

行政院環境保護署

106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

新式高通量雙離子多層式油水分離模組 應用於非水相液體回收

期末報告(定稿)

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立中央大學／生醫科學與工程學系
專案主持人： 黃俊仁 教授
專案執行期間： 106 年 01 月 09 日起至
106 年 11 月 30 日止

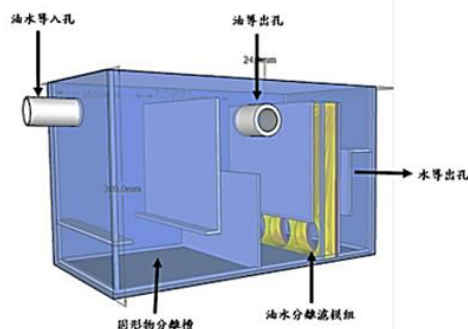
中 華 民 國 106 年 12 月 印製

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	106年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：黃俊仁 NO：5	
計畫名稱	新式高通量雙離子多層式油水分離模組應用於非水相液體之回收		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動有所貢獻。 (1) 就地下水污染而言，本系統是 P&T? (或是其他的工法的配合)建議說明。 (2) 適合處理的範圍(需有純相才適合?)。 (3) 本系統處理後的水中 TPH 殘餘濃度? (4) 適合處理的對象(含原油?)。 2. 本專案預估之成果績效評估方式為何? (實體開發且完成測試?)。 3. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明似不具體(適用對象與範圍)。 4. 預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。 5. 專案經費編列較高(如人事費與耗材費編列)。		1. 感謝委員的意見。 (1) 本系統與現有之抽取處理法(Pump and Treatment, P&T)原理相容，將汙染水源從地底下抽出後，以新開發的”雙離子多層式油水分離模組”進行油水分離程序，對於分離低密度非水相液體(Less dense non-aqueous phase liquid, LNAPL)將與現有方法相比效率有顯著提升。詳細內容已補充於計畫書內第37頁。 (2) 在先前研究中(ACS Applied Materials & Interfaces, (2015), 7 (38), pp 21021 – 21029), ”雙離子油水分離濾網”針對海水與有機溶劑之混合液，如:甲苯、乙醚、己烷，與油類，如:無鉛汽油、柴油、沙拉油，進行油水分離，在液相中油分離效果大於99.5%，且在添加0.5 ppm 的界面活性劑(TWEEN® 80)下，油分離效果也可大於98.2%。本計畫開發之設備(如下圖)，以多段式 API 油水分離器為模組，初步可分離固相與液相，後續再藉由上述之油水分離技術分離濾網(置於黃色區塊)，將 LNAPL 與水分離。詳細內容已補充於計畫書內第33頁。	



- (3) 本系統初步使用單層13 μm 孔洞分離濾網，對92無鉛汽油、柴油、甲苯、乙醚、己烷與海水之混合溶液進行分離，經元智大學環科中心檢測總含碳量濃度 (Total organic carbon, TOC)，在單純海水、92無鉛汽油、柴油、沙拉油、甲苯、己烷組別為0.9 mg/mL、20 mg/L、39.2 mg/L、4.2 mg/L、10.1 mg/L、2.3 mg/L。本計畫在未來會針對總石油碳氫化合物(Total petroleum hydrocarbons, TPH)做進一步的檢測。詳細內容已補充於計畫書內第35頁。
- (4) 本系統適合處理 LNAPL 之分離，如：汽油、煤油、柴油、甲苯、乙醚等有機溶劑，原油目前尚未測試。
2. 本計畫預期將探討不同孔徑濾網經雙離子材料修飾後，對 LNAPL 之分離率，及針對不同孔徑濾網進行油分離率與通率最佳化模組設計，以達到高通量及高效率之分離模組，並完成實驗室等級測試。詳細內容已補充於計畫書內第38頁。
3. 本研究未來將針對加油站 LNAPL，如：汽油及柴油。另外，也規劃防治海洋船隻漏油，如：浮油及船用柴油，為目標進行整治。計畫主持人曾到中油嘉義煉製研究所做專題報告，未來將緊密聯繫該單位，進行 field test 規劃。詳細內容已補充於計畫書內第39頁。
4. 本計畫預期經本系統分離後之地下水符合第二類地下水污染物管制標準。詳細內容已補充於計畫書內第38頁。
5. 由於本計畫需進行(1)密集性不同孔徑濾網表面修飾，(2)與測試不同種類 LNAPL 之分離率與通率收集，並(3)測試不同排列之網目孔徑對於 LNAPL 之分離率及(4)相關場域測試與聯絡事務。因此在經費編列上需1名專任研究助理與1名兼任研究助理，並透過此計畫訓練學生具備材料表面化學之相關知識，及廢水處理之相關能力。

委員二： 1. 本計畫係主持人擬將其開發之親水材料，應用於油水分離，屬於設備開發，預期具有產業應用價值，因此應具有專利申請、技術轉移可能性。 2. 本研究擬開發油水分離設備，以提升油水分離效果。油水分離是水及地下水污染領域重要程序之一，高效能產品開發具有其重要性。若能成果開發，對於含油地下水、及廢水處理，非常具應用價值。 3. 主持人對於地下水領域不熟，因此部分內容不完整，不過想法新穎，在設備開發部分，可行性較高。 4. 建議應找地下水領域的專家參與此項研究計畫，以使應用更可行。此外，亦建議先進行成效測試，因油本身即為毒性物質，材料之生物毒性測試可以於後續有機會再進行。	1-2.感謝委員的意見，研究團隊將持續往商業化方向努力。 3. 本計畫主持人將專注於開發 LNAPL 分離設備，並針對不熟悉之領域將尋求國立中央大學環境工程研究所林居慶教授(專長為:環境水化學、碳氫化合物與重金屬之生物復育)作為計畫之諮詢對象。 4. 關於本系統所使用的材料之生物毒性，在我們過去的研究中(Langmuir, (2014), 30 (38), 1386 – 11393.)發現，雙離子材料具有相當低的生物毒性，可用於人體植入物使用。所以，使用”雙離子多層式油水分離模組”沒有二次毒物危害的顧慮，我們也將持續觀察整治後的水溶液是否有生物毒性。
委員三： 1. 計畫書內容詳盡，研究方法及步驟可行。 2. 預期成果應用性及創新性。	1-2. 感謝委員的意見與鼓勵。
委員四： 1. 本計劃著重「新式雙離子多層式油水分離模組應用」，藉以分離污染場址所抽出油品、苯等輕質非水相液體(Light Non-aqueous Phase Liquid, LNAPL)。惟目前國內面臨土壤或地下水污染整治技術之關鍵問題，在於如何把 LNAPL 污染自地下抽出。 2. 地下水及污染油品抽出後之油水分離，對於土水整治場址而言，則著重在於經濟可行性。故建請加強論述此一部份，因單純油水分離技術，屬廢水處理技術提升，恐與土水整治關聯性不高。	1. 感謝委員的指導，本計畫專注於提升 LNAPL 與地下水的分離率與快速處理效率，而在 LNAPL 自地下抽出部分將結合現有之抽取處理法技術(Pump and Treatment, P&T)，field test 方面將與中油嘉義煉製研究所協商，找出最適合的場所測試。詳細內容已補充於計畫書內第37頁。 2. 浮油回收技術為地下水 LNAPL 整治之重要一環，本計畫開發之”新式雙離子多層式油水分離模組”將使用過濾方式對 LNAPL 進行分離回收，與現有 LNAPL 回收技術相比，將大幅提升效率，以達到降低成本與有效處理之目的。由於本計畫針對”計畫徵求書”中”表一、專案優先補助類型及研發技術項目”之”(一)地下水創新性整治技術。”為出發

	點，以”新式雙離子多層式油水分離模組”開發創新技術，並規劃 field test 以達到土水整治之目的。詳細內容已補充於計畫書內第37頁。
--	---

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	106年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：黃俊仁 NO：5	
計畫名稱	新式高通量雙離子多層式油水分離模組應用於非水相液體之回收		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： - 執行現況、流程及方法已具體說明。 - 計畫申請經費使用已於 P.55 中說明。 - 計畫後續執行工作項目已於 P.47 中說明。 - 本計畫的執行進度並無落後。 - 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。 - 研究內容與計畫目的相符。 - 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。 - 整體研究成果符合預期。 - 學術產出及活動、人才培育等符合預期（依據以往的成果研析）。 - 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。 - 本計畫的預期成果對社會經濟發展（土壤與地下水污染的產業）的效益尚待期末報告中提出。 - 已有初步成果，本成果的實務應用性與應用條件說明。 - 本設備的期他配合設備（施）（例如：是否需前處理設施、後續儲存設施...等）或操作環境(條件)建議說明。		1-10.感謝委員給予本計畫之建議及鼓勵，而後續執行進度、設計規畫將於期末報告進一步補充並詳述說明。 11. 本計畫的預期成果利用新式雙離子多層式油水分離模組應用於低密度非水相液體之回收研究成果，將會對於處理加油站、河川、海洋漏油事件有所改善，此污染皆需要高通量及高效率的油水分離設備，而預期成果有助於土壤與地下水污染之產業之維護，保護地下珍貴資源免於遭受污染，建立更完善的土壤與地下水污染防治體系。 12. 感謝委員建議及鼓勵。 13. 本設備模組如下圖，若處理地下水污染，將其處理之前，需先將大顆的泥沙以及砂礫處理掉，才能進行後續的分離動作，但是仍有些許微小泥沙殘留，可利用本設備，當油水由導入孔注入，設備中有固形物分離槽將更微小的泥沙去除，再之後利用親水性之網目進行後續的油水分離。	

委員二： 1. 實際進度符合預期進度。 2. 審查意見回覆情形未附報告內。 3. 油品在水中會依時間產生乳化現象，建議後續可以就不同的乳化油品測試。 4. 期末報告，建議將專利之申請情形進行說明。	1. 感謝委員建議，研究團隊將繼續努力，已達到商業目標。 2. 感謝委員的提醒，已附上意見回覆於報告中。 3. 確實當油與水混合會有乳化物之產生，將規劃實際使用中油之樣品做後續油水分離測試，後續結果會於期末報告補上。 4. 感謝委員的建議。
委員三： 1. 土壤或地下水整治技術之關鍵問題，在於如何把 LNAPL 污染自地下抽出，若前端注入界面活性劑，以加速整治或污染處理效率，是否影響本計畫之技術，是否仍可以快速分離地下水及污染物 LNAPL? (考量實務上抽出地下水，將含有界面活性劑及污染物 LNAPL)。	1. 由本實驗油水分離測試實驗顯示，經修飾後的濾網，可有效分離六種含海水之有機溶劑混合液，且在添加0.5 ppm 的界面活性劑 (TWEEN® 80)下，油分離效果也可大於 98.2%，因此由初步實驗證實，本計畫修飾方式於含有界面活性劑及污染物之環境中，仍可達到良好的分離效果，而於後續實驗計畫中，將進行 LNAPL 油水分離設備之應用，並模擬實務上抽取地下水之情形進行測試，以解決目前工業技術上分離之問題。
委員四： 1. 本報告已完成材料測試、及初步分離測試，研究成果佳，建議加入進行實際地下水實驗，以提升計畫成果。 2. 報告中第四章之後的圖編號(圖17之後)與本文實際不符，請修正。 3. 目前報告僅就分離成果說明，但對於效率，例如水通量，以及模擬實際地下水(例如油水比例)，等參數，建議能納入測試考量。	1. 感謝委員建議，本計畫已規劃將材料應用於 LNAPL 油水分離設備，並於模擬實際工業狀況，進行油水分離的確認，希冀可以達到良好的分離效率、高通量、高修飾穩定性的效果。 2. 感謝委員提醒，已進行報告之確認。 3. 感謝委員建議，本計畫將於後續進行 LNAPL 油水分離設備之測試，並模擬地下水的環境，進行水下測試實驗，將會於期末報告提出相關之效率及參數研究。

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	106年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他	主持人：黃俊仁 NO：5	
計畫名稱	新式高通量雙離子多層式油水分離模組應用於非水相液體之回收		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： - 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明。 - 計畫申請經費使用已說明（對照表）。 - 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 51 說明 - 計畫執行進度與預定進度符合。 - 執行進度並未落後。 - 結案標準與原計畫相符。 - 研究內容與原計畫目的相符。 - 根據研究內容所提出之討論與建議合理且可行，整體研究成果符合預期。 - 學術產出及活動、人才培育等是符合預期。 - 成果研發獲得專利、技術轉移：已獲專利（但此專利是否是執行本計畫的成果？建議說明）。 - 本計畫的研究成果具應用潛力，對污染整治的技術與應用發展具有效益。 5.4.5 節的實際應用說明，具參考價值。如果能說明所模擬的情境當更具意義（例如：何種情境下會藉由 P & T 處理系統抽取到如 5.4.5 節所模擬的高油品濃度）。 - 圖 32 的圖示無法區分研讀。 - Chap 6 中文文獻寫法有誤。		1-9,11. 感謝委員給予本計畫之支持與鼓勵，研究團隊未來將繼續努力並朝模場試驗與技術推廣方向發展。 10. 本計畫申請之專利名稱為「一種抗污有機氮矽三環結構與表面修飾方法」，乃本計畫油水分離模組作為主要抗污材料的磺甜菜鹼兩性雙離子(SBSi)衍生物，其特性更為穩定及更能均勻的於氧化矽材料上修飾自組裝抗汙塗層，將可大幅提升本計畫油水分離模組之實務應用及商業化之可行性。 12. 5.4.5 節模組化油水分離設備之設計不僅能有效分離油水混和液，更希望能有效去除夾雜於混和液中的砂石，確保油水分離效果不受砂石影響並延長本設備之使用時間，以達到低成本高效率的應用。此模組之應用情境在於船隻漏油、工廠排放廢油等造成河川或地下水汙染時，將汙染之油水經由本油水分離設備回收浮油，然而以幫浦抽取汙染油時常伴隨著砂石參雜其中，因本設備能夠有效避免砂石影響，故能確保回收污染油的能力。 13. 感謝委員的提醒，圖32生物毒性測試已於說明段補充解釋。 14. 感謝委員的提醒，Chap 6 中文文獻寫法已重新更正。	

委員二： 1. 計畫執行工作項目及內容說明具體詳盡。 2. 計畫進度達成原訂目標。 3. 計畫成果已發表於國內外文章。 4. 研究成果已獲得專利。 5. 未將期中報告審查意見回覆情形附報告，自評表達成率請補填。	1-4. 感謝委員的支持，本計畫研究團隊會持續努力，以期所設計之油水分離模組在未來能廣泛的運用於實務上。 5. 感謝委員的提醒，已補附期中報告審查意見回覆對照表，自評表達成率已補填。
委員三： 1. 本計畫完成工作項目包括材料合成與測試、生物毒性測試、及汽油與水分離測試等，整體成果佳。 2. 為增加實務上應用，後續應考慮納入真正情境，例如實際地下水之影響、油水比例、油品種類、流量與壓力等參數進行測試，以提升計畫成果。 3. 技術成果具可應用性，建議應推動專利、技術轉移/授權/應用等工作。	1-2. 感謝委員的支持與建議，研究團隊未來將於地下水、河川等模場進行後續實務應用的測試，以期提升研究成果。 3. 感謝委員的建議，本研究已申請油水分離抗汙材料與其表面修飾方法的專利，未來也將推動技轉與實務應用等工作。
委員四： 1. 自評表未填報結案達成率。 2. 請補充期中報告審查意見回覆辦理情形。	1-2. 感謝委員的提醒，自評表已補填結案達成率，期中報告審查意見辦理情形已回覆。

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別(單選)	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題		☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		
申請機構系所		國立中央大學 生醫科學與工程學系		
機構地址		(32001)桃園市中壢區中大路300號		
計畫主持人		黃俊仁	職等／職稱	副教授
協同主持人			職等／職稱	
專案名稱	中文	新式高通量雙離子多層式油水分離模組應用於非水相液體之回收		
	英文	Multi-Tiered Zwitterionic Meshes and Module for High-Throughput Oil-Water Separating on Light Non Aqueous Phase Liquid (LNAPL)		
	關鍵字	關鍵字：雙離子分子、油水分離濾網、油水分離器、非水相液體、油汙染處理		
執行期程		自民國 106 年 01 月 09 日起 至民國 106 年 11 月 30 日止		
計畫主持人		姓名：黃俊仁	Email：carsoz@gmail.com	專線：03-4227151#27360 手機：0921611576
專任助理		姓名：鄭雅云	Email：yayun82724@gmial.com	專線：03-4227151#27356 手機：0952750358
經費分析總表	專 案 預 估 經 費		金 額	編列說明
	1.	人事費用	448,344	(1~5項相加之50%為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	91,200	(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	351,000	(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	0	(差旅與租賃費用)
	5.	雜支費用	18,547	(1~6項相加之5%為限)
	6.	行政管理費	90,909	(1~5項相加之10%為限)
	專案計畫申請總金額		1,000,000	

專案主持人(簽名及蓋章)：_____ 日期：_____

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

106年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106年10月30日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☒ 整治 ☐ 預防 ☐ 其他		
申請機構系所	國立中央大學生醫科學與工程學系	計畫主持人	黃俊仁
專案名稱	新式高通量雙離子多層式油水分離模組應用於非水相液體之回收		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(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 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
A 學術 產出 及 活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0	0	
		(2)研討會論文	1	0	1	1	已投稿參加「2017 醫工研討會」
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	1	已投稿「ACS Applied Materials & Interfaces」
		(2)研討會論文	0	0	0	0	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	0	
		(2)研究報告	0	0	0	0	
	4.專著(本數)		0	0	0	0	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	0	
		(2)成果發表會	0	0	0	0	
		(3)論壇	0	0	0	0	
B 人才 培育	7.研發人員 (人數)	(1)已開發技術	0	0	0	0	
		(2)技術平台	0	0	0	0	
	8.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	1	2	2	專任助理鄭雅云、 范玉珍已於106年10 月畢業
		(2)博士	0	0	0	0	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0	0	0	0	
		(2)跨機構團隊	0	0	0	0	

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
項目							
		(3)形成研究中心	0	0	0	0	
		(4)形成實驗室	0	0	0	0	
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

(二) 產業面

目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
項目								
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0	0	0	0	
			新型/設計	0	0	0	0	
			合計	0	0	0	0	
		申 請 中	發明	0	0	1	1	
			新型/設計	1	0	0	0	
			合計	1	0	1	1	
		B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0
授權金(仟元)				0	0	0	0	
衍生利益金(仟元)				0	0	0	0	
3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	0		
	授權金(仟元)		0	0	0	0		
	衍生利益金 (仟元)		0	0	0	0		
4.技術移轉 (應用技術)	件數		0	0	0	0		
	授權金(仟元)		0	0	0	0		
	衍生利益金(仟元)		0	0	0	0		
5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		0	0	0	0		
	(2)品種/系(件數)		0	0	0	0		
C 產 學 研 合 作	6.促成合作研 究	件數		0	0	0	0	
		金額(仟元)		0	0	0	0	
	7.促成投資	件數		0	0	0	0	
		投資金額 (仟元)		0	0	0	0	
	8.促成取得業 界科專	件數		0	0	0	0	
		業界投資金額 (仟元)		0	0	0	0	
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 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	0	0	0	0	
		收入(仟元)	0	0	0	0	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	0	
		收入(仟元)	0	0	0	0	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	0	0	
		(2)法規	0	0	0	0	
		(3)規範	0	0	0	0	
		(4)標準	0	0	0	0	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	0	
	5.獲得獎項(件數)		1	0	1	1	
	6.提升能源效率(%)		50	20	50	50	
	7.節能減碳效率(%)		50	20	50	50	
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

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

本計畫”新式雙離子多層式油水分離模組應用於低密度非水相液體之回收”將利用本研究室開發之超親水自組裝雙離子材料，於不同孔洞之濾網上做表面修飾過濾非水相液體，初步成果已發表於美國化學協會之 ACS Applied Materials & Interfaces 期刊 (impact factor = 7.145)，證明雙離子塗層可以有效抵抗油珠吸附於表面，進而具有油水分離之效果。此創新研究同時得到中央大學 千里馬盃創新競賽 第三名與光寶創新獎 銅質獎。說明本技術不但具有學術創新，更有商業價值。此計畫目的為將此雙離子濾膜技術模組化，以利用於各種實際用途狀況的使用，如在處理加油站、河川與海洋的漏油事件，這需要高通量與高效率的分離設備，因此，此轉譯研究計畫的成果將是完成一個符合實際用途的過濾設備。未來預計將技轉給廠商做商業化模組，大量推廣此發明，解決環保問題，改善社會與生態環境。

中文摘要

本研究目的係將雙離子親水性表面抗油污薄膜修飾技術應用於編織型多孔洞材料上以達成 Light Non-aqueous Phase Liquid (LNAPL) 分離與回收。將超親水兩性雙離子矽烷 sulfobetaine silane (SBSi) 經縮合反應修飾於適當孔徑的金屬材不鏽鋼編織網/玻璃纖維上，然而，矽烷分子普遍存在易水解與縮合反應，在溶液中形成聚集與失活，這會降低矽烷材料在表面的接枝與修飾能力，所以，本期中報告的內容係調整 SBSi 的修飾條件，已達濾網的最佳油水分離功能。實驗中以 X 射線光電子能譜儀、全反射式霍氏轉換紅外光譜儀進行表面元素與官能基的鑑定分析；以接觸角測定器進行表面能變化的分析；以橢圓儀鑑定修飾薄膜厚度，將修飾效率與效能最佳化。實驗條件中，以水的含量、pH 值、反應溫度與時間作為最佳化的參數。初步結果證實經 SBSi 修飾後 $17\ \mu\text{m}$ 孔徑的濾膜通透的柴油混和濾液的分離率可達 99.5% 以上，而常壓下的海水通透濾可達 $6.5 \times 10^7\ \text{L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ 。經實驗更證實了修飾物在 UV 照射、高熱環境下仍有良好的穩定度。而藉由調控孔徑與模組化設計的油水分離設備，經計算可以達到每小時 11 公噸的處理量。本計畫將進一步最佳化 SBSi 修飾的濾網，結合 API 油水分離器中形成一個模組，以分離廢液中固體雜質與成為自動化，以應用於加油站…等之小型油水分離器。總結，此雙離子油水分離器對 LNAPL 油污染的水質具有高分離率、高水量通透濾、高修飾穩定性以及環境無污染等優點。本計畫最終將設計一低耗能、高效率且可模組化的 LNAPL 油水分離設備，對於 LNAPL 影響的環保議題提出有效的解決方案。

關鍵字：雙離子分子，油水分離濾網，油水分離器，非水相液體，油污染處理

英文摘要

In this midterm report, we prepared and optimized an oil-water filtration mesh, which was modified with superhydrophilic zwitterionic sulfobetaine silane (SBSi) for high throughput oil-water separation. Identification of SBSi-coated meshes was performed by X-ray photoelectron spectroscopy and attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy. Surface energy and thickness observation were carried out with contact angle goniometer and ellipsometry. The disadvantages of the silanes for surface modification is that silane tends to aggregate in solution and form large sphere to precipitate onto surfaces. This is mainly due to fast hydrolysis and condensation of silane functional groups, which leads to deterioration of efficiency of surface modification. The silane is susceptible to the experimental conditions, such as the pH, water content, experimental temperature and time. The optimal oil recovery rate for the oil-water mixtures reached >99.5% when using the SBSi-coated meshes with a pore size of 17 μm . More importantly, the water flux with modified meshes achieved $6.5 \times 10^7 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$, enabling gravity-driven and energy-saving separation. The stability test showing great stability of the covalent coating of SBSi under explosion of UV wavelength 365 nm for 144 hours and so period of time put in 60°C oven. The effectiveness of the zwitterionic meshes for the oil-water separation is due to the superhydrophilicity of SBSi coatings to avoid the penetration of organic fluids through the meshes. As a result, we apply the modified meshes to further accomplish the design of the zwitterionic oil-water separation device incorporated with a API device by optimizing and automizing the configuration for addressing the LNAPL pollution in the water body. The device in this study will be implemented in the gas station for in-field application. Consequently, we aim to develop the module of the zwitterionic oil-water separation device for removing LNAPLs in an effective, low-cost and high-performance way.

