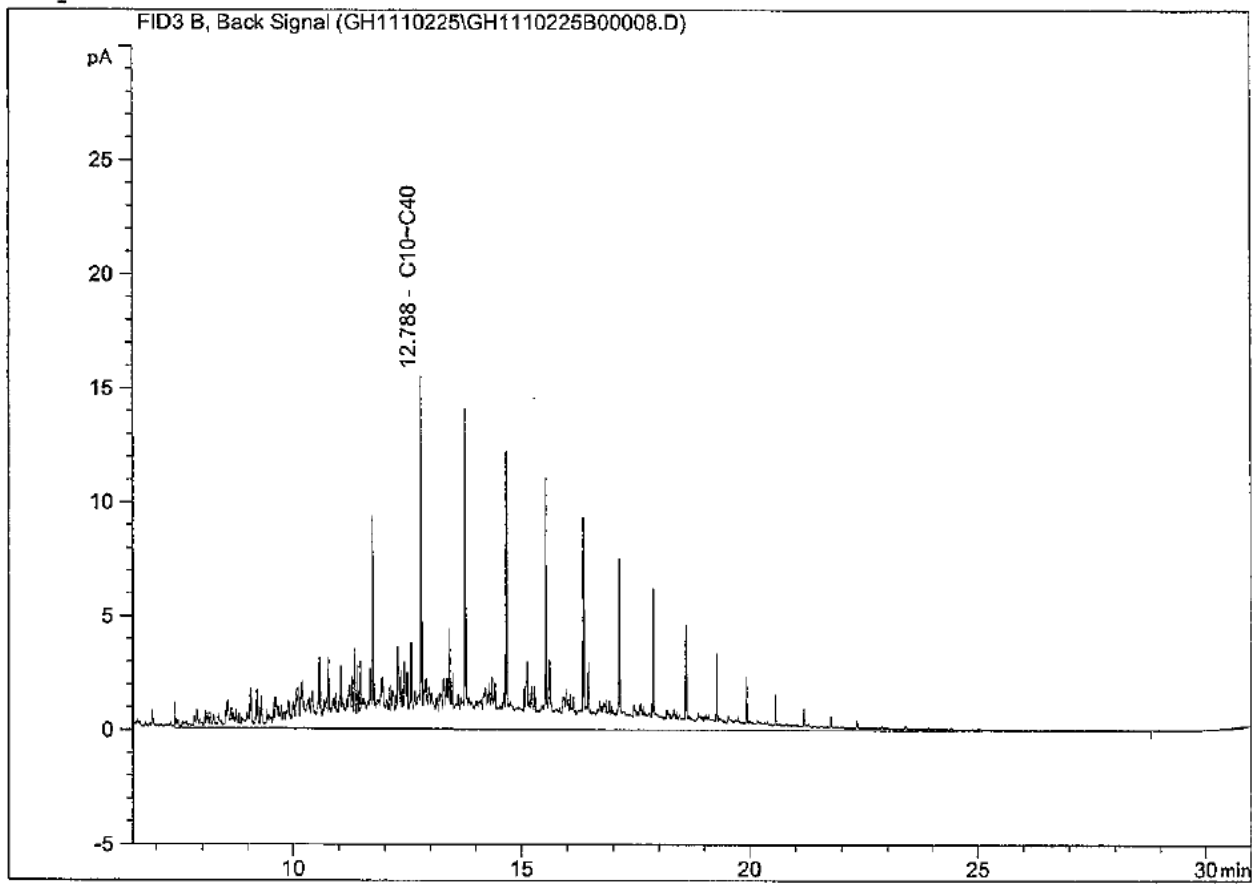


### (1) GC 圖譜-正烷類標準品



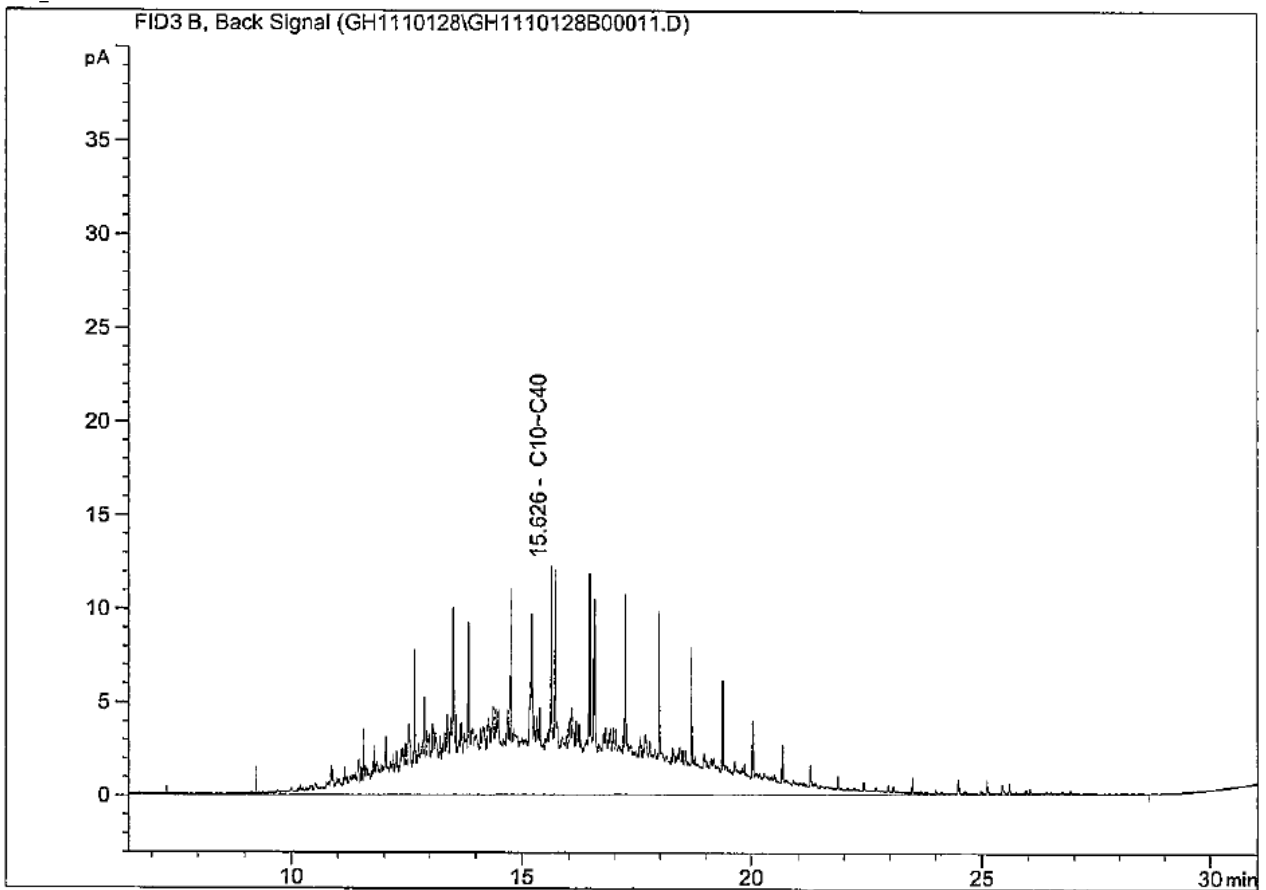


## (2) GC 圖譜-柴油 QC 標準品





### (3) GC 圖譜-土壤樣品





### (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%
#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	QC管制範圍: 70.0%~129.9% MS管制範圍:60.0%~110.7%
CCV1	20	88.383	4.42	20.9	4.7	差異百分比%:0~13.5%
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					

查核分劑	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