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III
圖目錄	VI
表目錄	VIII
第一章、前言	1
1-1 土壤及地下水污染概論	1
1-1-1 土壤及地下水污染之緣起與歷程	1
1-1-2 土壤及地下水污染物之影響	1
1-1-3 土壤及地下水污染之種類	2
1-2 加油站污染	4
1-2-1 加油站油品概述	4
1-2-2 加油站洩漏	5
1-2-3 非水相液體污染途徑	7
1-2-4 污染物 LNAPL 傳輸	9
1-3 比水輕非水相液體整治法	10
1-3-1 土壤氣體抽取法/空氣注入法	10
1-3-2 現地熱處理法	11
1-3-3 雙向抽除法	12
1-4 應用於加油站比水輕非水相液體污染之油水分離設備	14
1-4-1 API 油水分離器 (API Separators)	14
1-4-2 PPI 油水分離器 (Parallel-Plates Interceptor)	15
1-4-3 CPI 分離器 (Corrugated Plate Interceptor)	15
1-4-4 改良式 CPI 分離器	17
1-4-5 油水分離設備發展展望	18
第二章、研究目的	19
第三章、文獻探討	20

3-1 親水性表面修飾	20
3-1-1 聚乙二醇材料	20
3-1-2 雙離子材料	20
3-2 自組裝膜應用於表面修飾	22
3-3 表面潤濕性	23
3-4 矽烷官能基修飾	23
3-5 矽烷材料應用上的問題	24
第四章、研究方法與過程	25
4-1 材料合成與分子結構鑑定	25
4-1-1 磺甜菜鹼兩性離子分子(Sulfobetaine Silane,SBSi)合成	25
4-2 基材修飾與表面鑑定	26
4-2-1 修飾磺甜菜鹼兩性離子分子於基材表面	26
4-2-2 X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)鑑定	27
4-2-3 表面濕潤性與接觸角檢測	28
4-3 塗層環境危害性與穩定性鑑定	29
4-3-1 生物毒性測試	29
4-3-2 老化測試	29
4-3-3 油水分離測試	29
4-4 油水分離系統設計與製作	31
4-4-1 油水分離濾網模組	31
4-4-2 油水分離系統設計	33
4-5 研究進度	34
第五章、結果與討論	35
5-1 磺甜菜鹼兩性離子分子 (SULFOBETAINE SILANE,SBSi) 結構鑑定	35
5-1-1 NMR 頻譜分析	35
5-1-2 傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 分析	36
5-2 基材修飾與表面鑑定	37
5-2-1 水接觸角檢測	37

5-2-3 X 射線光電子能譜儀鑑定.....	39
5-2-4 表面潤濕性檢測.....	40
5-2-5 不同孔徑網目親水性測試.....	42
5-2-6 修飾前後網目大小比較.....	43
5-3 塗層環境危害性	44
5-3-1 生物毒性測試.....	44
5-4 模組化油水分離測試	45
5-4-1 網目油水分離測試.....	45
5-4-2 總有機碳量 (TOC)測試	47
5-4-3 壓力測試(pressure).....	47
5-4-4 油水分離設備	48
5-4-5 模組化油水分離設備實際應用	50
5-5 結論	51
第六章、參考文獻	52
檢附資料	55

圖目錄

圖 1 各經濟活動對土壤及地下水影響	1
圖 2 地下水污染物之宿命	7
圖 3 LNAPL 與 DNAPL 在地下水中之分佈	8
圖 4 LNAPL 發生洩漏至土層過程	9
圖 5 空氣注入法示意圖	10
圖 6 現地熱處理法示意圖	11
圖 7 (A)單泵回收井設備 (B)雙泵回收井設備	12
圖 8 多段式 API 油水分離器	14
圖 9 PPI 油水分離器示意圖	15
圖 10 CPI 油水分離器示意圖	16
圖 11 改良式 CPI 油水分離器(SRC)示意圖	17
圖 12 自組裝組成結構	22
圖 13 SBSI 修飾於表面形式示意圖	23
圖 14 矽烷官能基與基材表面羥基反應	24
圖 15 矽烷官能基水解反應	24
圖 16 SBSI 於表面進行脫水反應形成塗層	25
圖 17 SBSI 於表面進行脫水反應形成塗層	26
圖 18 表面鑑定原理示意圖	27
圖 19 水下油滴接觸角實驗示意圖	28
圖 20 水流量/分離效率與網目孔徑之預期關係圖	32
圖 21 油水分離模組示意圖	32
圖 22 油水分離系統設計示意圖	33
圖 23 NMR 頻譜圖	35
圖 24 FTIR 光譜圖	36
圖 25 水接觸角隨修飾時間結果圖	37
圖 26 熔膠凝膠情形隨修飾時間變化圖	38
圖 27 XPS 結果圖	39
圖 28 以不同非水相液體對 SBSI 修飾的網目表面進行水下油滴接觸角檢測	40
圖 29 修飾 SBSI 前後的網目表面於沾黏幫浦油後，浸泡於水中的自潔特性。	41
圖 30 將 SBSI 分別修飾於不同孔徑 (1000、800、300、80、40 目) 之網目於油水混合 液中之情形	42
圖 31 修飾 SBSI 前後的網目孔徑大小比較圖	43
圖 32 生物毒性結果圖	44
圖 33 重力驅動之油水分離裝置(A)，分離汽油、柴油、沙拉油的分離效果(B)由左而 右分別是油水混合液、網目殘存的油與通過網目的海水	45

圖 34 未修飾與修飾 SBSI 之濾網對於6種 LNAPL 與海水混合溶液之油回收率。由左 至右分別為乙醚、甲苯、己烷、92無鉛汽油、柴油與沙拉油。	46
圖 35 濾網壓力測試.....	48
圖 36 油水分離設備(含油水分離模組)示意圖(左)及雛型(右)	49
圖 37 油水分離設備雛型得到光寶創新獎第三名及新聞報導	49
圖 38 油水分離模組實際測試	50
圖 39 模組化油水分離設備回收率、防砂效率	50

表目錄

表 1 國內加油站發生油品洩漏之可能原因 ³	6
表 2 雙相抽除法優缺點	13
表 3 常見之雙離子與其官能基.....	21
表 4 總有機碳(TOC).....	47

第一章、前言

1-1 土壤及地下水污染概論

1-1-1 土壤及地下水污染之緣起與歷程

各種經濟活動的污染物，如工業廢水及廢棄物、農藥與肥料、家庭污水、廢棄物掩埋、其他污染物經地表水體滲入、海水入侵等(如圖1)，經由廢氣、廢水與廢棄物之不當排放、棄置或掩埋，土地長期默默承受的結果，終究會衍生無法掩蓋的問題。而土壤中之污染物也藉由滲漏或其他機制污染地下水。隨著數量眾多、種類複雜、危害加劇之土壤及地下水污染案例逐一浮現，社會各界普遍意識到土壤及地下水污染之嚴重性，進而籌謀保護與整治之對策。而其首務當屬訂立相關法規以資防治工作之依循，經各界十餘載之努力，我國立法院終於民國八十九年二月二日通過「土壤及地下水污染整治法」，並由總統公佈實施。隨後環保署亦成立「土壤與地下水污染整治基金」及其管理委員會，此舉使得我國土壤及地下水之防治工作邁入另一個嶄新的紀元。此後在相關單位努力下，除不斷藉由調查而發現新污染場址外，並對既有之污染場址進行改善、控制、整治與管理，同時亦採行各項措施以保護此珍貴資源免於遭受污染，並建立完善之土壤與地下水污染防治體系¹。

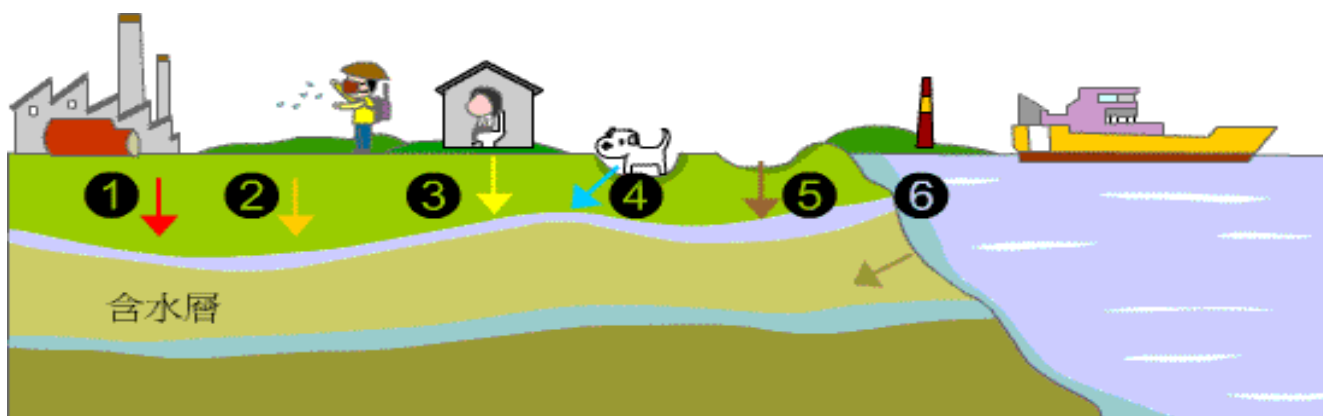


圖 1 各經濟活動對土壤及地下水影響

1-1-2 土壤及地下水污染物之影響

一、對土壤及地下水物化性質之影響

污染物對土壤及地下水物化性質最直接之影響為其組成分之改變，亦即污染物

之含量增加。此外，酸鹼物質會導致 pH 值之變化；鹽類可使其導電度提高；以鈉為主之鹽化土壤及地下水將因鈉之分散作用而阻塞孔隙，影響其通氣性與導水度；油品污染則可能阻絕空氣與水分之通過。

二、對棲息生物之影響

棲息於土壤環境中之生物種類繁多，茲依生態系分類系統概述其所受影響：

（一）對生產者之影響：

生產者以植物為主，污染物通常會造成其生理之阻礙而使其產量與品質下降，嚴重者將導致死亡。以重金屬為例，植物對土壤水分中之重金屬含量通常有其最高忍受值（upper critical concentration），一旦超過該值，植物就會出現生長異常與產量下降之現象。即使未超過該值，植物也可能因攝入與累積污染物於植體內，再經由食物鏈影響消費者，故對經濟作物而言，此現象即為產品品質之劣化。若污染物濃度在超過最高忍受值後仍持續增加，最後若達致死濃度（lethal concentration），植物將無法維持其生命。

（二）對消費者之影響：

消費者以動物為主，污染物通常也會造成其生理障礙而產生病變，嚴重者亦將導致死亡。以重金屬為例，無論以攝食、呼吸或接觸方式進入動物體內，當累積量超過生理忍受值時，就會產生病變或死亡現象。鎘對骨骼之侵害與汞對中樞神經系統之傷害都是例證。

（三）對分解者之影響：

分解者以微生物為主。微生物在土壤環境中扮演相當重要之角色，常見之功能包括分解作用、礦化作用、固氮作用、硝化作用等。對敏感的微生物而言，任何土壤及地下水性質之變動都將影響其種類、生質量（biomass）與活動性（activity）。以酸性污染物而言，若導致其生存環境界直之 pH 值過低，則除黴菌等嗜酸菌或少數耐酸菌外，其他微生物都將無法生存，即使苟延殘喘，其活動性必甚低。

三、對其他環境介質之影響

如上述污染物之宿命所論，土壤及地下水污染物可能經由各種途徑進入大氣與表面水體中，並對這些環境介質產生影響。例如由土壤環境流入地表水體而造成優養化之養分；自土壤環境揮發進入大氣中之揮發性有機污染物等皆為例證。

1-1-3 土壤及地下水污染之種類

一、重金屬

金屬之運用在人類文明史上具有重要地位，且與人類之生活息息相關，尤其在

科技發達之今日，金屬產品之製造與使用更是普及。絕大多數產業皆直接或間接與金屬產生關聯，並在其開採、冶煉、製造、使用與廢棄過程中釋入環境而成為主要污染物，土壤及地下水自然無法避免。

二、農藥

由於台灣屬熱帶、亞熱帶海島型氣候，長期年平均氣溫約為攝氏23度，年平均雨量約為2500毫米，此等高溫多雨的環境有利於各種病蟲害之滋長，故須施用農藥以防治之。此外，由於地狹人稠，我國農業係採集約式與精緻化經營，對於作物之栽植與維護、產品質量之提升、雜草之防治、地力及環境衛生之維護等皆須施用農藥。根據國內、外之統計資料顯示，臺灣地區農藥之年平均使用量約為3.6萬噸，單位面積施藥量高居亞洲各國之冠。此等大量使用的結果，無論是農政單位之抽檢或學術研究單位之探討皆發現，農藥不但在蔬果產品有相當之殘留比例，也造成土壤、底泥、地表水體（河川、湖泊、海洋、水庫等）與地下水污染，對環境與生物帶來嚴重衝擊。尤其是長效型的有機氯殺蟲劑（如 DDT 等）在土壤、水體、底泥與生物體中之殘留更屬普遍，這些現象皆敦促我們須重視農藥污染問題。

三、油品

由於人口增長與經濟發達，人類對能源之需求亦不斷提升，其中尤以石油為最，此乃因石油不但是動力之源，也與食、衣、住、行、育、樂等民生產品息息相關。此外，進步之科技亦使其探勘、開採、運輸、儲存、冶煉、製造與應用等技術一日千里，更加速石油之開採與利用。然而，在油品供應之各項過程中都可能直接或間接污染土壤環境。以國內遍佈各地之加油站為例，其儲槽或管線可能因老舊變質、腐蝕、操作管理不當、地震或地層下陷等因素而破損，致使油品洩漏而污染土壤與地下水。因此，環保署乃自民國九十一年起陸續辦理加油站及大型儲槽之土壤與地下水污染調查計畫，以瞭解污染潛勢與概況並進而防制此類污染。截至民國九十六年，經公告之623處控制場址中，加油站為33站，大型儲槽有4座；而在公告為整治場址之15處中，加油站與大型儲槽分別為5站與2座，其比例甚高，可見油品已成為相當普遍之污染物。

另外值得一提的是，1990年因伊拉克入侵科威特所發生的第一次「波斯灣戰爭」中，當以美國為首的聯軍反擊時，伊拉克部隊故意燒燬科威特的七百餘座油井，且將近千萬桶石油倒入波斯灣之陸域與海域中，造成人類史上最大宗的油污染事件。其影響非但是產生之煙塵與氣態化學物質衝擊該地區的大氣系統，且面積廣達1200平方公里的浮油也嚴重污染海灣之生態系統，干擾與危害棲息的動植物，因缺氧與中毒而死傷的生物難以計數，對環境之劇烈破壞與深遠影響，世人實應引以為鑑。

四、酸鹼物質

其來源除常見之實驗室酸鹼液外，其他如印刷電路板製造業產生之廢酸性蝕刻

液；金屬基本工業及金屬表面處理業生產含鐵離子之廢酸洗液；塑膠化工業之硬脂酸鎘廢水；皮革業浸酸鉻鞣之酸性廢水與浸灰單元之鹼性廢水；半導體業製程產生之酸鹼廢液等。這些廢液若未經妥適之中和處理而排放，將改變承受水體或土壤之性質與用途，進而危害棲息生物。此外，含硫氧化物與氮氧化物廢氣所衍生之酸雨、農業上施用之酸鹼性肥料、煉鋼之鹼性爐渣等都是土壤酸鹼污染物之可能來源，長期引用或施用都將造成酸化或鹼化而影響其正常功能。而這些承受水體或土壤中之污染物即為地下水之污染源。

五、鹽分

台灣屬於四面環海的海島型環境。在濱海地區，由於地勢低窪導致海水倒灌、海水養殖業者排放高鹽分廢水或養殖業超抽地下水導致海水入侵，這些行為都可能使海水中高濃度的可溶性鹽類累積於土壤與地下水中，造成鹽化之後果，並影響其正常功能。

六、養分

土壤與地下水中之各種養分雖為生物賴以維生之物質，然而若含量過高亦可能產生危害。以植物而言，養分濃度過高可能因土壤溶液之滲透壓過大而使其脫水枯萎或死亡；亦可能因部分養分過高而營養失衡，影響其正常生理，導致產量或品質下降。此外，土壤中之養分亦可能隨排水進入水體中而造成優養化。此種養分含量過高之主要原因可能為不當施用化學或有機肥料，或豬糞尿等含養分廢水不當排入土壤中所致。而這些成分若下滲至地下水中而被人類抽取飲用亦將危害健康，亞硝酸鹽所致之藍嬰症即屬之。

七、有機化合物

除上述之農藥及油品外，土壤及地下水中仍有種類繁多之有機污染物，其來源亦甚廣。例如化工業所產生之戴奧辛、多氯聯苯（polychlorinated biphenyls, PCBs）、氯乙烯（vinyl chloride）系列化合物等，皆可能在其製造、儲存、應用與廢棄時進入土壤與地下水中。

1-2 加油站汙染

1-2-1 加油站油品概述

台灣加油站的油品主要分為汽油和柴油兩類，柴油和汽油一樣是從原油中提煉而成，差別在於柴油含有 C8~C21的烴類和烷類。換句話說，碳數目越多也就越重而且沸點也較高。柴油所產生的能量相對也比汽油高，這就是為何許多工業用的重

機具、遠洋船隻都是以柴油為主要燃料。而汽油是從原油(crude oil)中提煉而成，其中含有 C4~C12的烴類、烷類。早期的汽油會加入四乙基鉛來增加辛烷值，但因為鉛對人體有害，所以約在1980年代左右就漸漸被無鉛汽油給取代。市面上的無鉛汽油主要分為「92」、「95」、「98」三種，三者之間的主要區別在於「辛烷值」(測定汽油抗震爆能力之指標)」不同，辛烷值是決定汽油抗爆震性的重要指標，引擎的壓縮比決定需要使用多少辛烷值的汽油。當引擎在壓縮行程中，油氣體積變小，其壓縮比率越大，壓力越大，溫度越高，此時所選用的汽油，必須在此條件下，仍不會引发自燃。辛烷值越高，抗爆震程度即越高，由於引擎設計不斷精進，汽車製造廠商以提高引擎壓縮比來縮小引擎體積，增加單位體積產生之馬力，因而低辛烷值汽油不能符合引擎需要，行車時容易產生爆震現象。所以高壓縮比的引擎需要較高辛烷值的汽油，以耐更高的壓力與溫度，避免影響汽車的駕駛性能及損害引擎¹。

1-2-2 加油站洩漏

環保署及各縣（市）環保局自民國90年～97年調查約1,700餘座加油站之土壤及地下水污染潛勢結果，合計約有100站因查證確認土壤、地下水遭受污染而依土污法第11條或土污法施行細則第8條規定列管，截至目前為止至少尚有70站仍處於污染改善、控制或整治階段²。下列為加油站可能洩漏源分析以及可能原因：

（一）卸油口及卸油管線

卸油口及卸油管線附近常因卸油溢滿或卸油處理不當造成污染，卸油管線如發生銹蝕，卸油過程中亦將造成油品洩漏。

（二）油槽

國內加油站每座大都配置4至5個地下油槽，深度大都位於地下5公尺內；除有卸油管線連接卸油口外，亦有輸油管線連接加油機，油槽設有人孔，供站方以油尺進行人工量油、緊急情況時抽油或日常維護用。測漏管大都設於儲槽區，以監測油槽旁土壤氣體。

（三）輸油管線

輸油管線大都位於地下1公尺內，連接油槽與加油機，一旦管線接合處發生鬆脫現象，將造成油品洩漏。以往調查資料顯示管線區污染潛勢較高，如欲確實掌握加油站污染潛勢，對輸油管線經過區域之調查工作將不可忽視。

（四）泵島(或稱為加油島)

泵島為加油機設置區域，地下亦有輸油管線經過，其連接加油機之接點為最易發生洩漏之區域。

表 1 國內加油站發生油品洩漏之可能原因³

國內加油站發生油品洩漏之可能原因		
項次	主要原因	說明
1	操作管理或設備裝置不當	● 加油過程之疏忽導致油品洩漏地面，進而污染土壤。 ● 加油機未裝設盛油盤，導致維修人員於更換加油槍濾心、閥門、墊片等零件時，殘留油品直接滴落加油機下方土壤。 ● 站方人員進行油槽人孔或陰井清洗作業時，將含有油漬或油花之積水直接倒入排水溝內。
2	卸油過程中發生洩漏及溢滿情形	● 油罐車於卸油過程中或結束後，部分殘留油品洩漏於地面，並經由相關傳輸途徑(如未緊閉之測漏管)污染土壤。 ● 加油站常因油量計算錯誤而使得卸油過量，或卸油過程中因站方與卸油人員之協調錯誤或疏忽造成卸油溢滿。
3	地下油槽及管線腐蝕洩漏	● 因施工不當使得鋼筋與油槽或油管相連接，造成油槽或管線外包覆物質破損而加速腐蝕。 ● 電鍍或管線包覆施工不良，使管線外露與土壤接觸而腐蝕。
4	其他原因	● 長期承受車輛重壓及震盪，導致油管接頭脫落與油品洩漏。 ● 因地震等天然災害造成油槽晃動傾斜及管線斷裂脫落，造成洩漏。 ● 油槽組出油口端沉油泵頭內部銜接處之 O 型環破損老化，造成泵體內油品溢漏至人孔底部，再由空隙滲漏至土壤中。由於此處之油品滲漏量甚少，不易由總量管制察覺，惟長時間滲漏之結果亦會造成嚴重污染。

1-2-3 非水相液體污染途徑

非水相液體(Non-Aqueous Phase Liquid, NAPL)其物質特性難溶於水，會獨自形成一個分離相液體流動。可依其比重區分為比水輕非水相液體 (Light Non-Aqueous Phase Liquid, 簡稱 LNAPL) 與比水重非水相液體 (Dight Non-Aqueous Phase Liquid, 簡稱 DNAPL) 兩類，前者可能經由揮發、毛細管流、擴散、吸附及攝食等方式分別進入空氣、土壤及生物體中；後者則沉於水體底部而吸附或滲入構成阻水層之土壤或岩石中。此外，兩者都可能溶解少量於水中，亦可能進行分解，更可能隨地下水流向下游傳輸(如圖2)。常見的 LNAPL 為汽油、煤油、柴油等石油碳氫化合物，所以 LNAPL 污染通常發生於石油煉製、加油站、儲油槽等地。常見的 DNAPL 為三氯乙烯 (TCE)、四氯乙烯 (PCE) 等含氯有機溶劑。由污染物之物化特性之不同，再加上地質之不均勻性與多變性，使土壤及地下水污染整治工作，相對提高其困難度⁴。

NAPL 在含水層中的移動、分佈與可溶性污染大不相同。當 NAPL 自污染源流出時需先穿過通氣層土壤 (vadoze zone)。此層土壤空隙中有水也有空氣。NAPL 滲流經過通氣層時一部份揮發成氣相，一部份微溶於水中，其餘的則受重力影響向下滲漏。當觸及地下水位面後，若為 LNAPL，則會聚集於地下水位面之上，逐漸沿著地下水位面作橫向擴散。若為 DNAPL 則會穿透地下水位面進入飽和含水層，繼續向下沈陷。由於在飽和層中土壤孔隙飽和水分，所以 DNAPL 無法轉為氣相而揮發，當連續相的 DNAPL 向下沈陷時，若碰到細質地土層或岩層而無法穿透時，將堆積形成停滯的 DNAPL「池」(如圖3)。

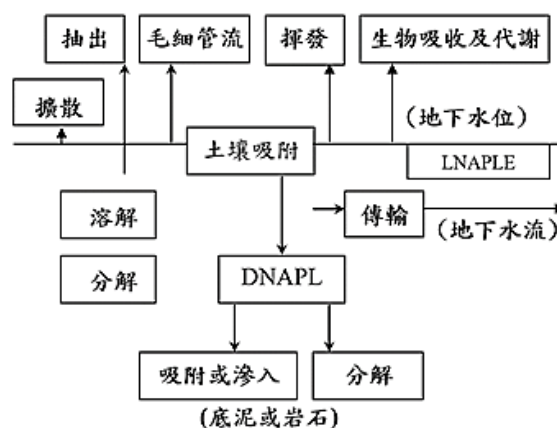


圖 2 地下水污染物之宿命

污染物移動

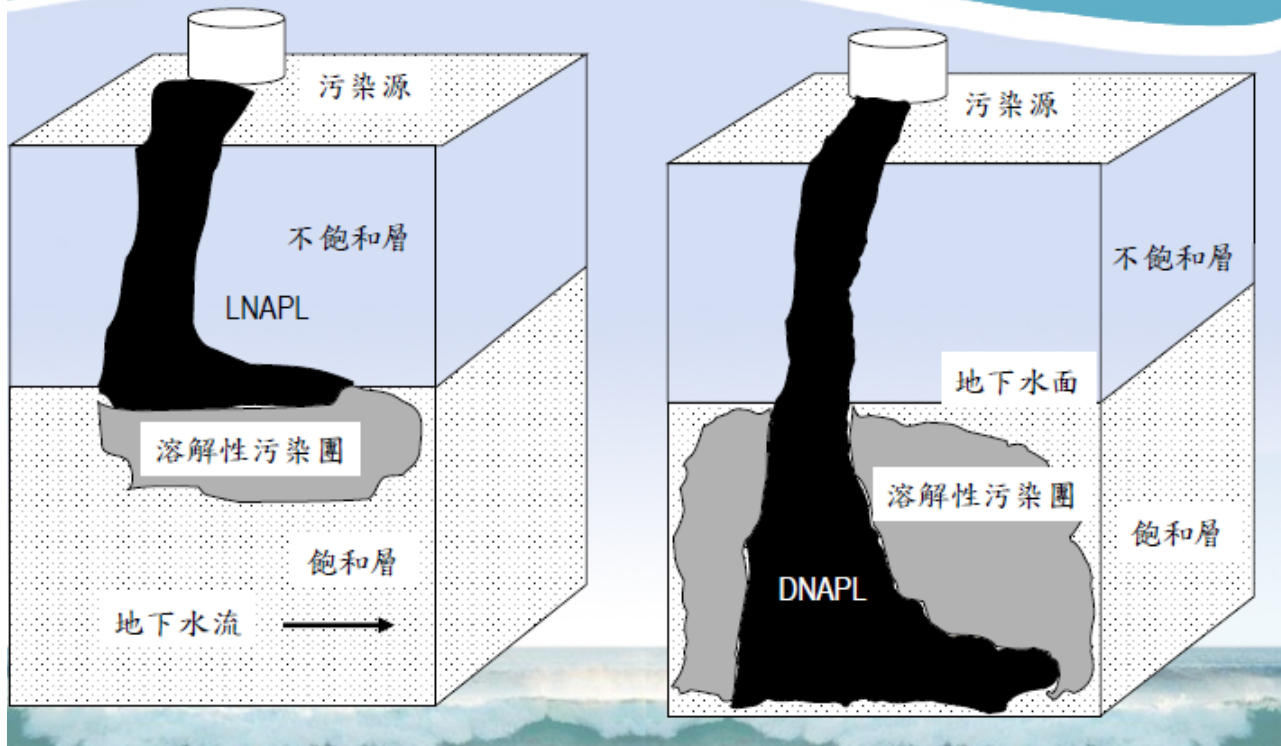


圖 3 LNAPL 與 DNAPL 在地下水中之分佈

1-2-4 污染物 LNAPL 傳輸

當 LNAPL 發生洩漏至土層過程，可分為三個階段：污染物進入地表下、洩漏至飽和帶及最後污染源停滯，如圖4所示。

一開始隨著重力影響將油品往地表下移動，但在非飽和土層移動中會伴隨生物降解、揮發、吸附、傳輸擴散及化學反應等因素，使得 LNAPL 在地下傳輸及分佈難以掌握。油品在土壤中向下傳輸時，部分經由孔隙揮發至地表成為蒸汽相(Vapor Phase)，而有部分成為吸附在土壤顆粒表面的吸附相(Adsorbed Phase)，當 LNAPL 洩漏量未累積超過殘留飽和度時，則會以殘留飽和度留存在非飽和層孔隙中形成殘餘相(Residual Phase)，若有較多洩漏量使其繼續往下傳輸擴散直到飽和帶。在 LNAPL 進入飽和帶前，會先堆積在飽和帶上的毛細緣層(Capillary Fringe)形成浮油面，以自由相形式隨著水力梯度向下游移動。

隨著堆積量增加逐漸產生局部高壓，使該層形成向下凹面，終至突破毛細緣層而進入地下水中，進一步溶解於水中成為溶解相並隨著地下水流動。最後當洩漏源不再繼續發生洩漏行為，在先前以存在土壤中的油品量逐漸減少，以再次回到殘於飽和困於孔隙中，而在飽和帶部分也隨堆積量減少逐漸降低壓力，使在 LNAPL 與飽和界面之凹面稍微回升，但仍有部分會留存在飽和面下持續溶解至地下水中往下游散佈，造成二次污染來源。所以 LNAPL 發生洩漏會以氣相、吸附相、殘餘相及自由相存於土壤⁴。

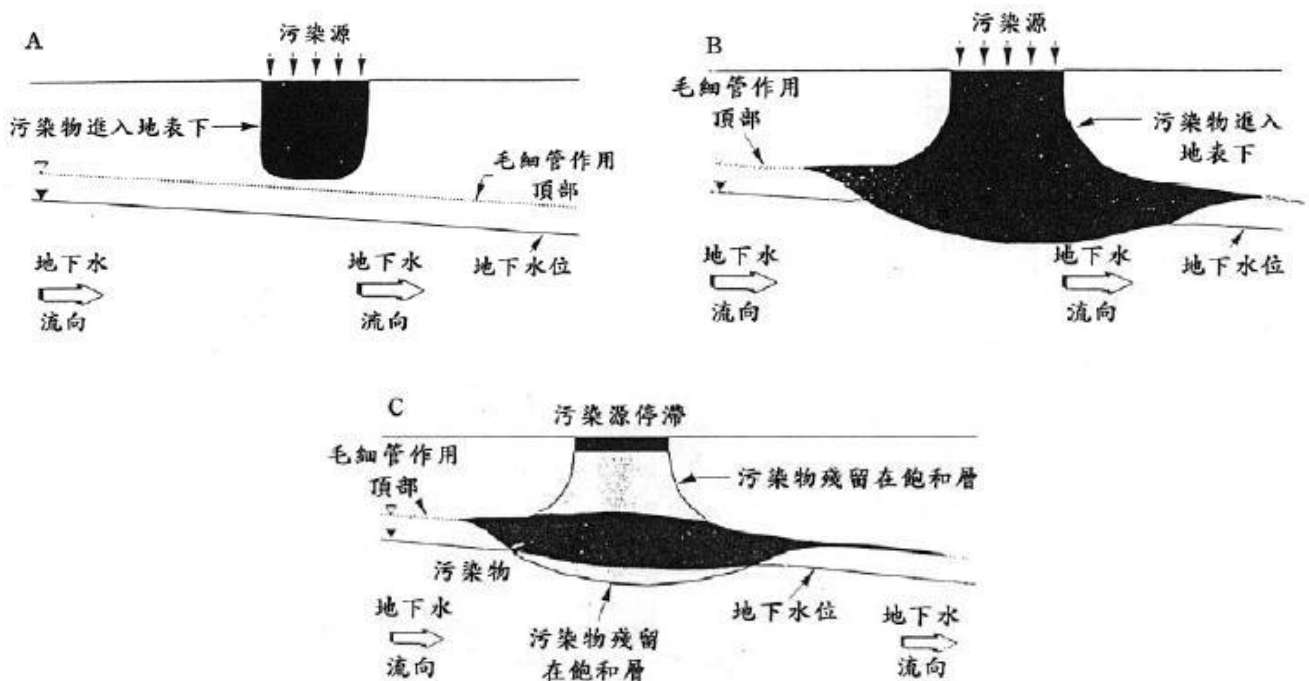


圖 4 LNAPL 發生洩漏至土層過程

1-1 比水輕非水相液體整治法

1-3-1 土壤氣體抽取法/空氣注入法

空氣注入法是一個現地整治技術，主要去除之污染物為揮發性有機物及部分的燃料油，藉由注入空氣在地下水中產生氣泡，將水中污染物趕出到不飽和層中，再配合氣體抽取設備將氣體抽至地面處理（如圖5）。由於注入氣體之緣故，因此可增加地下水及不飽和層中氧氣濃度，也可以提升污染物之生物降解作用。相對於傳統上抽取飽和層地下水至地面處理之抽取處理法，本方法較少廢水處理問題，而空氣注入法在操作不當的情況下，氣體分布不均勻可能會造成污染團擴大，因此使用上須特別小心，且此方法通常需要數年時間才能達到整治效果⁵。

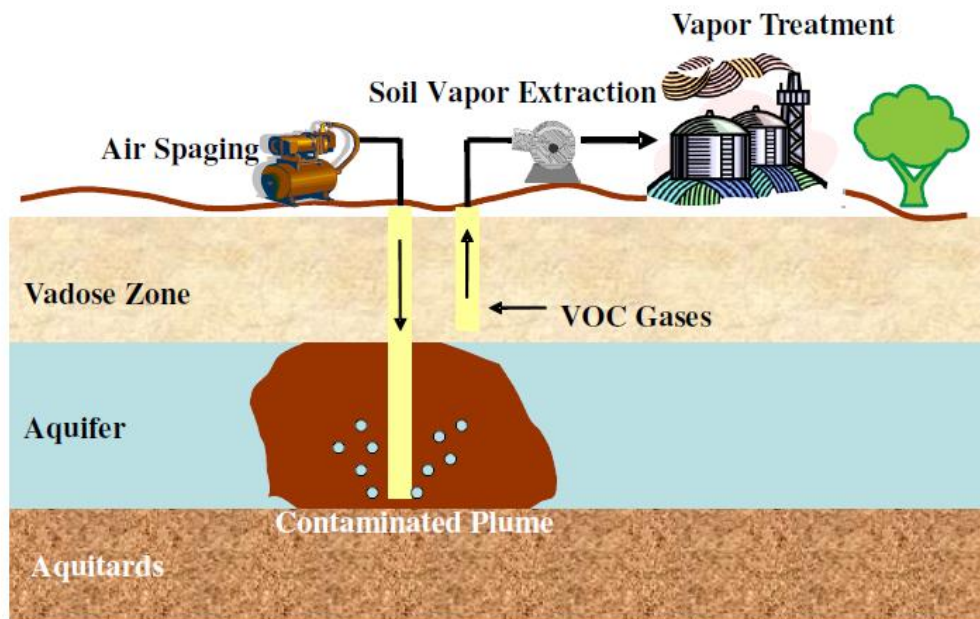


圖 5 空氣注入法示意圖

1-3-2 現地熱處理法

現地熱處理法(in-situ thermal treatment)指將高溫熱空氣、熱水或蒸汽注入地下環境中，或利用電阻、電磁或加熱的方式，使土壤中之有機物藉由揮發、汽化、脫附及移動等機制，將有機污染物(尤其是非水相液體)移動化，並配合適當之不飽和層抽氣，將揮發之物質抽出以達到整治的目的(如圖6)。現地熱處理法中以蒸汽注入法發展較早，該法亦稱為蒸汽氣提(steam stripping)，係將蒸汽注入到污染區域，污染物被注入之蒸汽所蒸發或溶解，而朝真空抽除井移動，進而提昇傳統SVE系統之成效。蒸汽注入技術常用於中至高穿透度土壤，可使污染物隨水蒸汽移動距離較遠。除此之外，對於淺層土壤而言，需要一低滲透度表面層以預防蒸汽貫穿至地面。熱空氣注入技術與蒸汽注入法類似，僅以熱空氣取代蒸汽。一般而言，熱空氣之供給是透過注入井或經由一大型混合螺旋鑽注入。熱空氣主要之優點為相對成本較低，且容易供給，但也因為空氣之相對熱容量較低，故對於地表下之熱傳而言，實際之效率並不高⁵。

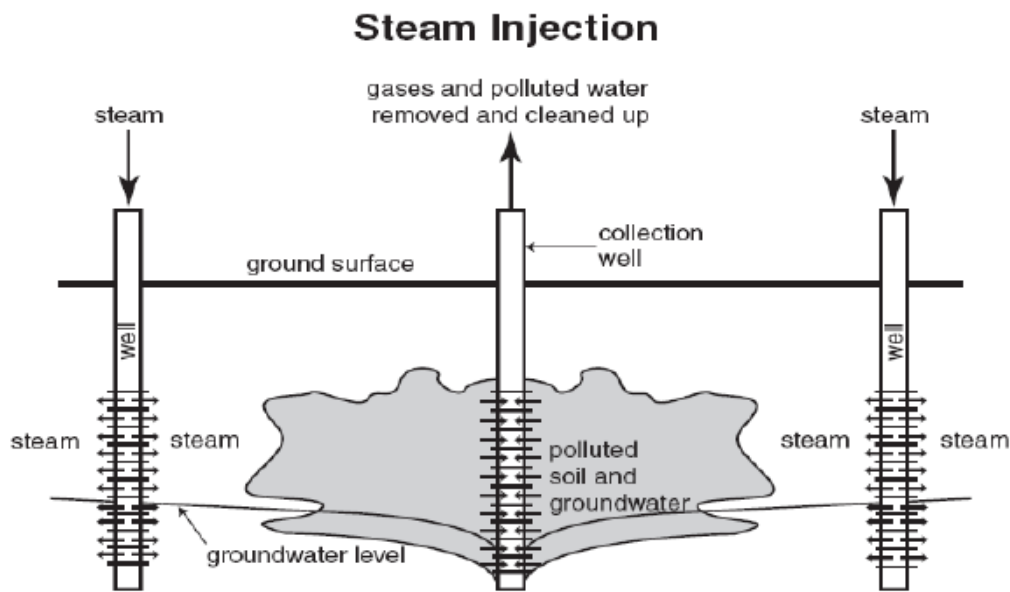


圖 6 現地熱處理法示意圖

1-3-3 雙向抽除法

雙相抽除法亦稱為多相抽除法(multi-phase extraction)、真空抽除(vacuum-enhanced extraction)或是生物漱洗法(bioslurping)，主要於污染區土壤上方，設置回收井，於井中設置泵，以移除土壤及地下水中不同型態的污染物質，包括液態之地下水自由相、溶解相，以及不飽和土壤層中氣態之揮發性有機物等物質，屬於油、水、氣可同時抽除處理之整治技術。抽出之污染物，再經處理後排放、廢棄或是回收。

雙相抽除法在不飽和土壤層中，由於土壤氣體遭不斷的抽除，造成不飽和層趨向真空的狀態，而也因為回收井附近之抽氣作用，使得污染區以外之遠方乾淨土壤氣體得以引入，造成通氣氣流之現象，持續補助整治區之土壤層供氣供氧，產生類似生物通氣法之作用，如此可以加強不飽和層土壤層之生物降解作用。

雙相抽除法特別適用於油品類污染之場址，尤其是在自由相之浮油尚未移除之前，並不適合直接利用生物或化學方法進行整治。因此，在污染場址採取多種整治策略的原則下，針對有浮油的場址，雙相抽除法往往優先於其他整治方法，被選用於處理地下環境中之污染物。

在雙相抽除法系統的配置上，大致可分為單泵與雙泵兩種系統(如圖7)。單泵與雙泵的差異，主要在於單泵系統係採用單一泵同時從回收井中回收浮油與地下水，雙泵系統則是一組泵抽取浮油，另外有一組泵抽取地下水同時提供土壤污染整治時必要的水位洩降²。

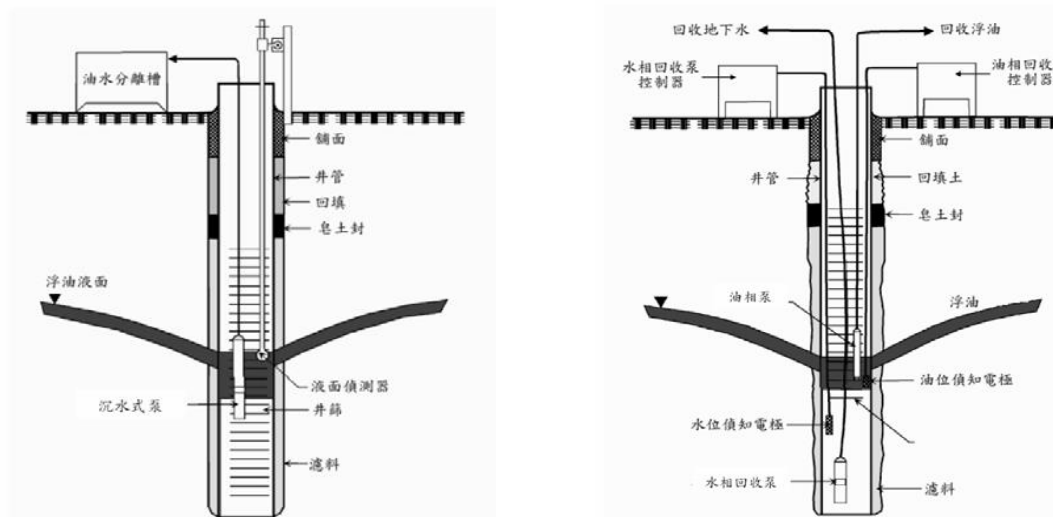


圖 7 (A)單泵回收井設備 (B)雙泵回收井設備

表 2 雙相抽除法優缺點

優點	缺點
1. 廣泛適用於各種條件之地質狀況，機具設備較容易獲得。	1. 單泵雙相抽除法在高滲透性地質特性場址中，要達到整治目標所需之經費較高；而雙泵雙相抽除法在低滲透性地質特性場址可能效果不好。
2. 處理設施運作之空間需求較小；在有建物或其他地上物之地方，也能輕易施工建置。	2. 在地下水水位變動較大之區域難以處理。
3. 較短之處理時間(一般在最適條件下操作約為至 6 個月至 2 年)。	3. 處理抽除之土壤氣體或是分離油、水兩相之經費可能較高。
4. 增加污染地下水之抽除速率。	4. 必須設置能夠處理大量地下水的設備。
5. 可以應用於有浮油的場址，並且可以結合其他整治技術併行。	5. 須有特殊的機器設備以及有經驗的操作及試驗技術。

1-4 應用於加油站比水輕非水相液體汙染之油水分離設備

油水分離之原理是利用重力作用，使廢水中所含的自由油(Free Oil)與漂浮油(Flotating Oil)，依據其比重比水輕在水中可以上浮的特性與水分離。由於LNAPL密度比水滴，故可用本方法使之自然上浮而分離之，但如果是 DNAPL 則需要靠沉澱法去除。對於 LNAPL 來說，若其體積愈大，分離的效果愈好；若油脂呈分散狀(Dispersed)，則需要添加混凝劑與助凝劑，配合浮除法，方可有效去除，至於溶解性的油脂，則需要靠生物分解或活性碳吸附來去除之。

1-4-1 API 油水分離器 (API Separators)

API 油水分離器(API Separators) (如圖8) 是由美國石油學會(American Petroleum Institute)所研發，也以此為名，是最早被使用的油水分離器。API 被設計來處理層流狀態($Re < 1.0$)，粒徑大於 $150\mu m$ ，較容易上浮形成自由油之油滴，對於粒徑小於 $150\mu m$ 之油滴，其攔截效果就有限。設計上，水力停留時間一般為1.5~2.0小時，可將含油量從400~1,000mg/L 降至150mg/L 以廢水下，所以初濃度越高時，去除率也越高。API 易於操作，但建造費高、所需空間大並且有蒸發損失及火災的危險性，在寒帶地區為防凍所需的額外花發等均為 API 的缺點。API 的構造，一般寬度(W)小於6.0m，若是以人工清理浮油，則單格寬度不可超過3m，深度(H)介於1.5~2.0m，以便於操作維護，另外超高0.4m。一般每格長寬比(L/W)大於4，深寬比($H/W = 0.3 - 0.4$)，底部0.01~0.02的坡度。分離槽中平均水平流速 V_h ，在符合 $0.12m/min \leq V_h \leq 0.3m/min$ 的條件下，決定寬度及深度⁶。

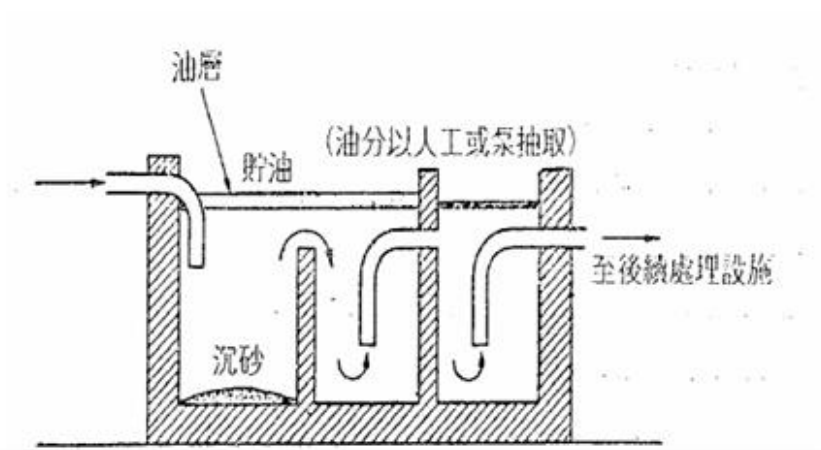


圖 8多段式 API 油水分離器

1-4-2 PPI 油水分離器 (Parallel-Plates Interceptor)

PPI(Parallel-Plates Interceptor)為傳統 API 加裝平行傾斜板組的改良結構，是由殼牌公司(Shell Oil Co.)於1950年推出問市。PPI 上平行板的厚1.0~1.55mm，傾斜45度，板間距20~50mm，因此當油粒進入平行板組後，可以很容易與平行板接觸而被“捕捉”，油在每一板之下層聚結後，沿著板面上移至液面而被刮除。固體粒子則集結於板之上層面，然後相反方向滑降至底部，而被抽出槽體(如圖9)。

PPI係根據傾斜板提高沉澱槽沉降面積的原理(有效面積為所有板的水乎投影面積之和)而設計的，故能減少油水分離器之溢流率，同時比API的水力半徑小，雷諾數及福祿數(Froude Number)均減小，減少了亂流及短流的程度。PPI 分離器可完全分離90um 以上的油粒，60~90um 的油粒去除率約90%；30~60um 油粒去約80%。槽內平均流速=0.4~0.6m/min，水力停留時間=30min⁶。

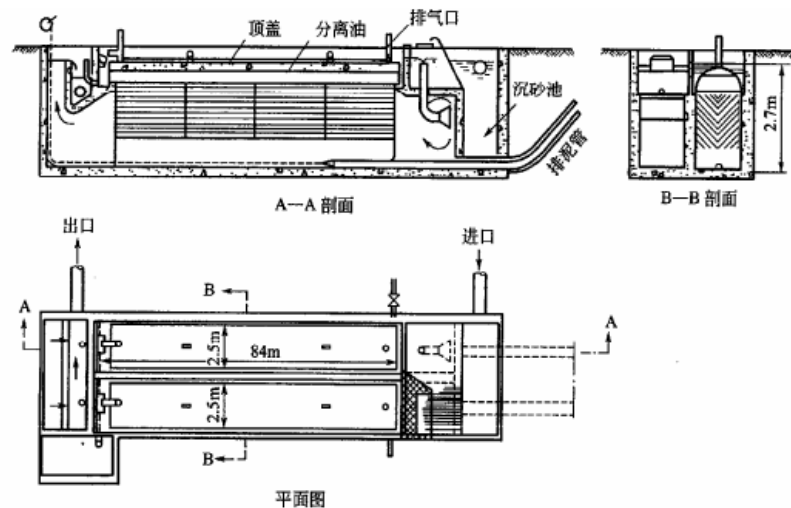


圖 9 PPI 油水分離器示意圖

1-4-3 CPI 分離器(Corrugated Plate Interceptor)

CPI(Corrugated Plate Interceptor)是將 PPI 分離器中之平行板換成有波紋平行的浪板而已，如此可增加油粒與板之接觸面積，但並不增加板之投影面積，其板與水平夾角仍為45度，基本構造如圖九，此種改良式 PPI 結構(如圖10)，約在1970年開發完成。其性能方面，大約粒徑在60um 以上的油滴可完全去除，20~40um 之油粒去除率約90%，0~20um 之油粒去除率約60%。

Figure 1 is a schematic diagram of the oil and sludge separation process. The top part is a plan view showing the layout of the tank with dimensions in cm. It includes an '油回收池' (oil recovery pool), a '集油管' (oil collection pipe), and a '流出' (outlet). The bottom part is a cross-section 'A-A' showing the internal structure, including a skimmer, a sludge collector, and a '油' (oil) layer. Dimensions for the cross-section are also provided.

16

1-4-4 改良式 CPI 分離器

目前用於地下水整治的油水分離器以改良式 CPI (Corrugated Plate Interceptor) 分離器為主，是經由特殊設計之波浪板 (Corrugated Plates) 及其組合，如此可增加油粒與板之接觸面積，以製造粒子(油粒或沉降顆粒)與板，及粒子與粒子間之碰撞機會，提升處理效果。材質方面大多選用表面光滑、具疏油性、質量輕、耐腐蝕之聚酯玻璃。此外，減少分離器內流體紊流及產生之抑制水流之混動亦是改良型 CPI 分離器設計時要求之重點。圖11.為 SLANT RIB COALESCING TYPE (SRC) 之基本構造之型式。廢水經管線流入 CPI 分離池後，由分散隔板之作用，使水流分散、均勻流入 SRC 浪板箱之內，此時，較大顆粒之固體將直接落入污泥收集區中，而不進入 SRC 浪板箱。SRC PACKS 內有稜紋的板(RIBBED PLATES)是以與水流方向垂直的方式所排列的，板間距約20mm，從側面看去，稜紋板之安排與水平的夾角約為45度 如圖11.(a)。從進流端向出水端提升。由於板之構造是具有稜紋的，因此，水流通過時與板之接觸面增大，這使得水中之油粒(小至20 μ)先吸附於板之折角處，待油粒彼此凝聚成較大顆粒時，則浮力將會大於油與板間之吸附力，使得油粒脫離板面上升至水面，達到增進油水分離之效果如圖11(b)。水中之懸浮顆粒進入 SRC PACKS 後會撞擊到板上之稜紋，而經稜紋板之輸送而掉入污泥收集區內 如圖11.(c)所示。具有45度斜角之污泥收集區是為了方便沈降污泥的移除。與水分離後之浮油渣與污泥，則再分別經由重力與機械加壓的方式脫離 CPI 分離池，送往後續的處理單元，CPI 之放流水則送往下一單元，進行中和與混凝，準備進 DAF 系統。

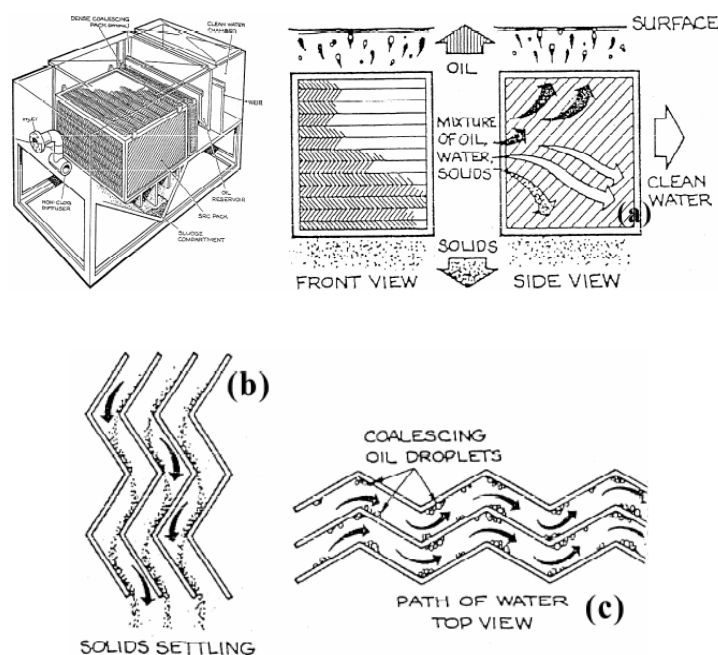


圖 11 改良式 CPI 油水分離器(SRC)示意圖

CPI 分離池之操作十分簡單，並沒有太複雜的機械設備或儀器，但為了確保 CPI 分離池的處理效果，以下為使用上的注意事項：

1.浮油的厚度需保持在適當的範圍之內。一般約為2英吋到14英吋之間。厚度太薄時，則水份亦可能溢流進入污油槽，厚度太厚時，則油份可能經由底端進入放流水槽；二者均會降低油水分離之效果。以及如果進流廢水之游離態油乳化會降低分離之效果。

2.污泥需適時清除。隨著進流水水質、水量的變化，污泥的沈積情況可能有所變化，清除之頻率與時機最好依實際狀況而定。

浪板箱必需定時清洗。清洗方式是利用加壓空氣或是水洗，以保持浪板箱內之清潔，避免油污沈積在浪板箱內，降低了 CPI 分離池的處理之效果⁶。

1-4-5 油水分離設備發展展望

就我國而言，新穎技術之推動核心目前仍以政府與學界為主，對於商業市場之參與程度相較仍低。探究其主因在於成本效益的問題，目前國內土壤及地下水整治工程市場上之每污染單位處理成本尚不及歐美日等環保先進國家之一半（此即為商業市場上業主可接受之污染整治成本），或由專業人力待遇約為其25%~40%間即可窺見一二；而我國又為環境技術領域之後進者，技術開發亦顯著落後於前述諸國，顯示新穎技術完全自國外引進不易達成之原因與民間之接受度息息相關。目前唯有加強國內之產官學合作，並鼓勵民間專業從業機構強化其新技術研發，環保署近年已開始推動與國內學界合作開發於污染整治領域之新穎技術。此外，單一的整治技術常無法應付現地複雜的狀況或滿足各個場址復育之需求。因此，土壤及地下水之整治方式若以結合性的整治列車技術進行，較易達污染物完全去除之目的。例如，結合化學氧化法及生物復育法整治有機物污染場址，往往較此二種方法單獨使用時佳，化學氧化法可克服生物復育法上的一些限制（如毒性抑制及持久性污染物），可將複雜之有機污染物氧化成較為簡單之物質後，降低毒性或增加溶解性，再由地下生物接續進行處理。目前之污染整治與發展以整合各類技術於場址不同之時間、空間予以系統化之執行，故如何充分運用既有的成熟調查與整治技術，並進一步研發及引進新技術之互相結合，同時能針對國內環境、國情予以落實為本土化具成本效益之技術，實為刻不容緩的工作。

綠色整治技術雖為一較新之整治概念，惟目前某些應用之整治技術已相當程度符合其條件。若能結合整治列車及綠色整治之概念，將現有技術進行整合成，發展出一綠色整治列車系統，不但可使整治技術應用上更具環境友善性，亦可加速場址之整治時程⁷。

第二章、研究目的

地下水為重要經濟物資，但其污染源多為支撐經濟發展的工業，農業及攸民生的產業。工業安全、環境保育、與經濟發展的均衡發展實為促進現代化的重要因素。非水相液體污染物一般稱為 NAPL (Non Aqueous Phase Liquid)，為地下水中較不容易被微生物分解，危害度較高之污染物。NAPL 多為微溶於水的有機碳氫化合物，比水輕的稱為 LNAPL (Light NAPL)。LNAPL 污染來源常為加油站儲存槽及輸油管線的滲漏所致。然而，許多 LNAPL 致癌機率相當高；世界衛生組織飲用水標準訂定每公升水中苯及三氯乙烯不得超過0.005毫克，對致癌機率更高的氯乙烯則為每公升水中不得超過0.002毫克。此類污染物若未經及時處理將殘存於土壤中，造成環境上的危害，而 LNAPL 更可能穿過土壤不飽和層進而污染下水源造成廣泛性的污染危害，其所造成的生物危害更是難以衡定。

本計畫研究開發重點於建立一可應用於 LNAPL 地下水污染物之油水分離系統，引入革新的油水分離原理，使用高親水性雙離子分子修飾的網目並加以模組化，以利用於各種實際用途狀況的使用，如處理加油站、河川或海洋漏油事件等。未來預期將技術技轉給廠商做商業化模組，以解決環保問題，或結合其他綠色整治技術使環境更友善，建立完善之土壤與地下水污染防治體系。

第三章、文獻探討

3-1 親水性表面修飾

3-1-1 聚乙二醇材料

聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)，具有 $-(CH_2CH_2O)_n$ -重負單元的現狀(linear)或枝狀(branched)以及中性的高分子。高 n 為2-15時，一般稱為 Oligo ethylene glycol(OEG)。由於 PEG 本身不具毒性和微弱的免疫原性，不易與其他分子作用，且具有好的生物相容性。另外，當 PEG 修飾於材料表面時，其結構中大量的氧原子會和所在環境中的水分子形成氫鍵，於材料表面形成一層厚實的涵水層，產生體積排斥效應，便免材料表面和其他分子發生接觸⁸，達到抵抗生物分子沾黏的效果。其抵抗生物分子沾黏的能力，取決於含水層的強度，不同的分子量、排列密度、高分子鍊的構型也均會影響⁹。

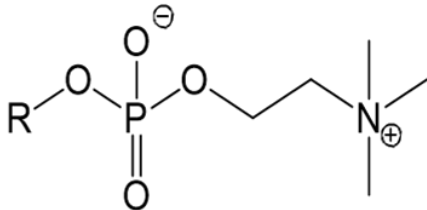
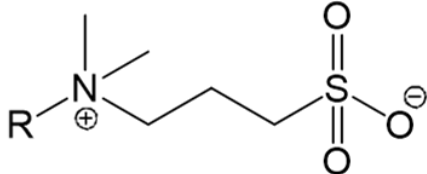
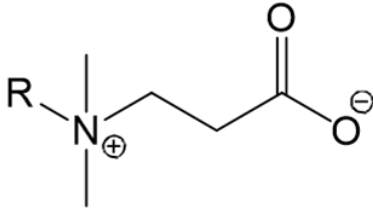
正因為 PEG 的高生物相容性(biocompatibility)、親水性(hydrophilicity)、分子的柔軟彈性(flexibility)、分子鍊的機動性(chain mobility)以及高立體排斥效應(steric exclusion volume)，其被廣泛應用於生醫材料的表面修飾以及各種不同的研究領域¹⁰。儘管 PEG 已是一種廣泛使用之材料，但是也有越來越多相關文獻指出當其暴露於含氧氣或含過渡金屬的環境下，氫氧根容易自行氧化之情形¹¹。另外，在溫度高於攝氏35度或是更高溫、高離子強度的環境下¹²，都會造成 PEG 材料結構發生團聚，使材料失去水合能力¹³。

3-1-2 雙離子材料

雙離子材料擁有電中性的性質，藉由靜電偶合作用與水產生交互作用，使這類材料有出色的超親水性質且在有氧的環境下具高穩定性，以及其 pH 值和離子強度的靈敏度。材料的發想來自細胞細胞膜外壁的磷脂質結構，磷脂質分子為兩性分子，分為親水(hydrophilic)的頭端和疏水(hydrophobic)的尾端，文獻指出具有雙離子(zwitterionic)電中性細胞膜外側的磷酸膽鹼(phosphatidylcholine)是讓細胞膜外層能形成抗吸附表面的主要成分¹⁴，能防止其他生物分子吸附，並且被證實有良好的生物相容性。近年來許多學者都藉由模仿人類細胞膜結構朝此類雙離子電中性的仿生材料研究，如：phosphobetaine(PC)¹⁵、sulfobetaine(SB)¹⁶、和 carboxybetaine(CB)¹⁷等材料，如表 3 所示。

在2001年，Whitesides 等人提出新的類 PC 官能機結構，並利用化學自組裝單分子膜的方式使其修飾於金表面上，調控不同的表面帶電性，探討不同電性表面對於蛋白質的吸附之影響¹⁶。結果顯示，只要表面呈現電中性，不論正負電荷如何排列，甚至是帶有正負離子的高分子以等比例隨意排列於表面，皆具有良好的蛋白質吸附效果。這是由於兩性雙離子為一同時帶有正電荷和負電荷基團，其正電荷和負電荷基團，可藉由靜電偶合作用和環境中的水作用，形成含水層。並且雙離子材料對於溫度、pH 值、鹽濃度有良好的耐受性，能夠更穩定的修飾於材料表面，賦予材料表面親水性、生物相容性以及抗生物沾黏之能力¹⁸。

表 3 常見之雙離子與其官能基

常見雙離子	官能機結構
Phosphobetaine(PC)	 <chem>R-O-P(=O)([O-])OCC[N+](C)(C)C</chem>
Sulfobetaine(SB)	 <chem>R[N+](C)(C)CCCS(=O)(=O)[O-]</chem>
Carboxybetaine(CB)	 <chem>R[N+](C)(C)CCC(=O)[O-]</chem>

3-2 自組裝膜應用於表面修飾

目前以表面接枝“graft to”的策略方法已經被用來實現快速和大面積的表面塗層^{17, 19}。自組裝膜(Self-assembled monolayers, SAMs)修飾自1980年發表後已經吸引相當大的關注²⁰。自組裝膜是利用固體表面在溶液中吸附活性物質而形成的有序分子結構，其基本原理是通過固-液介面間的化學吸附或化學反應，在基板表面上形成化學鍵連接且取向緊密排列的二維有序單層膜，而與 Langmuir-Blodgett(LB)膜相比，其製備方法簡單且具有更高的穩定性。

SAMs 從組成結構上可分為三部分²¹，一是分子的頭基(錨固基團)，它與基板表面上的反應點以共價鍵(如 Si-O 鍵及 Au-S 鍵等)或離子鍵結合，這是一個放熱反應，活性分子會盡可能佔據基板表面的反應點；二是分子的烷基鏈，鏈與鏈之間靠凡德瓦爾作用使活性分子在固體表面有序且緊密的排列，相互作用能一般小於40kJ/mol，分子鏈中間可通過分子設計引入特殊的間團使 SAMs 具有特殊的物理化學性質；三是分子末端基團，其意義在於通過選擇末端基團已獲得不同物理化學性能的介面，如圖12所示。可用性取決於其化學錨固基團與相對應的基板。常用的錨定分子包括硫醇、矽烷和磷酸鹽²²。最近，攜帶多種官能團的組裝機團已經被大量開發，從而構成了一個工具包，用於處理再分子等級的表面性能。

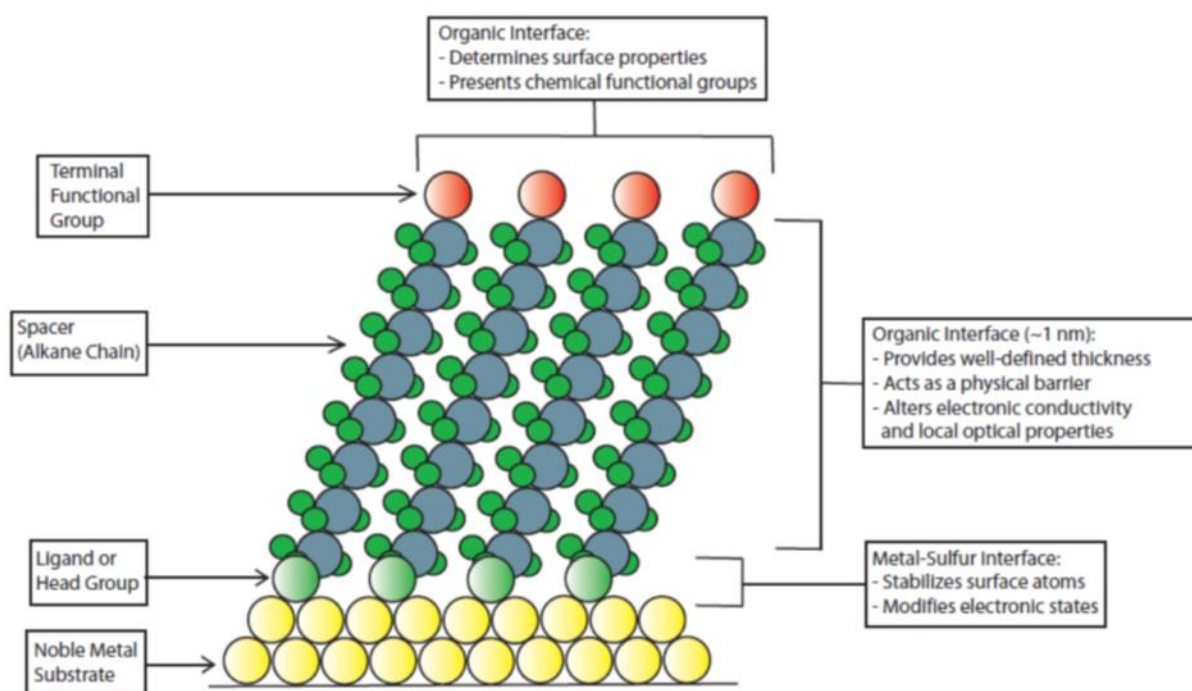


圖 12 自組裝組成結構

3-3 表面潤濕性

使表面產生濕潤性的因素，在於當一滴水珠接觸到固體表面時，為了使這水珠在固、液和氣體的三相共存介面形成最低的能量狀態，水滴與固態介面會形成一特定的接觸角度(contact angle)，可以利用楊式模型(Young's equation)描寫之²³。在較高能量的表面所形成的接觸角會低於較低的能量表面。利用化學或是物理的進行表面上的改質，使表面呈現超親水性或超疏水性的技術，已經廣泛被應用於各種領域上²⁴，像是抗表面起霧、油水分離等。

最近，因為薄膜科技的蓬勃發展對油水分離的純化效率、選擇性和質通量(mass flux)帶來了新的契機²⁵。藉由薄膜和超親油材料結合，將超親油材料修飾在薄膜表面，這樣的超疏水膜能賦予薄膜具有選擇的能力，當油水混和溶液通過表面時，薄膜會予許油直接通過表面達到油水分離的效果，但是這樣的油水分離設備薄膜表面容易被油汙染，使系統失去原有的分離效率和通透率²⁶。此外，和 LNAPL 相比水的密度較高，所以水相較 LNAPL 來說，最先和薄膜表面接觸形成一層水層隔絕了油與表面的滲透和吸附。相反的，親水性的表面並具有自清潔性避免污染物破壞了油水分離設備性能，使其延長的壽命被受高度期望。

3-4 矽烷官能基修飾

最近，研究開發出一種簡單又有效的表面改質策略，可使表面帶有表面超親水和水下超疏油(superoleophobicity)的性質，此特性來源於兩性雙離子材料 SBSi 為主要成分的塗料，SBSi 可藉由矽烷基作為錨固基團，在不銹鋼網目、玻璃和金屬等氧化表面上形成單層的自組裝膜，如圖13所示，並且不需要經過太多的加工程序。經由此塗料修飾後的表面具有優良的親水性，使表面保持濕潤狀態，並且修飾後的表面具有良好的穩定性，可長期暴露在高溫以及 UV 照射的環境。此種塗料可以應用於需帶有防霧或自潔能力的玻璃表面上，像是內視鏡、心導管，又因為它的超親水性質使得其在油水分離領域上具有可被開發的潛力。

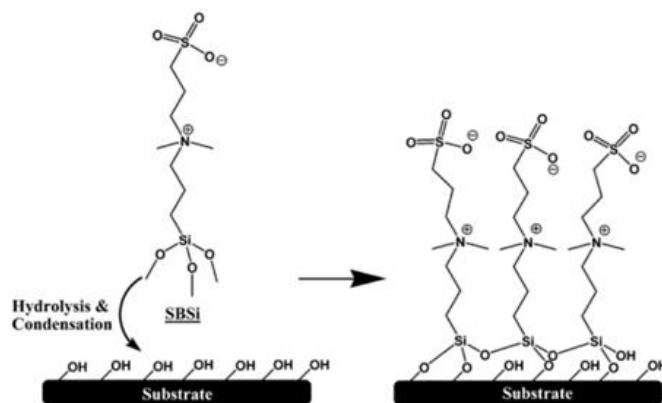


圖 13 SBSi 修飾於表面形式示意圖

3-5矽烷材料應用上的問題

矽烷材料常被修飾於玻璃、矽膠等氧化物，於生醫材料、感測器、奈米科技佔有重要地位。縱使矽烷材料於應用上已非常普及，尚有需要解決的問題，如矽烷材料對水非常敏感，容易使矽烷官能基造成水解現象，進而使修飾表面產生聚集以及表面不均勻之現象。由於無機金屬氧化物顆粒表面離子配位不飽和，傾向於配位水分子，對大多數氧化物，吸附的水分子很容易造成解離，導致氧化物表面的羥基化。矽烷材料修飾於基材之反應可分為無水及有水兩種情況。在無水條件下，矽烷官能基會直接與基材表面羥基反應，如圖14，此種條件下，矽烷官能基之間不會產生反應而互相縮和，易於實現單分子層修飾。

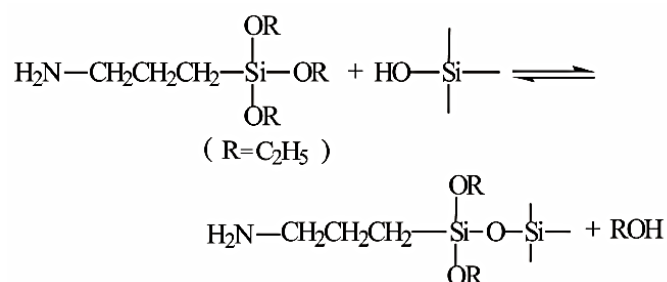


圖 14 矽烷官能基與基材表面羥基反應

在有水條件下，矽烷官能基會水解成羥基，如式圖15 (a)，再與基材表面之羥基反應，脫水形成 Si-O-Si 鍵結，如式圖15 (b)。由於矽烷官能基水解後，其基團被羥基取代，導致水解產物容易相互縮合，形成聚矽烷類物質，如式圖15 (c)，容易在基材表面縮合形成不規則的矽烷多分子修飾層。磺甜菜鹼兩性離子分子 (Sulfobetaine Silane, SBSi) 帶有三個矽烷官能基團，與基材表面羥基鍵結有分為單、雙、三之三種情況，同時，接枝在基材表面的矽烷分子會產生橫向交聯，生成不規則的多層矽烷分子層²⁷。

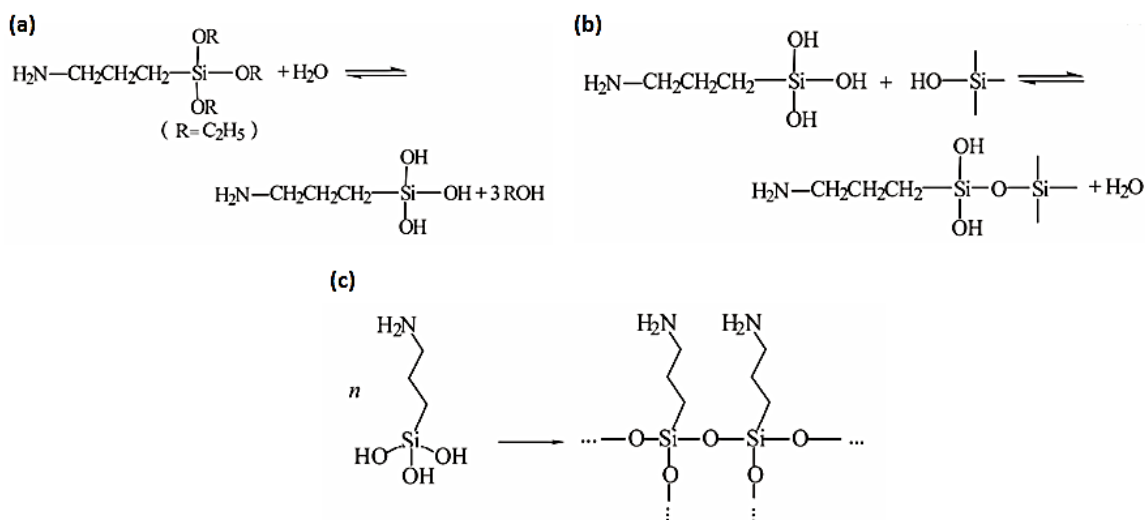


圖 15 矽烷官能基水解反應

第四章、研究方法與過程

4-1 材料合成與分子結構鑑定

4-1-1 磺甜菜鹼兩性離子分子(Sulfobetaine Silane,SBSi)合成

將28.5克的（N，N-二甲基氨基丙基）三甲氧基矽烷與3克的1,3-丙磺酸內酯溶解於25毫升的無水丙酮中，並於氮氣保護下於常溫反應6小時，如圖16.。將白色的沉澱物以 G3孔徑的分子篩過濾，並以無水丙酮清洗，最後在真空下乾燥與收集。可收得5.1克的 SBSi，產率為64.2%。分子結構經¹H 谱核磁共振儀檢測與液相質譜儀檢測²⁸。

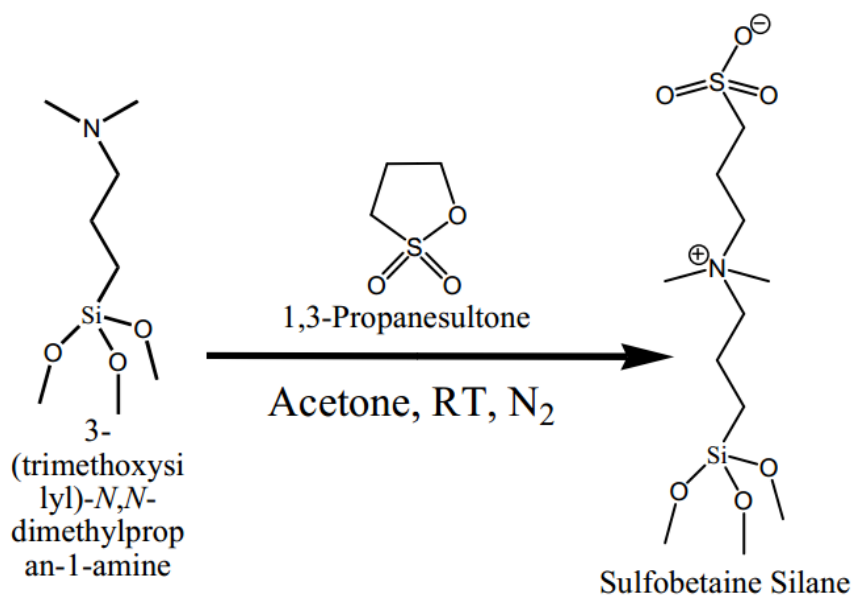


圖 16 SBSi 於表面進行脫水反應形成塗層

4-2 基材修飾與表面鑑定

4-2-1 修飾磺甜菜鹼兩性離子分子於基材表面

本研究選用不同網目孔徑的304不銹鋼網目為修飾基材。依序以10%十二烷基硫酸鈉溶液,去離子水與丙酮清洗基材,基板以氧氣電漿(Harrick air-plasma cleaner, PDC-32G)處理10分鐘(功率為18 W, 真空值0.3 Torr)。隨後迅速將基材浸泡於5mM的 SBSi 酒精溶液, 並加入2%的醋酸以及8%去離子水促進矽烷基水解。加熱60度反應4小時後, 將基材以乙醇超音波洗震10分鐘, 移除未反應物。最後將基材放入80°C烘箱1小時, 進行縮合反應將 SBSi 共價鍵結於基材表面, 如圖17²⁹。

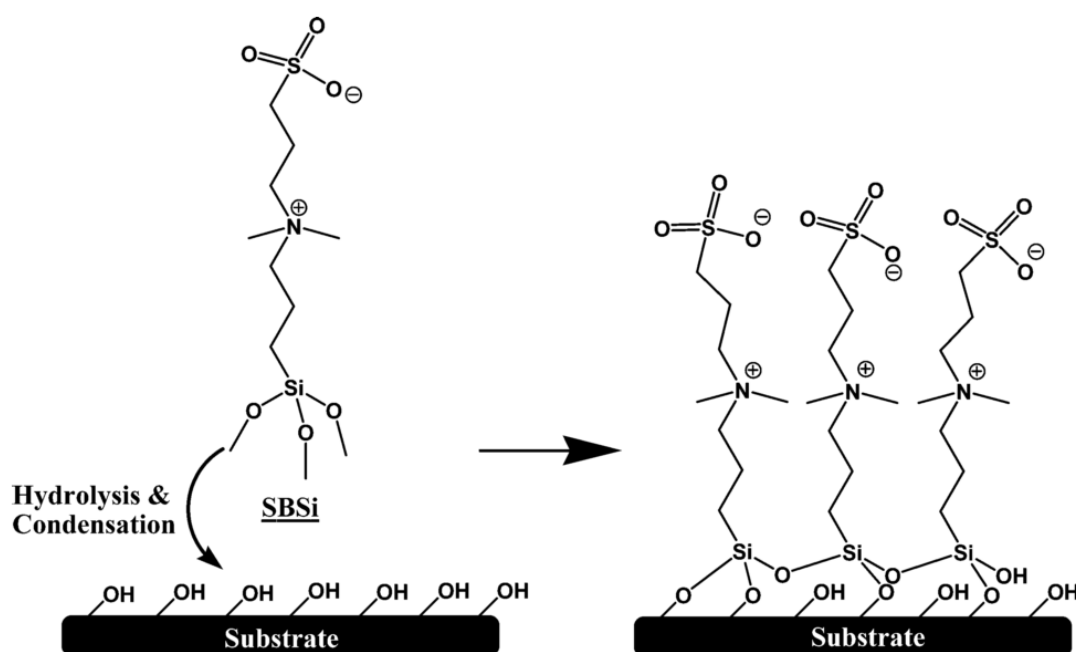


圖 17 SBSi 於表面進行脫水反應形成塗層

4-2-2 X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)鑑定

X 射線光電子能譜儀(PHI, VersaProbe)用來檢測 SBSi 分子在基材表面的修飾結果。XPS 為一種表面化學分析技術，用來分析材料經表面修飾前後的狀態。XPS 圖譜為基材表面經 X 光照射後，同時測量表面從0至10奈米游離出的電子動能與數目，如圖18 所示。

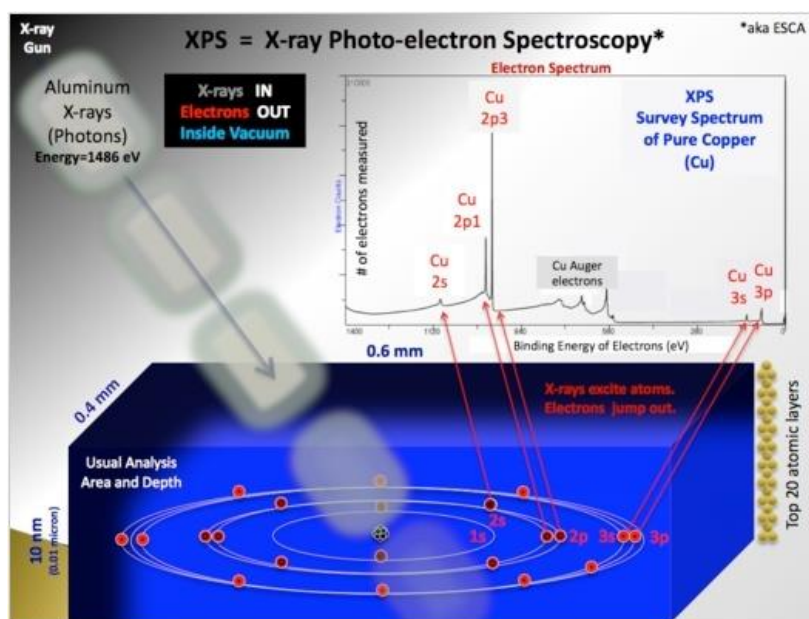


圖 18 表面鑑定原理示意圖

因已得知 X 光於不同波長具有不同的能量，與發射電子動能可被測得，射出電子的鍵結能可由 Ernest Rutherford 方程式獲得：

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{photon}} - (E_{\text{kinetic}} + \phi)$$

XPS 常用於表面的元素組成與化學量測，或量測每個元素於表面的狀態。本研究以 Vacuum Generator 光譜儀裝有 Al K α 激發光源(25 W, 100 μm)於真空度 2×10^{-8} Pa 下進行檢測。分析儀通過能(pass energy)皆為58.8eV 以取得光電子圖譜，鍵結能被準確估計在0.2 eV 間。

4-2-3 表面濕潤性與接觸角檢測

貼附力(Adhesive forces)介於液體與固體間促進液滴於表面散佈，內聚力(Cohesive forces)在液體當中，引起液滴形成圓球狀減少與表面接觸。接觸角為在氣-液表面與固液表面的交合角度，接觸角由貼附力與內聚力共同決定。水珠在表面的散佈程度越高，接觸角越低。因此，接觸角可用來鑑定表面的濕潤性。對水而言，濕潤的表面可被視為親水，非濕潤的表面則為疏水，超疏水表面的接觸角通常大於150度，顯示液體接觸於表面的接觸面積極小；水下油滴接觸角則與靜態水接觸角相反，角度越接近180度則達到超疏油表面。本研究使用懸滴(sessile drop)方式於水中進行油滴接觸角的量測，如圖19.，並以光學接觸角測定器分析(Phoenix mini, Surface Electro Optics)，水下油滴接觸角以6種非水相液體，分別為(1)乙醚、(2)甲苯、(3)正己烷、(4)汽油、(5)柴油與(6)沙拉油，滴入浸泡於水中的網目，數據統計至少重複三次實驗。

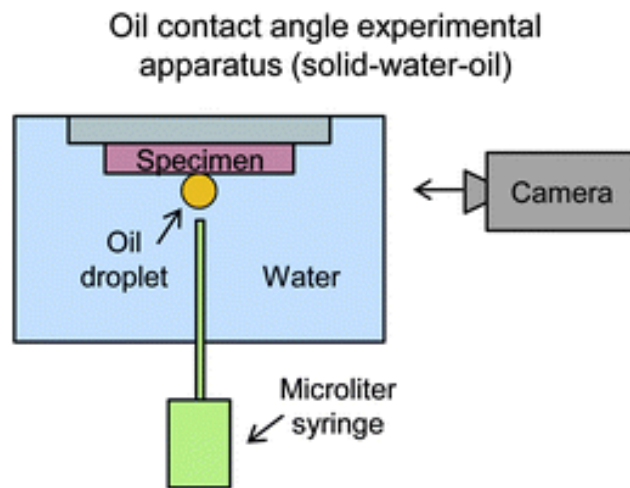


圖 19 水下油滴接觸角實驗示意圖

4-3 塗層環境危害性與穩定性鑑定

4-3-1 生物毒性測試

本計畫將以 MTT 法對 SBSi 進行細胞相容性的檢測，包含合成的前驅物(1) (N, N-二甲基氨基丙基) 三甲氧基矽烷與(2) 1,3-丙磺酸內酯，並以老鼠纖維母細胞 (NIH-3T3 cells)為待測細胞。首先，培養3T3細胞(1 x 10⁴ cells/ml in DMEM)於每個含有10%胎牛血清蛋白(fetal bovine serum, FBS)培養液(DMEM)的24孔盤中，於37 °C 下, 5% CO₂ 培養16 小時。之後移除培養液，加入250微升(μL)含有不同濃度待測化合物的無血清培養液，置於培養箱中24小時。加入 MTT 溶液(5 mg/ml in PBS)於孔盤中，使 MTT 最終濃度為0.5 mg/ml，並置於培養箱中3小時。之後移除孔盤中的溶液，加入500μL 的二甲基亞砷(Dimethyl sulfoxide, DMSO)溶解紫色結晶，並使用吸收光譜儀測定溶液於540奈米(nm)的吸收值，每組實驗測定三次，並以未添加待測藥劑的組別為控制組，以跟控制組比較的百分比表示結果。

4-3-2 老化測試

本計畫將測試經 SBSi 修飾之不銹鋼網目的穩定性，分別經(1)紫外光源(3UV-36uvLamp, λ=365 nm, 6 W)距離網目0.8公分持續照射144小時;(2) 60 °C 放置144小時;(3)酸性水質(pH=3)中浸泡144小時;(4)鹼性水質(pH=9)中浸泡144小時。經上述四種方式處理後的網目，將進行(1)水下接觸角鑑定與(2)油回收率測試。

4-3-3 油水分離測試

4-3-3-1油回收率(Oil recovery rates)

六種非水相液體 (Light non-aqueous phase liquid, LNAPL) 測試設備的分離效率，分別為乙醚、甲苯、正己烷、汽油、柴油與沙拉油，以油再回收率來評估設備實際用於油水分離的效果。油水混合液將以兩種形式進行配製: (1)混合有機溶劑與水後，快速搖晃混合液(250 rpm)10分鐘 (2) 混合有機溶劑與水後，再加入界面活性劑 Tween 80穩定油水乳化層。油再回收率(σ)的計算公式表示如下:

$$\sigma = \frac{o_f}{o_i} \times 100\%$$

of:收集於設備內的油體積。

oi:起始油水混和液中的油體積。

4-3-3-2水通率測試(Water-flux)

本計畫將擷取實際地下水來測試模組的水通透率(f)，計算公式如下：

$$f = \frac{V}{atp}$$

V:通過網目的液體體積(公升)

a:網目的有效面積(平方公尺)

t:測試時間(小時)

p:壓力差(bar)

4-3-3-3 分離效率(Separation efficiency)

使用92無鉛汽油與水體積比1:1之混和溶液，並使用不同濾網 mesh 於重力驅動之油水分離裝置進行測試，透過分離器出口取樣含的含水率來評估油水分離效果，並通過以下公式進行分離效率之計算。

$$\lambda = \frac{E_i - E_o}{E_i}$$

E_i 為至入油水分離裝置之含油量(mg/L)

E_o 為出口收集之含油量(mg/L)

λ 為分離效率 (%)

4-3-3-4水中殘留物分析

(1) 總有機碳量 (TOC)

為評估油水分離網目分離效果，因此須檢測分離後溶液中總炭含量，使用儀器為總有機碳分析儀 (TOC)，其測定原理為將一定量水樣注入高溫爐內的石英管，在 900~950℃ 下，以鉑和三氧化鈷或三氧化二鉻為催化劑，有機物燃燒裂解轉化為二氧化碳，用紅外線氣體分析儀測定 CO₂ 含量，從而確定水樣中碳的含量，本實驗委託元智大學環科中心進行檢測。

(2) 其他元素測定

為評估經由油水分離網目分離後的水溶液是否殘留其他元素，使用儀器為感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS)，本實驗將委託清華大學貴儀中心檢測。

本系統初步使用單層 13 μm 孔洞分離濾網，對 92 無鉛汽油、柴油、甲苯、乙醚、己烷與海水之混合溶液進行分離，經元智大學環科中心檢測總含碳量濃度 (Total organic carbon, TOC)，在單純海水、92 無鉛汽油、柴油、沙拉油、甲苯、己烷組別為 0.9 mg/mL、20 mg/L、39.2 mg/L、4.2 mg/L、10.1 mg/L、2.3 mg/L。本計畫在未來會針對總石油碳氫化合物 (Total petroleum hydrocarbons, TPH) 做進一步的檢測。

4-4 油水分離系統設計與製作

4-4-1 油水分離濾網模組

為了達到有效分離效率及良好水通透率，因此本計畫分別使用不同濾網進行水通率及分離效率之測試，經實驗發現圖 20，隨濾網 mesh 增加使孔徑隨之減少；而隨著流通量之增加，油水分離的處理效率下降。當流速較時，油滴在網目 mesh 上停留的時間過短，使油滴與網目 mesh 間無法充分接觸而隨水流沖出網目 mesh 流至出口，以致出水口測得含油量顯著增加，使油水分離效率急劇下降，而值得注意的是，當大於 500 濾網 mesh 時，即具有良好的分離效果。

為了將濾網 mesh 結合油水分離設備並達到良好效果，我們提出高通透-低分離的濾網設計，濾網級數隨分離率而增加分別為一、二、三級濾網。其間具有工殘存液回流至油聚集槽之流道設計，模組架構與流體方向如圖 21。

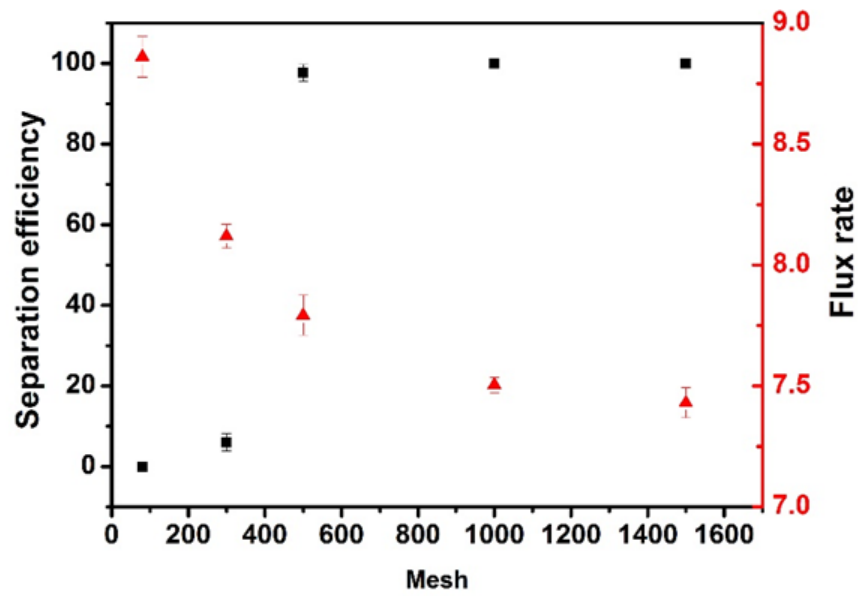


圖 20 水流量/分離效率與網目孔徑之預期關係圖

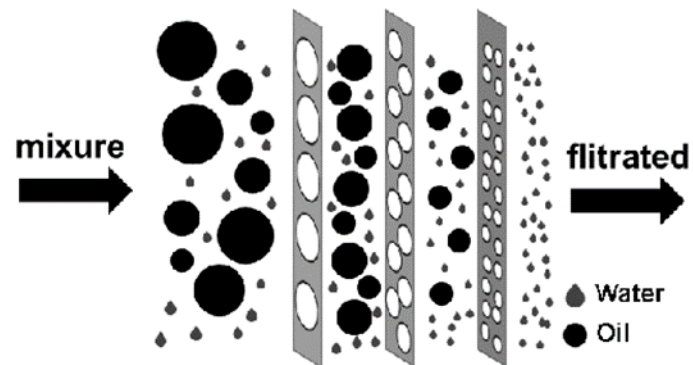


圖 21 油水分離模組示意圖

4-4-2油水分離系統設計

本計畫所開發之油水分離系統結合地下水抽出處理法（Pump and Treat），將受汙染之地下水抽出後，再經油水分離模組分離 LNAPL 與地下水，最後再將處理後之地下水排放，油水分離系統如圖22所示。本系統需配備抽水幫浦、高壓油水導管、油導出導管、油儲存槽、水導出導管、水儲存槽以及安裝與攜帶裝置設備等。

浮油回收技術為地下水 LNAPL 整治之重要一環，本計畫開發之”新式雙離子多層式油水分離模組”將使用過濾方式對 LNAPL 進行分離回收，與現有 LNAPL 回收技術相比將大幅提升效率，以達到降低成本與有效處理之目的。

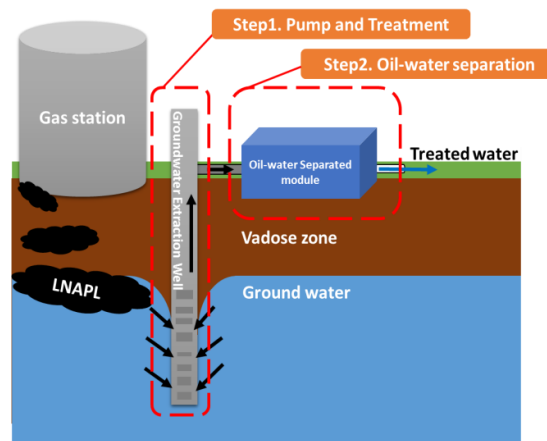


圖 22油水分離系統設計示意圖

4-5 研究進度

工作項目	年月												備註
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
文獻及相關資料探討													
油水分離網目製成測試及最佳化													
期中報告撰寫繳交					※								
LNAPL 分離測試													
油水分離網目模組化													
模組化油水分離測試													
乳化物及固形物分離測試													
期末報告撰寫繳交											※		
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	100%	
說明	目前研究進度已將油水分離網目製成最佳化，其中包括在 SBSi 修飾時間、酸鹼度以及在不同材質孔徑之濾網，後續將進行分離通量及穩定測試，並將最佳化條件之濾網測試分離各種 LNAPL，將分離濾網模組化之測試。												

第五章、結果與討論

5-1磺甜菜鹼兩性離子分子 (Sulfobetaine Silane,SBSi) 結構鑑定

5-1-1 NMR 頻譜分析

SBSi 之核磁共振圖譜 (NMR , Nuclear Magnetic Resonance) :

^1H 500 MHz DMSO- d_6 SBSi: δ 0.4-0.6 (h, t, 2H), 1.6-1.8(g, m, 2H), 1.9-2.0 (b, m, 2H), 2.4-2.5 (f, t, 2H), 3.0 (de, s, 6H), 3.1-3.3 (c, m, 2H), 3.3-3.4 (a, m, 2H), 3.5 (ijk, s, 9H).
如圖23示。

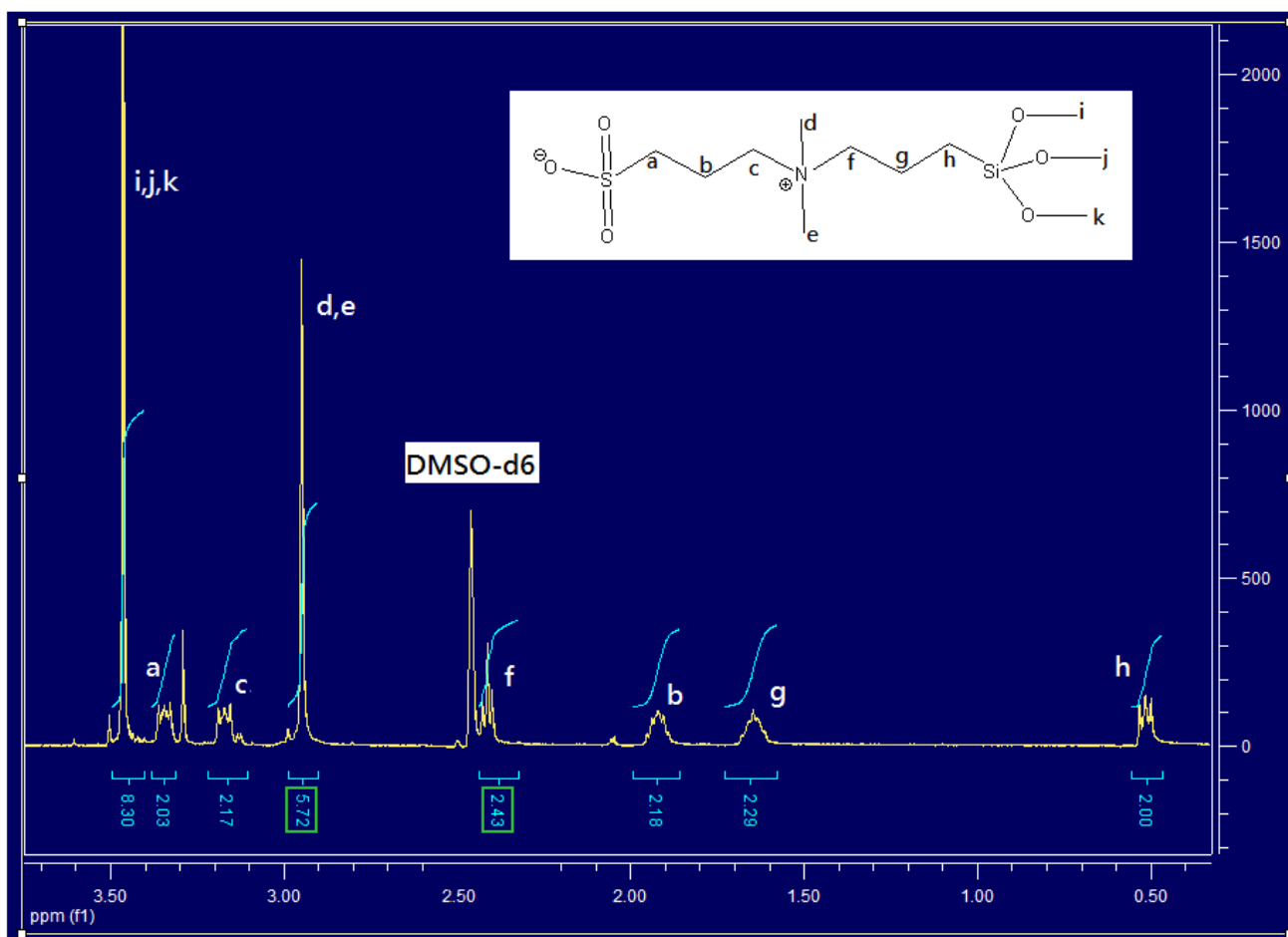


圖 23 NMR 頻譜圖

5-1-2 傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 分析

由 FTIR 光譜分析，可證實已成功合成 SBSi 分子，如圖24。其中波長 2959cm^{-1} 為 CH_3 官能基的反對稱伸縮震動位置，波長 2841cm^{-1} 為 CH_3 官能基的對稱伸縮震動位置，波長 1641cm^{-1} 為 C-N 官能基的彎曲震動位置，波長 1485cm^{-1} 為 C-C 官能基的彎曲震動位置，波長 1080cm^{-1} 為 C-O 官能基的對稱伸縮震動位置，波長 1037cm^{-1} 為 SO_3^- 官能基的彎曲震動位置，以及波長 952cm^{-1} 為 $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 官能基的彎曲震動位置。

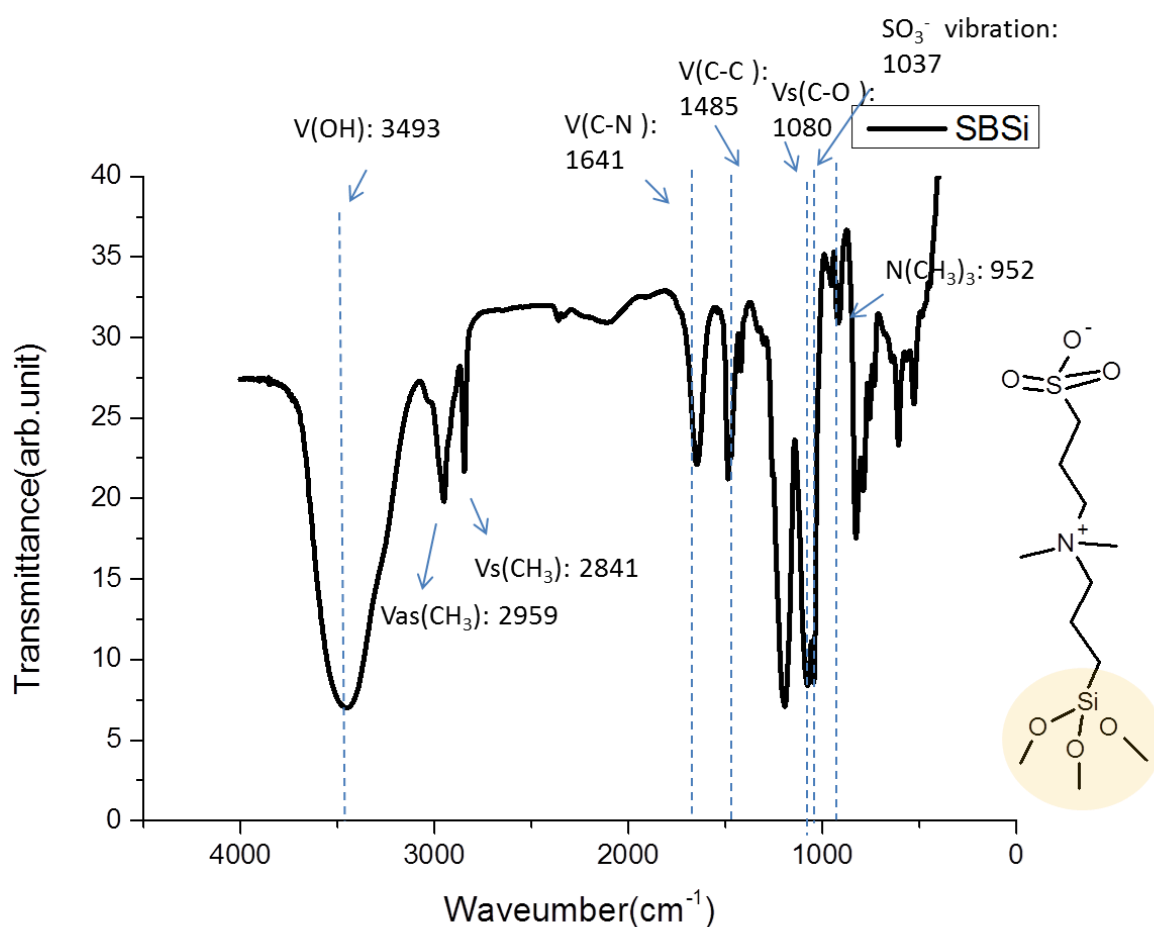


圖 24 FTIR 光譜圖

5-2 基材修飾與表面鑑定

5-2-1 水接觸角檢測

為了確認 SBSi 能否接枝在基板上，並且找尋 SBSi 的最佳條件，以玻璃先為基板進行初步表面潤性之驗證，觀察其親水性質。如圖25，其中未經 SBSi 修飾的玻璃水接觸角約為30度，經 SBSi 修飾之基板，在無水酒精中修飾時間約60分鐘內，不論是否修飾溶液中有無醋酸促使矽烷官能基水解，水接觸角皆小於5度具有良好的親水特性。

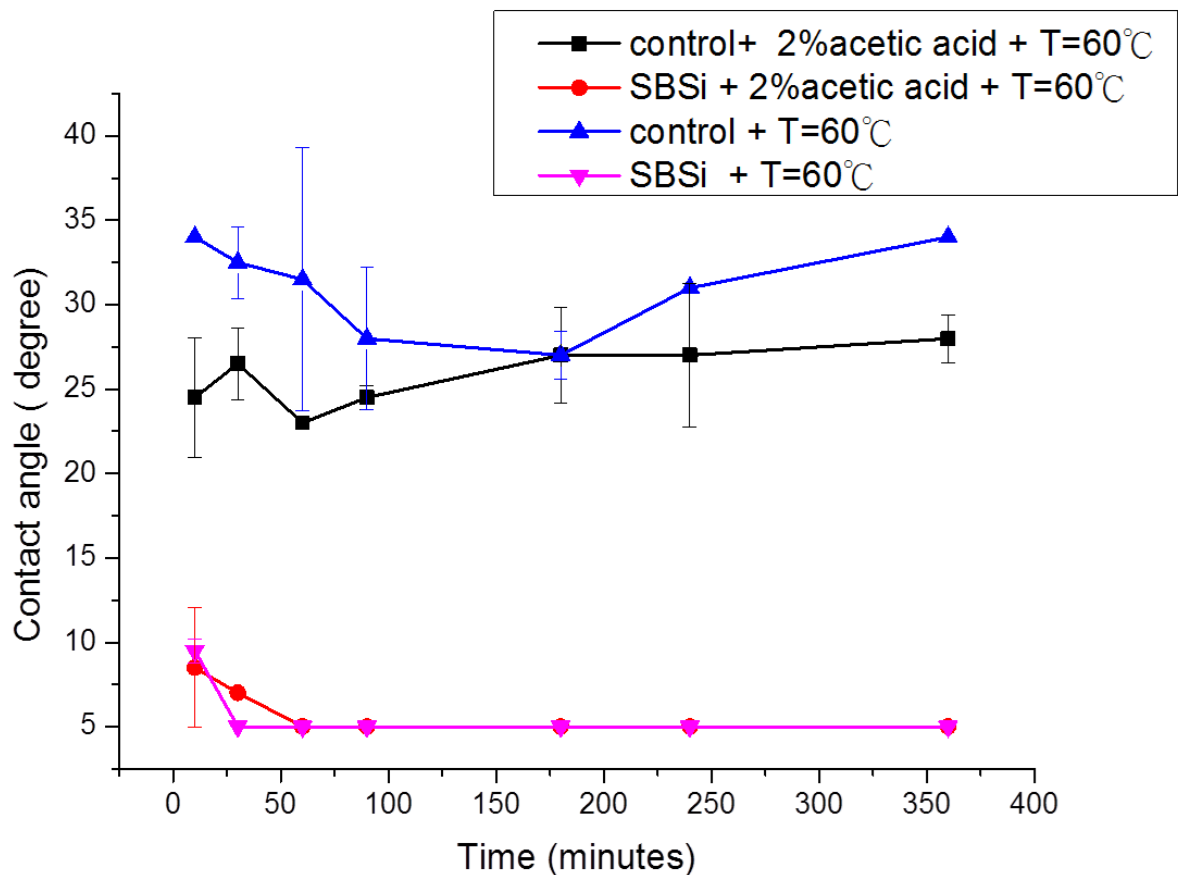


圖 25 水接觸角隨修飾時間結果圖

5-2-2 溶膠凝膠化 (Sol-gel) 之測試

由於 SBSi 分子中的矽烷官能基可能會與自身或鄰近產生鍵結，而使得修飾溶液或修飾的基板表面有溶膠凝膠化之情形，進而導致修飾表面有聚集現象，最終造成網目阻塞之問題。本研究使用紫外-可見分光光度儀 (uv-vis) 探討其溶膠凝膠之過程，以波長550nm 測試溶液之穿透度。如圖26，在 SBSi 不加醋酸的組別中發現，於30分鐘後其穿透度漸漸上升，反觀加醋酸之組別穿透度持續下降，其原因為不加醋酸會導致矽烷官能基互相產生鍵結的速度大於水解的速度³⁰，使其產生聚集成粒子進而沉澱在修飾基板上，若在修飾的溶液中加了醋酸，會使得矽烷官能基水解的速度大於互相鍵結，較不易產生聚集之現象。為了使得網目能順利進行油水分離之作用，在修飾溶液中加入適當醋酸為較佳選擇，修飾時間為4小時，以確保 SBSi 分子能穩定的接枝在修飾的基板上。

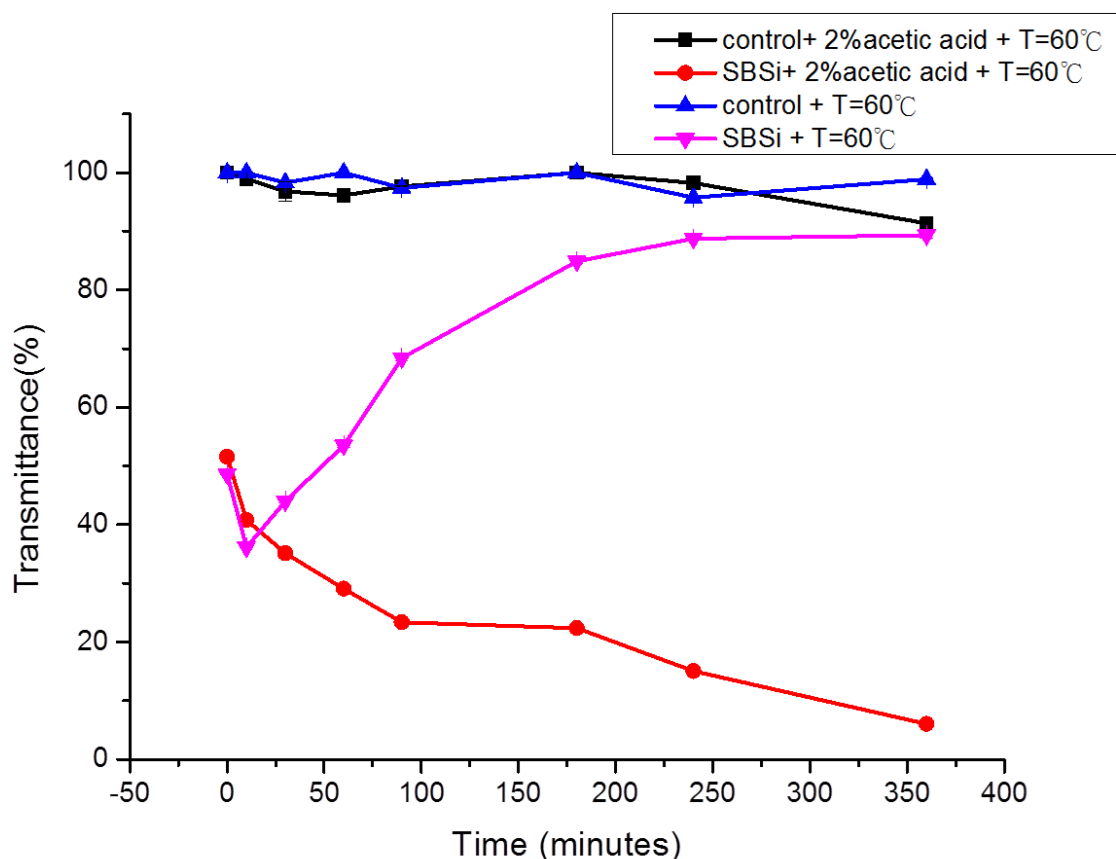


圖 26 溶膠凝膠情形隨修飾時間變化圖

5-2-3 X 射線光電子能譜儀鑑定

為了鑑定修飾之最佳條件是否能接枝在基材表面，使用 XPS 在不鏽鋼基材上進行表面元素分析。如圖27，於 N1s 中可在結合能402.5eV 觀察到 SBSi 分子之四級胺之結構，以及在 S2p 中於結合能167.0eV 和168.2eV 觀察到 $-\text{SO}_3^-$ 官能基。有此可知，修飾之最佳條件可使 SBSi 分子成功的鍵結在不銹鋼基材表面。

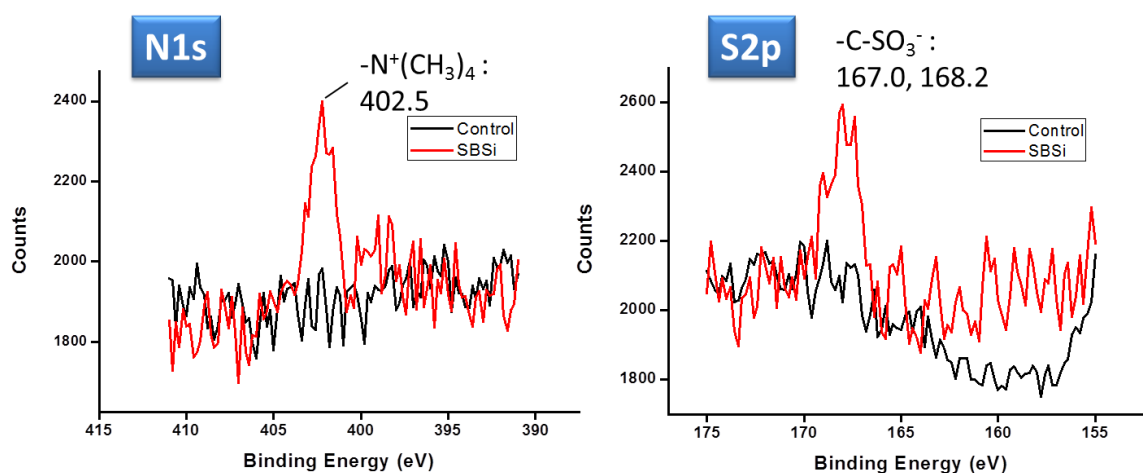
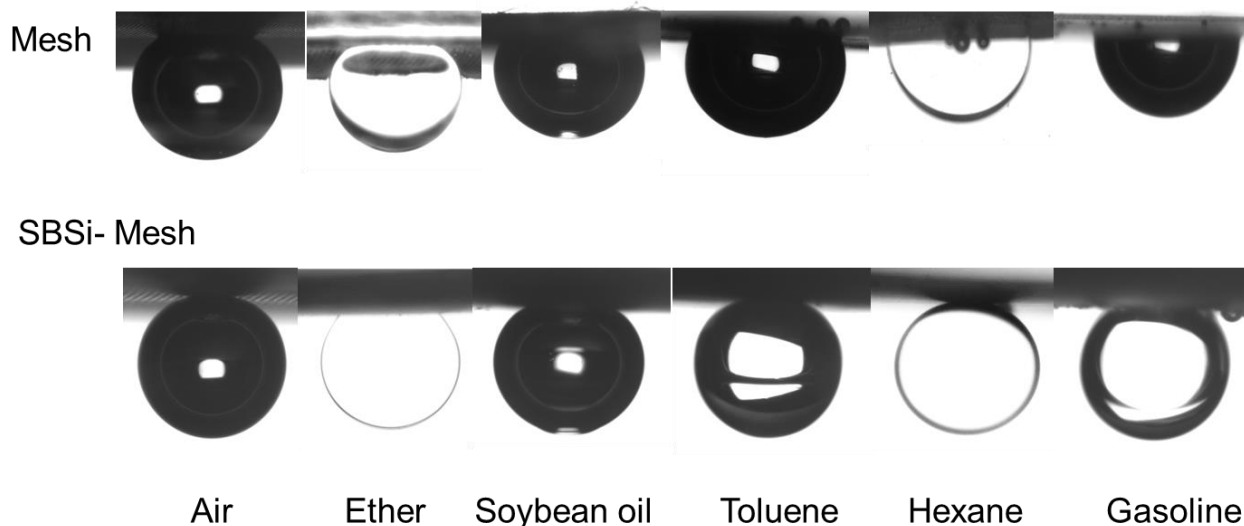


圖 27 XPS 結果圖

5-2-4 表面潤濕性檢測

有修飾 SBSi 的網目表面其水下油滴接觸角都可以達到100度以上，未修飾的網目皆小於100度，如圖28。另外，將修飾 SBSi 後的網目浸泡於幫浦油中，再將其泡入水中，發現有修飾後的網目表面上的油汙於1.5秒內脫離，而未經修飾的網目上的油汙於3秒後仍附著於表面，證實修飾 SBSi 的表面具有水下超疏油特性，如圖29³¹。



	Air	Ether	Soybean oil	Toluene	Hexane	Gasoline
Mesh	95°	75.6°	58.2°	43.2°	15.4°	10.2°
SBSi-mesh	136°	115.6°	137.4°	138.6°	145.8°	129°

圖 28 以不同非水相液體對 SBSi 修飾的網目表面進行水下油滴接觸角檢測

由左而右分別為空氣、乙醚、沙拉油、甲苯、正己烷、汽油

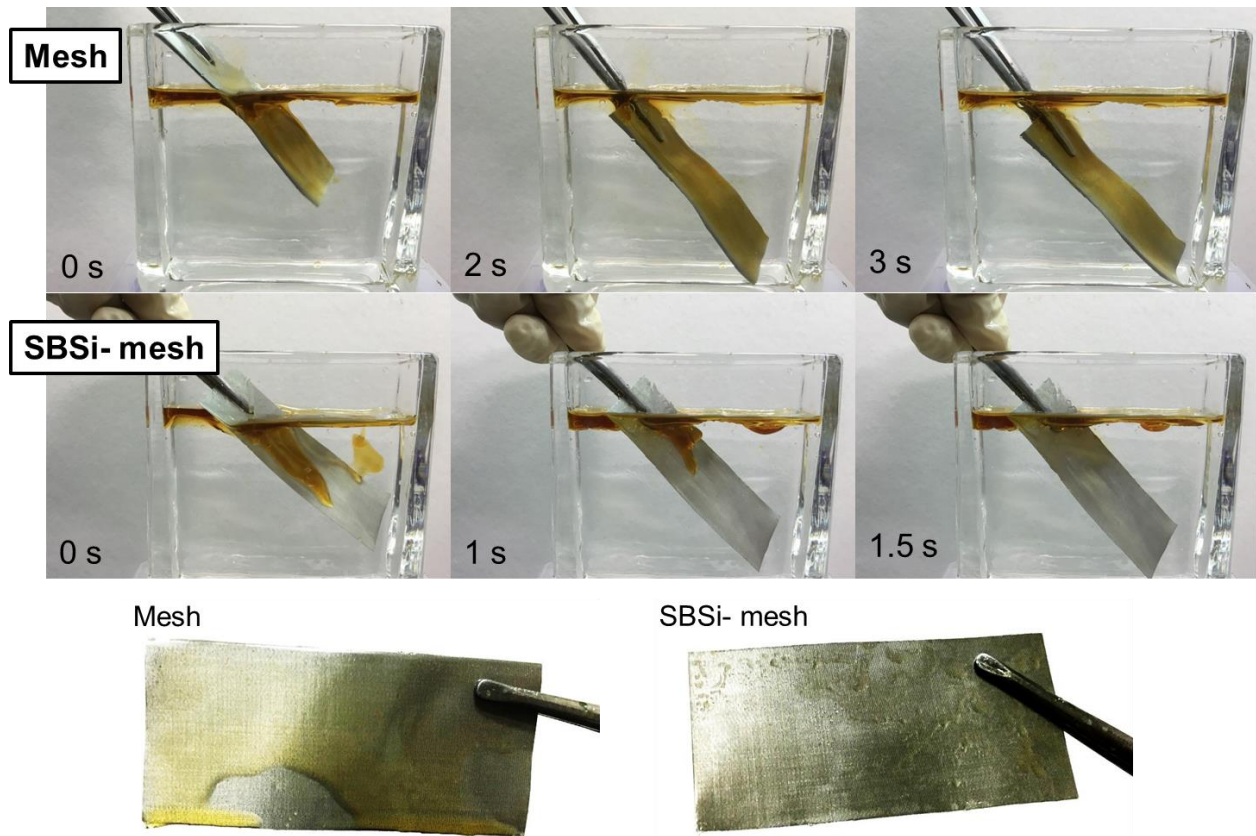


圖 29 修飾 SBSi 前後的網目表面於沾黏幫浦油後，浸泡於水中的自潔特性。
 油汙可在1.5秒內脫離經 SBSi 修飾的網目表面(a)，未經修飾的網目則仍沾黏油汙(b)

5-2-5 不同孔徑網目親水性測試

確認本材料 SBSi 能接枝在不鏽鋼網目上，以及塗層對環境不造成危害與穩定性鑑定後，將其修飾於不同孔徑之網目(1000、500、300、80、40目)，測試其親水性。如圖30，經過初步結果顯示，將修飾後的網目放入同時含有油以及水的混合液，以最佳條件(加熱60度、加醋酸、修飾時間4小時)進行修飾，在未修飾的組別中，觀察大部分沾黏於網目上的油尚未有脫附情形，但經修飾後之不同孔徑網目，未觀察到其網目上有油的沾黏，顯示修飾後之網目有良好的親水性質，已成功將 SBSi 修飾在不同孔徑之網目，預期將其網目應用於油水分離模組，執行地下水 LNAPL 污染物分離計畫。

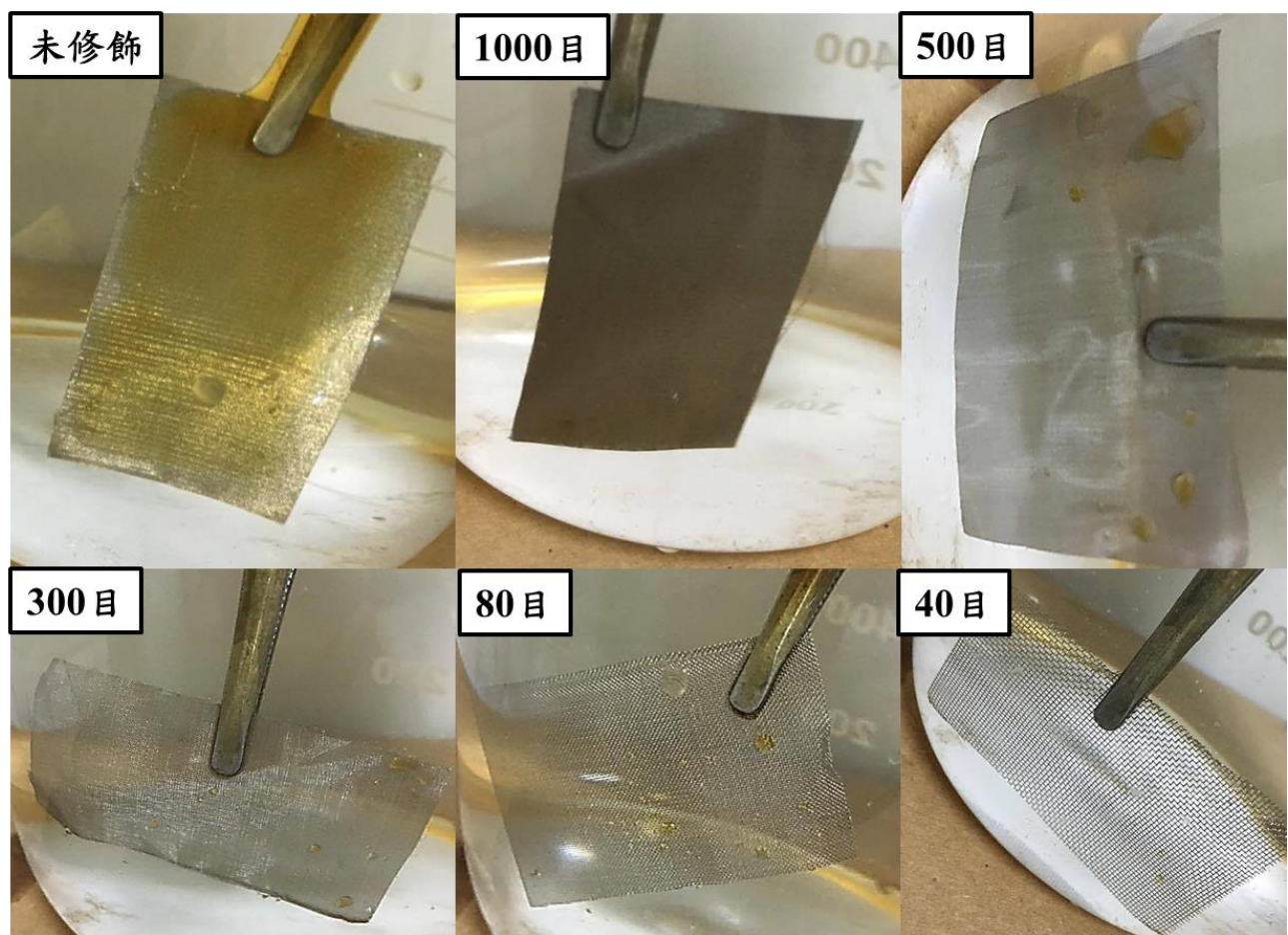


圖 30 將 SBSi 分別修飾於不同孔徑 (1000、800、300、80、40目)之 網目於油水混合液中之情形

5-2-6 修飾前後網目大小比較

為了確修飾 SBSi 後之網目不會造成聚集而堵住網目之現象，將未修飾以及修飾 SBSi 之網目在顯微鏡下觀察，如圖31，可發現不論在500、1000、1500三種不同的網目下，修飾前後並沒有顯著的差異。

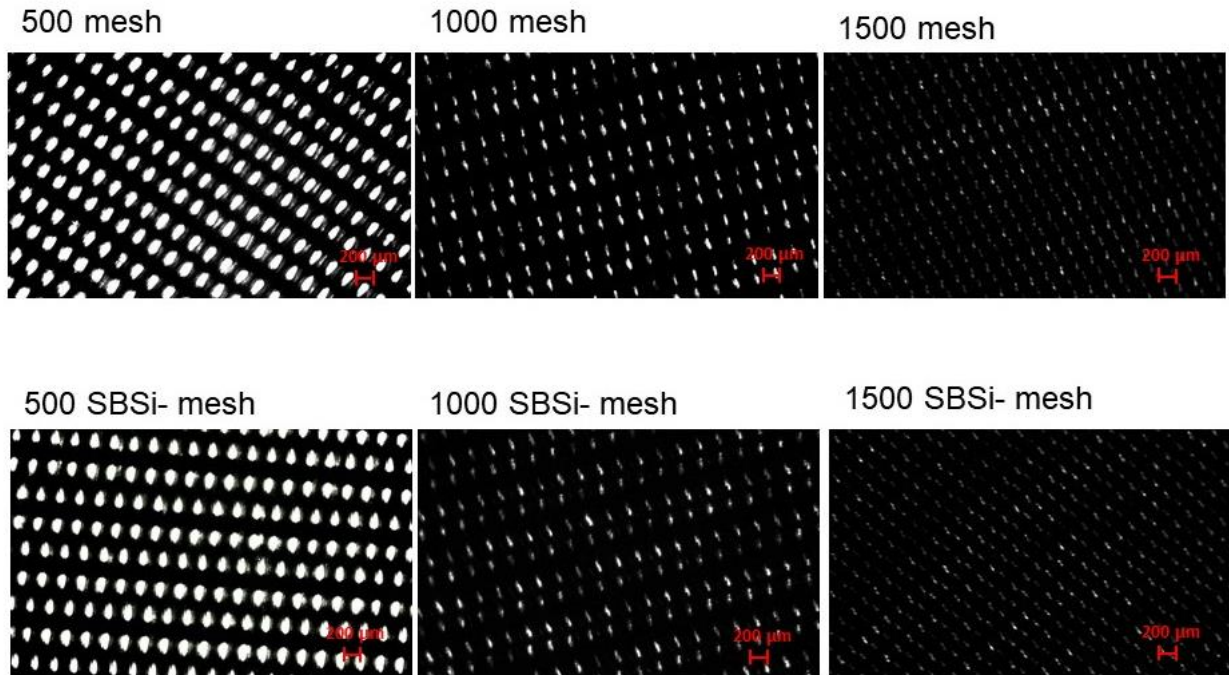


圖 31 修飾 SBSi 前後的網目孔徑大小比較圖

5-3 塗層環境危害性

5-3-1 生物毒性測試

欲使整個計畫邁向綠色整治，建立一不危害生態之油水分離系統是非常重要的，因此鑑定經由修飾後之油水分離網目是否能不危害環境。1,3propanesultone 為一危害環境之毒化物，而修飾材料 SBSi 是由 DMASi 與1,3propanesultone 所合成。如圖 32，隨著1,3propanesultone 濃度的增加，細胞存活率漸漸下降，相對於 SBSi 於高濃度下，仍可維持約80%的細胞存活率，顯示修飾 SBSi 之油水分離網目不會對環境造成危害。

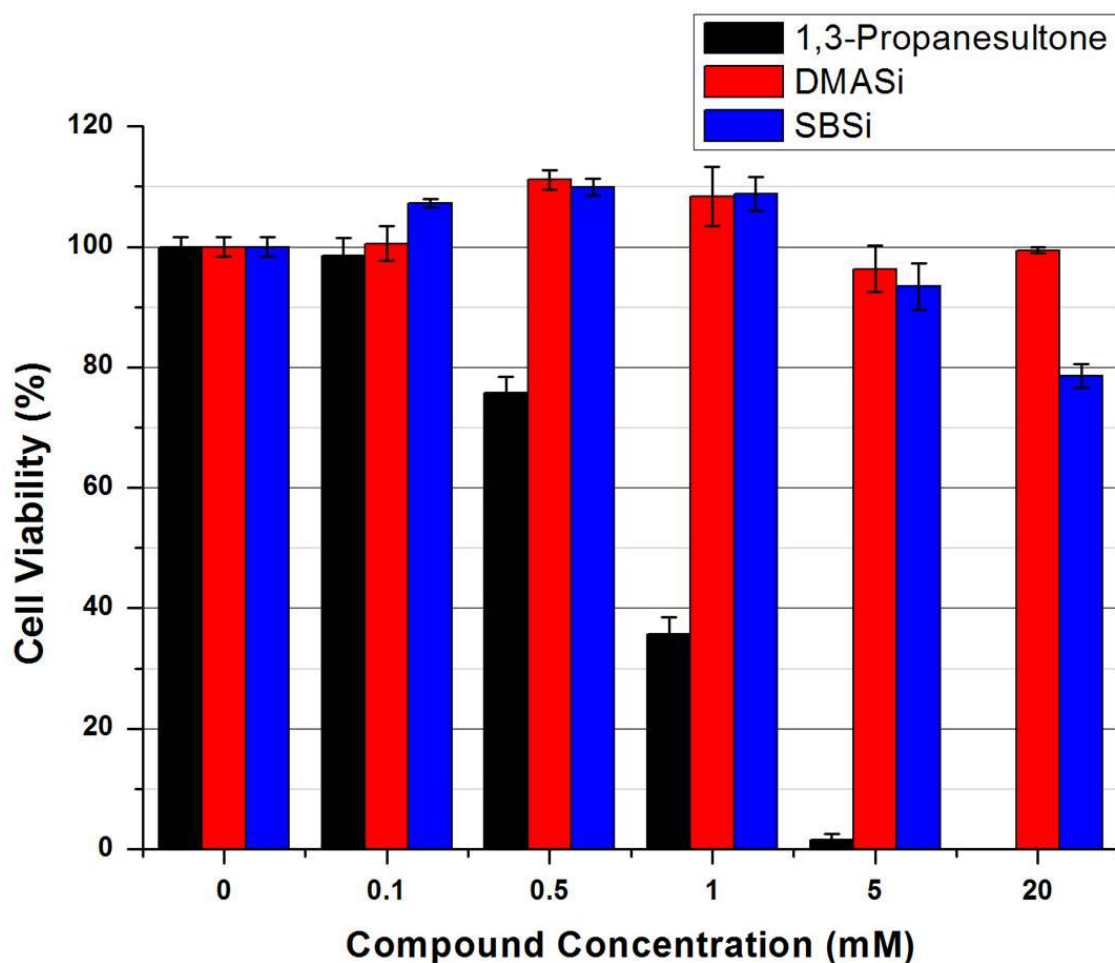


圖 32 生物毒性結果圖

5-4 模組化油水分離測試

5-4-1 網目油水分離測試

確認本材料 SBSi 能接枝在不鏽鋼網目上，以及塗層對環境不造成危害與穩定性鑑定後，將進行油水分離之實際測試。如圖示，以重力驅動的 SBSi 雙離子油水分離濾膜，在汽油、柴油、沙拉油的回收率可以達到99.5%以上的效果，如圖 33。

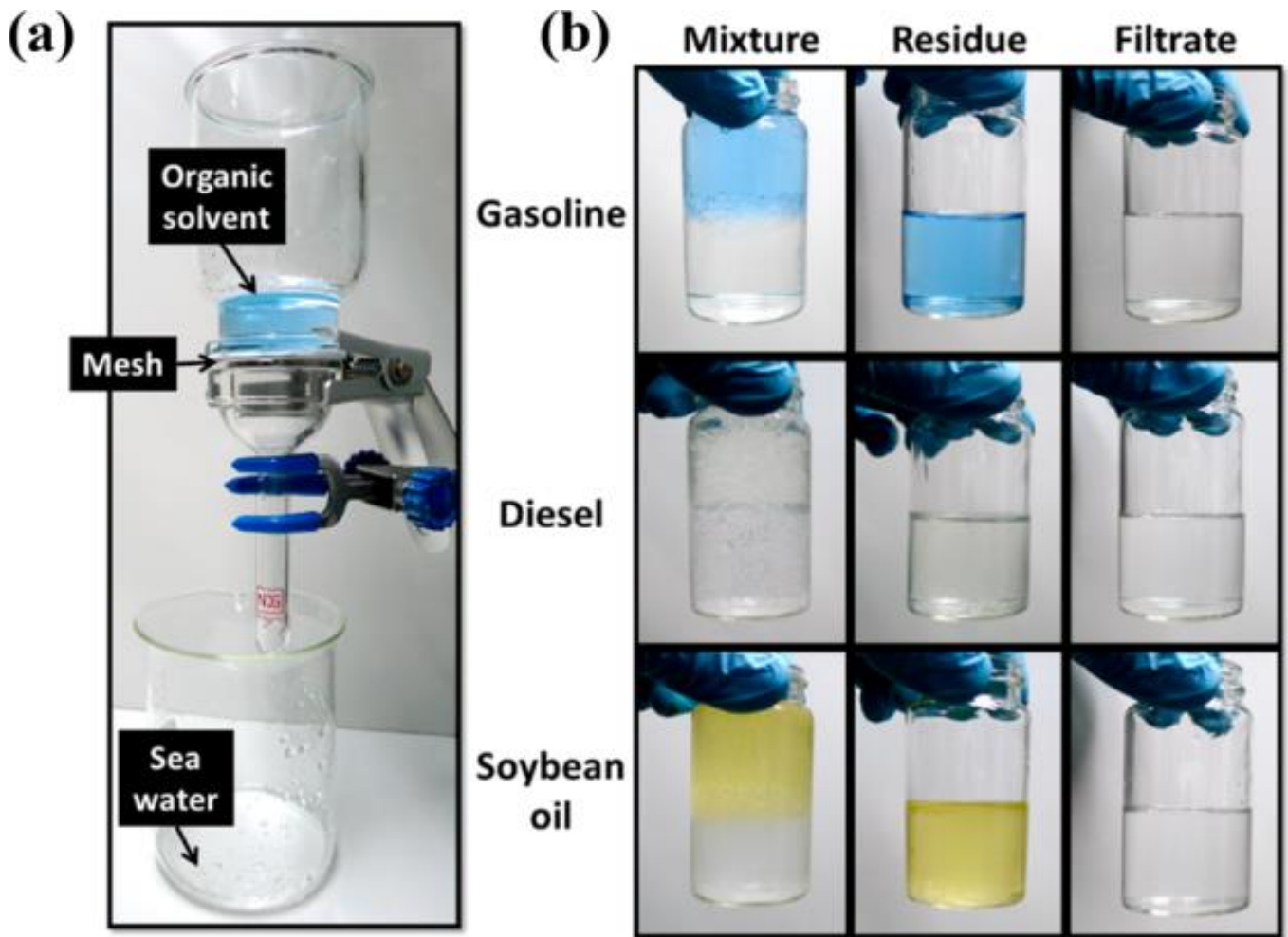


圖 33 重力驅動之油水分離裝置(a)，分離汽油、柴油、沙拉油的分離效果(b)由左而右分別是油水混合液、網目殘存的油與通過網目的海水

此外，使用單層13 μm 孔徑濾網進行修飾，對乙醚、甲苯、己烷、92無鉛汽油、柴油與沙拉油，6種有機溶劑與海水混合溶液進行分離，在液相中油分離效果大於99.5%，且在添加0.5 ppm 的界面活性劑(TWEEN® 80)下，油分離效果也可大於98.2%，如圖34所示。

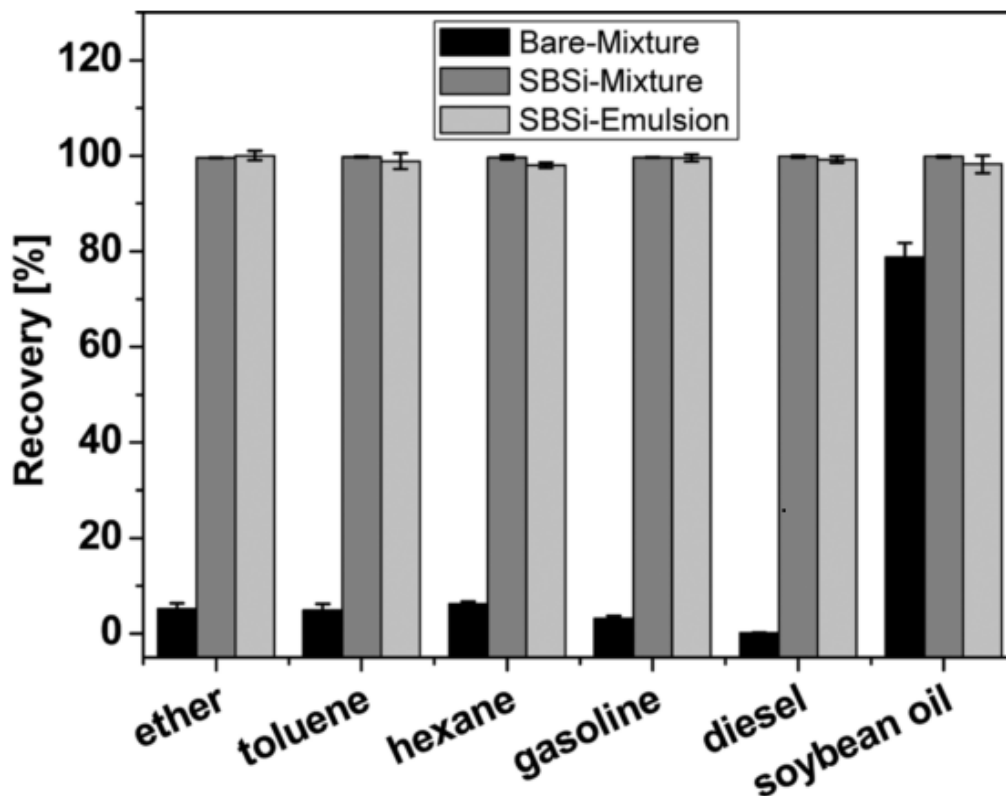


圖 34 未修飾與修飾 SBSi 之濾網對於6種 LNAPL 與海水混合溶液之油回收率。由左至右分別為乙醚、甲苯、己烷、92無鉛汽油、柴油與沙拉油。

5-4-2 總有機碳量 (TOC)測試

總有機碳(TOC)為一快速檢定的綜合指標，用來評價水體受有機汙染的程度，其數量越高，表示水中的有機汙染物質越多，而本實驗委託元智大學環科中心進行檢測。

本實驗開發出(LNAPL) 油水分離設備，並測量油水混和液通過 mesh 後所收集溶液之總有機碳量 (TOC)，由結果顯示未經 SBSi 修飾的網目，其總有機碳量為 32.7(mg/ml) ，因其無法有效分離油汙，使流出的溶液中表面仍有一層92無鉛汽油的懸浮異體，而 SBSi 可有效分離油汙，具有良好的油水分離效果。

表 4 總有機碳(TOC)

組別(mesh)	Mesh	SBSi-Mesh
總有機碳(mg / mL)	32.7	0.31

5-4-3壓力測試(pressure)

為了確認於重力驅動之油水分離裝置，其上方分離之油汙，於多少壓力下會驅使油汙流出，因此使用92無鉛汽油與水體積比1:1之混和溶液，分別於500、1000、1500濾網 Mesh 進行測試，並利用以下公式進行計算，而經計算結果顯示圖35，於500 濾網 Mesh 下，需施加 6.83×10^3 (pa) 於濾網 Mesh 上靜止的液體中，會使上方之油滴向下流出，並隨網目 Mesh 增加，所需施加之壓力呈線性增加。

靜止流體壓力計算:

$$P = \rho gh$$

$$\rho = 0.775 \text{ kg/m}^3$$

$$g = 9.8 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$

$$P : \text{Pa}$$

$$h : \text{m}$$

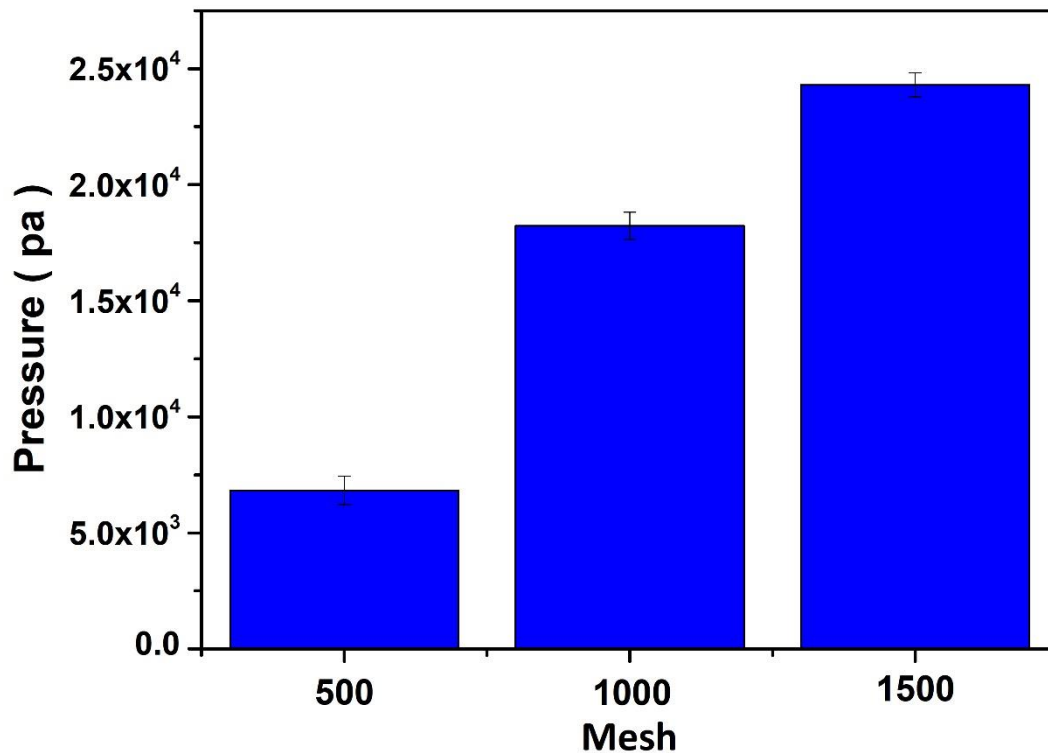


圖 35 濾網壓力測試

5-4-4 油水分離設備

經設計之油水分離模組將安裝於一油水分離設備原形中。此設備為一長520 mm，寬275 mm，高300 mm桶身結構，其桶身上具有一油水導入口，一油導出口與一水導出口。而其桶身內具有一固形物分離槽，用以分離混和液中不容於液體之固形物；油水分離濾膜組安裝如圖36左圖所示，此雛形也受到外界企業在海洋油污議題上的肯定，如圖37。本計畫開發之設備(如下圖)，以多段式 API 油水分離器為模組，初步可分離固相與液相，後續再藉由上述之油水分離技術分離濾網，將 LNAPL 與水分離。

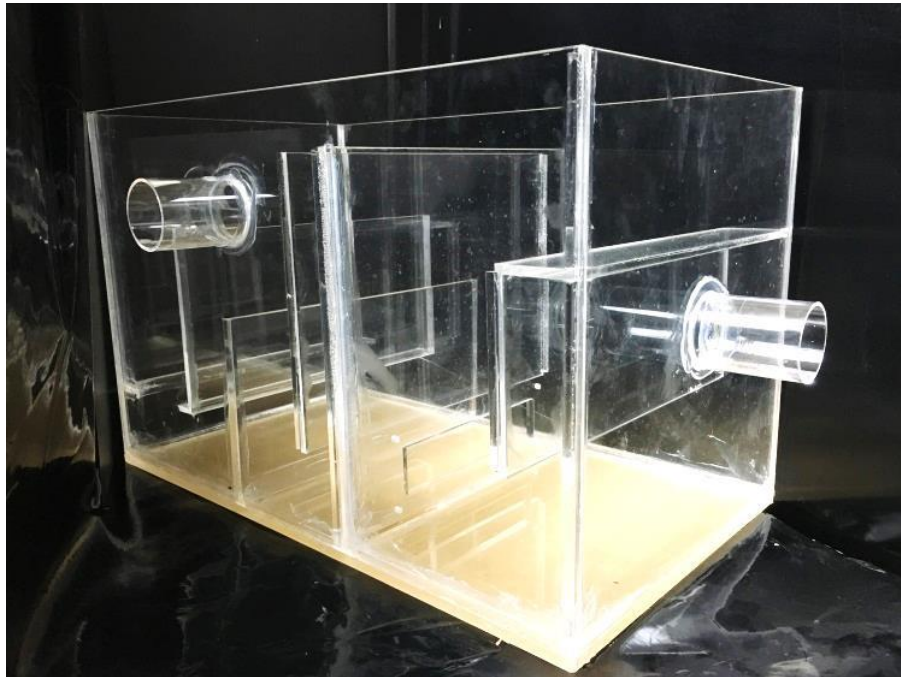


圖 36 油水分離設備(含油水分離模組)示意圖(左)及雛型(右)



圖 37 油水分離設備雛型得到光寶創新獎第三名及新聞報導

5-4-5 模組化油水分離設備實際應用

最後，則進行油水分離模組測試。而在加油站或船隻漏油，以及工廠排放廢油等造成河川或地下水之油水分離等情況下，經由幫浦抽吸污染油至油水分離模組時常夾雜著小砂石，故為了模擬此情境下之真實情況，在此實驗中分別使用500、1000、1500濾網進行高通透-低油水分離測試，且分別倒入400g 小砂石、6升的92無鉛汽油(綠色液體)、18升的水進行混合，並探討此設計之回收效率。如圖38中，可發現未經 SBSi 修飾的網目，出水孔之液體浮了一層92無鉛汽油，經實驗結果顯示圖39回收率約為78.4%，反觀經 SBSi 修飾之網目進行油水分離測試，出水孔所流出的液體無觀察到浮油之現象而回收率可高達98.2%，可成功證實 SBSi 修飾之網目配合本油水分離之模組於河川或地下水污染等模擬情境下，不僅能有效去除砂石，更能達到良好的油水分離效果。



圖 38 油水分離模組實際測試

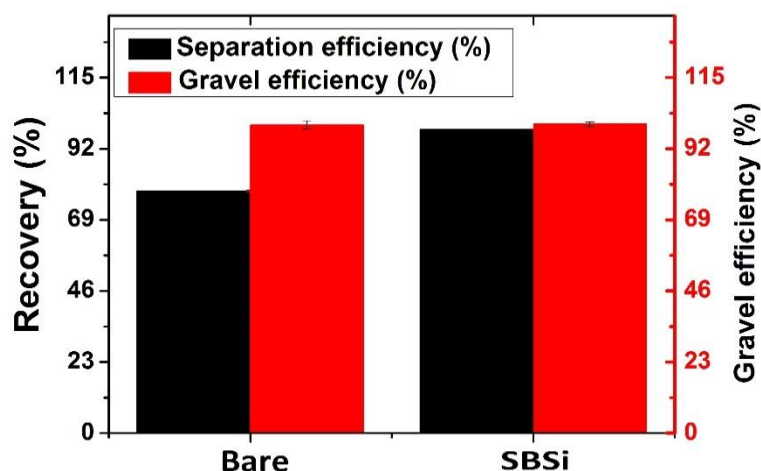


圖 39 模組化油水分離設備回收率、防砂效率

5-5 結論

為了建立一可應用於 LNAPL 地下水污染物之油水分離系統，本研究使用高親水性雙離子分子修飾的網目並加以模組化，以利用於各種實際用途狀況的使用，如處理加油站、河川或海洋漏油事件等。研究成果，可利用經 SBSi 材料修飾之網目達到良好的親水性，將其應用於模組化之油水分離設備，不僅能有效去除砂石更能達到良好的油水分離效果，本材料具有高穩定性以及無危害環境之特性，對於未來發展綠色整治有相當大的潛力。之後我們將已雙離子油水分離濾網加以模組化，藉由不同孔徑大小之濾網應付各不同狀況使用，達到高通量、高效率的油水分離效果。

第六章、參考文獻

1. David Levy , M. Z., The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications, First Edition. **2015**.
2. 楊佑群。土壤及地下水污染雙相抽除法整治技術及案例介紹。中興工程顧問股份有限公司。
3. 林威州。加油站土壤及地下水污染整治工程實例探討。中興工程季刊，第106期，PP. 45-51。2010年1月。
4. 吳志清(2013)。加油站柴油洩漏與抽取模擬。國立交通大學土木工程系碩士論文，新竹市。
5. 梁書豪、簡華逸、郭育嘉、楊宗翰、高志明。土壤及地下水整治技術發展簡介。國立中山大學環境工程研究所，高雄市。
6. 張士元(2009)。煉油廠廢水處理與回用。台灣中油公司煉製研究所環境及生化科技組，嘉義市。
7. 何建仁。我國土壤及地下水污染整治之未來發展方向。工業污染防治，第121期。2012。
8. Herold, D. A. K., K.; Bruns, D. E, Oxidation of polyethylene glycols by alcohol dehydrogenase. . Biochemical Pharmacology **1989**, 38 (1), 73-76.
9. Basu, B. N., S, Fundamentals of Biomaterials and Biocompatibility. Advanced Biomaterials **2010**, 1-18.
10. Chen, S. L., L.; Zhao, C.; Zheng, J., Surface hydration: Principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials. Polymer **2010**, 51 (23), 5283-5293.
11. Jo, S. P., K, Surface modification using silanated poly(ethylene glycol)s. Biomaterials **2000**, 21 (6), 605-616.
12. Zhang, Z. C., T.; Chen, S.; Jiang, S, Superlow Fouling Sulfobetaine and Carboxybetaine Polymers on Glass Slides. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids **2006**, 22 (24), 10072-10077.
13. Harris, J. M., Introduction to Biotechnical and Biomedical Applications of Poly(Ethylene Glycol). . In Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications **1992**.

14. Li, L. C., S.; Jiang, S, Protein interactions with oligo(ethylene glycol) (OEG) self-assembled monolayers: OEG stability, surface packing density and protein adsorption. . *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2007**, 18 (11), 534-546.
15. Iwasaki, Y. I., K, Phosphorylcholine-containing polymers for biomedical applications. . *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 381 (3), 534-546.
16. Lewis, A. L., Phosphorylcholine-based polymers and their use in the prevention of biofouling. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2000**, 18 (3–4), 261-275.
17. Holmlin, R. E. C., X.; Chapman, R. G.; Takayama, S.; Whitesides, G. M., witterionic SAMs that Resist Nonspecific Adsorption of Protein from Aqueous Buffer. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2001**, 17 (9), 2841-2850.
18. (a) Kane, R. S. D., P.; Whitesides, G. M., Kosmotropes Form the Basis of Protein-Resistant Surfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2003**, 19 (6), 2388-2391; (b) Lin, P.; Ding, L.; Lin, C.-W.; Gu, F., Nonfouling Property of Zwitterionic Cysteine Surface. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2014**, 30 (22), 6497-6507.
19. (a) Whitesides, G. M., Zwitterionic SAMs that Resist Nonspecific Adsorption of Protein from Aqueous Buffer. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2001**, 17, 2841-2850; (b) Huang, C. J.; Chu, S. H.; Wang, L. C.; Li, C. H.; Lee, T. R., Bioinspired Zwitterionic Surface Coatings with Robust Photostability and Fouling Resistance. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, 7 (42), 23776-86.
20. Shen, C.-H. L., J.-C, Solvent and concentration effects on the surface characteristics and platelet compatibility of zwitterionic sulfobetaine-terminated self-assembled monolayers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, 101.
21. <3527334866_c01.pdf>.
22. Decher, G., An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. . Academic Press, New York, **1992**, 104 (4), , 498-499.
23. Love, J. C. E., L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*. *Chemical Reviews* **2005**, 105 (4), 1103-1170.
24. (a) Zhu, Y. Z., F.; Wang, D.; Pei, X. F.; Zhang, W.; Jin, J., A novel zwitterionic polyelectrolyte grafted PVDF membrane for thoroughly separating oil from water with ultrahigh efficiency. . *Journal of Materials Chemistry* **2013**, 1 (18), 5758-5765; (b) Miller, D. J. K., S.; Wang, L.; Paul, D. R.; Freeman, B. D., Constant flux crossflow

- filtration evaluation of surface-modified fouling-resistant membranes. *Journal of Membrane Science* **2014**, 452, 171-183; (c) Nicot, J.-P. D., I. J., Common attributes of hydraulically fractured oil and gas production and CO₂ geological sequestration. *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2012**, 2 (5), 352-368.
25. (a) Ketkar, K. W. B., A. J. G, An analysis of oil spills from vessel traffic accidents. . *Transportation Research Part D: Transport and Environment* **1997**, 2 (1), , 35-41; (b) Xue, Z. C., Y.; Liu, N.; Feng, L.; Jiang, L., Special wettable materials for oil/water separation. *Journal of Materials Chemistry* **2014**, 2 (8), 2445-2460.
 26. Chen, P.-C. X., Z.-K., Mineral-Coated Polymer Membranes with Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity for Effective Oil/Water Separation. *Scientific Reports* **2013**, 3, 2776.
 27. QIAO Bing, G. H., WANG Tingjie, JIN Yong, Process and mechanism of surface modification of silica with silane coupling agent APTS. *CIESC Journal* **2014**, 65 (7).
 28. Estephan, Z. G.; Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B., Zwitterion-stabilized silica nanoparticles: toward nonstick nano. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, 26 (22), 16884-9.
 29. Yeh, S. B.; Chen, C. S.; Chen, W. Y.; Huang, C. J., Modification of silicone elastomer with zwitterionic silane for durable antifouling properties. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2014**, 30 (38), 11386-93.
 30. Schubert, U., *Sol–Gel Chemistry and Methods*. **2015**.
 31. Kang-Ting Huang, S.-B. Y., and Chun-Jen Huang, Surface Modification for Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity: Applications in Anti-Fog, Underwater Self-Cleaning and Oil-Water Separation. *ACS applied materials & interfaces* **2015**.

檢附資料

期刊論文

1. M. Ezzat and C. J. Huang (2016, Jun). Zwitterionic Polymer Brush Coatings with Excellent Anti-fog and Anti-frost Properties. *RSC Advances*, 6, 61695-61702. 本人為通訊作者.
2. C. J. Huang*, S. H. Chu, C. H. Li, T. R. Lee (2016, May). Surface Modification with Zwitterionic Cysteine Betaine for Nanoshells-Assisted Near-Infrared Plasmonic Hyperthermia. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 145, 291-300. 本人為第一作者、通訊作者.
3. K. T. Huang, P. S. Hsieh, Y. L. Fang, C. C. Lee, N. T. Dai, C. J. Huang (2016, May). Zwitterionic Nanocomposite Hydrogels as Effective Wound Dressings. *Journal of Materials Chemistry*, 4, 4206-4215. 本人為通訊作者.
4. C. Y. Liu, C. J. Huang (2016, Apr). Functionalization of Polydopamine via the Aza-Michael Reaction for Antimicrobial Interfaces. *Langmuir*, 32 (19), pp 5019–5028. 本人為通訊作者.
5. C. J. Wu, C. J. Huang, S. Jiang, Y. J. Sheng, H. K. Tsao (2016, Mar). Superhydrophilicity and spontaneous spreading on zwitterionic surfaces: carboxybetaine and sulfobetaine. *RSC Advances*, 6, 24827-24834.
6. C. J. Huang*, S. H. Chu, L. C. Wang, C. H. Li, T. R. Lee (2015, Oct). Bioinspired Zwitterionic Surface Coatings with Robust Photostability and Fouling Resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(42), 23776-86. MOST 104-2221-E-008-108. 本人為第一作者、通訊作者.
7. K. T. Huang, S. B. Yeh, C. J. Huang* (2015, Sep). Surface Modification for Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity: Applications in Antifog, Underwater SelfCleaning, and Oil–Water Separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (38), 21021–21029. MOST 103-2221-E-008-032. 本人為通訊作者.
8. C. J. Huang,* and L. C. Wang (2015, Jul). Bio-inspired multifunctional catecholic assembly for photo-programmable biointerface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 134, 247–253. MOST 103-2221-E-008-032. 本人為第一作者、通訊作者.
9. W. P. Hu,* J. V. Kumar, C. J. Huang, and W. Y. Chen (2015, Mar). Computational Selection of RNA Aptamer against Angiopoietin-2 and

- Experimental Evaluation. *Biomed Research International*, 2015, 658712. MOST 102-2221-E-468-026.
10. C. J. Huang*, Y. S. Chen, Y. Chang* (2015, Jan). Counterion-Activated Nano-Actuator: Reversibly Switchable Killing/Releasing Bacteria on Polycation Brushes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 2415-2423. MOST 103-2221-E-008-032. 本人為第一作者、通訊作者。
 11. C. J. Huang*, L. C. Wang, J. J. Shyue, and Y. C. Chang (2014, Sep). Developing Antifouling Biointerfaces Based on Bioinspired Zwitterionic Dopamine through pH-Modulated Assembly. *Langmuir*, 30 (42), 12638–12646. MOST 102-2221-E-008-011. 本人為第一作者、通訊作者。
 12. S. B. Yeh, C. S. Chen, W. Y. Chen, C. J. Huang* (2014, Aug). Modification of Silicone Elastomer with Zwitterionic Silane for Durable Antifouling Properties. *Langmuir*, 30 (38), 11386–11393. MOST 102-2221-E-008-011. 本人為通訊作者。
 13. C. J. Huang*, L. C. Wang, C. Y. Liu, A. S. T. Chiang, Y. C. Chang* (2014, Jun). Natural Zwitterionic Organosulfurs as Surface Ligands for Antifouling and Responsive Properties. *Biointerphases*, 9(2), 29010. MOST 101-2218-E-008-009. 本人為第一作者、通訊作者。
 14. C. J. Huang*, Y. C. Chang* (2014, Mar). In-Situ Surface Tailoring with Zwitterionic Carboxybetaine Self-Assembled Thin Film for Development of Antifouling Biointerface. *Materials*, 7(1), 130-142. (SCI, 81/251). MOST 101-2218-E-008-009. 本人為第一作者、通訊作者。
 15. C. J. Huang, J. Dostalek, A. Sessitsch, W. Knoll (2014, Mar). SPR-based detection of bacterial pathogens: On the diffusion-driven mass transfer and profile of probing field. *Talanta*, 122, 166-171. MOST 102-2221-E-008-011. 本人為第一作者。
 16. R. Mejdard, J. Dostalek, C. J. Huang, H. Griesser, B. Thierry, B (2013, Nov). Tuneable and robust long range surface plasmon resonance for biosensing applications. *Optical Materials*, 7(1), 130-142.
 17. Maria M. Picher, Seta Kupcu, Chun-Jen Huang, Jakub Dostalek, Dietmar Pum, Uwe B. Sleytr and Peter Ertl* (2013, Feb). Nanobiotechnology advanced antifouling surfaces for the continuous electrochemical monitoring of glucose in whole blood using a lab-on-a-chip. *Lab on a Chip*, 13, 1780-1789.
 18. W. Y. Chen, H. C. Chen, Y. S. Yang, C. J. Huang, H. W. Chan, W. P. Hu (2013, Jan). Improved DNA detection by utilizing electrically neutral DNA probe in field-effect transistor measurements as evidenced by surface plasmon resonance imaging. *Biosensors & Bioelectronics*, 41, 795-801.
 19. N. D. Brault, H. S. Sundaram, C. J. Huang, Y. T. Li, Q. Yu, S. Jiang (2012, Dec).

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

專案經費變更申請對照表

填表時間：106年 04 月 26 日

執行單位	國立中央大學 生醫科學與工程學系			計畫主持人	黃俊仁	
計畫名稱	新式高通量雙離子多層式油水分離模組應用於非水相液體之回收					
執行期限	自 106 年 01 月 09 日 起至 106 年 11 月 30 日 止					
流用比例	經費項目	原核定經費	修正後經費	變更金額	流用	比例
	人事費用	452,344	448,344	4,000	■ 流出	0.4%
	貴重儀器使用 含維護費	91,200	91,200	0	□ 流入 □ 流出	0
	消耗性器材與 主要費用	351,000	351,000	0	□ 流入 □ 流出	0
	其他研究相關 費用	0	0	0	□ 流入 □ 流出	0
	雜項費用	14,547	18,547	4,000	■ 流入 □ 流出	0.4%
	行政管理費用	90,909	90,909	0	□ 流入 □ 流出	0
合計		1,000,000	1,000,000	0	合計	0
■ 計畫核定總經費 — 行政管理費 = 總額之20%為流用比例。						
變更說明	為使計畫順利進行及實驗之需求，故變更「人事費用」(共流出4,000元)，修正兼任助理以及專任助理之人數、薪支、工作月數，以符合實驗收集、執行、分析、採樣之需求，以及變更「雜項費用」項目(共流入4,000元)應付實驗文書印刷之使用量，以利計畫執行。					

(本表請填送1式五份，如本表不敷填寫可仿此格式放大印用)

(本

(一)人事費用

原 核 定 經 費		修 正 後 經 費	
一、專案主持人 月薪: 10,000 元 工作月數: 8 個月		一、專案主持人 月薪: 10,000 元 工作月數: 7 個月	
80,000		70,000	
二、兼任助理(代聘) 月薪: 4,000 元 工作月數: 8 個月		二、兼任助理(代聘) (1) 月薪: 4,000元 工作月數: 7個月 人數: 1人 (2) 月薪: 10,000元 工作月數: 6個月 人數: 3人	
32,000		208,000 28,000 180,000	
三、專任助理(代聘) 月薪: 36,050 元 勞保費: 4,761 元 健保費: 1,732 元 工作月數: 8 個月		三、專任助理(代聘) 月薪: 36,050元 勞保費: 4,891 元 健保費: 1,645 元 工作月數: 2個月 人數: 2人 (依照106年1月勞動部及健保局費率更新)	
340,344		170,344 170,344	
四、臨時工資 0		四、臨時工資 0	
合 計：452,344		合 計：448,344	
變更說明	為使計畫順利進行及實驗上之需求，擬將原本核定之人數與項目進行變更。 一、原先核定主持人工作月數為八個月且月支酬金為一萬元，更改成七個月且月支酬金為一萬元。 二、原先核定一位兼任助理工作月數為八個月且月支酬金為四千元，更改成 四位兼任助理 其一 工作月數為七個月且月支酬金為四千元 其三 工作月數為六個月且月支酬金為一萬元。 (儀器操作、收集數據、採樣、撰寫每周研究報告) 三、原先核定專任助理工作時數為八個月且月支酬金為四萬兩千五百四十三元，更改成兩位專任助理其二工作月數皆兩個月且月支酬金為四萬兩千五百八十六元。 (分別負責期中、期末執行研究與撰寫報告)		
流出金額：4,000 流用比例：4,000 /(1,000,000-90,909)*100% = 0.4%			

■ 人事費用只能流出不得流入。

(二) 貴重儀器使用含維護費

原 核 定 經 費 數		擬 申 請 新 增 變 更	
元智大學環境科技研究中心感應耦合電漿質譜分析儀	31,200	元智大學環境科技研究中心感應耦合電漿質譜分析儀	31,200
元智大學環境科技研究中心總有機碳分析儀	60,000	元智大學環境科技研究中心總有機碳分析儀	60,000
合 計：91,200		合 計：91,200	
變 更 說 明			
流入金額：0 流出金額：0 流用比例：0			

(三) 消耗性器材與主要費用

原 核 定 經 費		修 正 後 經 費	
消耗性器材(有機溶劑、化學藥品)	90,000	消耗性器材(有機溶劑、化學藥品)	90,000
有 機 溶 劑 (methano 甲醇,ethanol 乙醇,acetone 丙酮,isopropanol 異丙醇,THF 四氫呋喃,DMF 二甲基甲醯胺,DMSO 二甲基亞砷,benzene 苯,toluene 甲苯,hexane 己烷)		有 機 溶 劑 (methano 甲醇,ethanol 乙醇,acetone 丙酮,isopropanol 異丙醇,THF 四氫呋喃,DMF 二甲基甲醯胺,DMSO 二甲基亞砷,benzene 苯,toluene 甲苯,hexane 己烷)	
化 學 藥 品 N,NDimethylaminopropyl)trimethoxysilane N-二甲基氨基丙基)三甲氧基矽烷,sodiumodecylsulfate 十二烷基硫酸鹽,propiolactone 丙內酯,propiosultone),cysteine 丙內酯半胱氨酸		化 學 藥 品 N,NDimethylaminopropyl)trimethoxysilane N-二甲基氨基丙基)三甲氧基矽烷,sodiumodecylsulfate 十二烷基硫酸鹽,propiolactone 丙內酯,propiosultone),cysteine 丙內酯半胱氨酸	
消耗性器材(實驗用氣體 高純度氮氣、氫氣、氮氫混合氣)	54,000	消耗性器材(實驗用氣體 高純度氮氣、氫氣、氮氫混合氣)	54,000
消耗性器材(實驗用玻璃器材、實驗用塑膠品)	72,000	消耗性器材(實驗用玻璃器材、實驗用塑膠品)	72,000
消耗性器材(油水分離槽相關套件，包括不鏽鋼網目、玻璃纖維網目、不織布、ABS 樹脂、矽膠、不銹鋼板、壓克力板)	135,000	消耗性器材(油水分離槽相關套件，包括不鏽鋼網目、玻璃纖維網目、不織布、ABS 樹脂、矽膠、不銹鋼板、壓克力板)	135,000
合 計：351,000		合 計：351,000	
變更說明			
流入金額：0 流出金額：0 流用比例：0			

(四) 其他研究相關費用

原 核 定 經 費		修 正 後 經 費	
0		0	
合 計：0		合 計：0	
變 更 說 明			
流入金額：0 流出金額：0 流用比例：0			

(五) 雜項費用

原 核 定 經 費 數		擬 申 請 新 增 變 更		
報告印刷 (期中/期末初稿、修訂稿及定稿)		13,500	報告印刷 (期中/期末初稿、修訂稿及定稿)	17,500
報告郵寄 (期中/期末報告宅急便)		1,000	報告郵寄 (期中/期末報告宅急便)	1,000
文件郵寄 (文件郵寄 郵票)		47	文件郵寄 (文件郵寄 郵票)	47
合 計：14,547		合 計：18,547		
變更說明	一、為使計畫順利進行實驗口頭報告以及報告印刷之需求，擬將原本核定之雜項費用進行變更。原先核定報告印刷費為一萬三千五百元，更改成一萬八千五百四十七元。 二、由「人事費用」流入4,000元整，總計18,547元整。			
流入金額：4,000 元 流出金額：0 流用比例：4,000 /(1,000,000-90,909)*100% = 0.4%				

(六) 行政管理費用

原 核 定 經 費 數		擬 申 請 新 增 變 更	
行政管理費用 (支應分攤計畫相關水電與研究計畫需要之保險支出)		90,909	行政管理費用 (支應分攤計畫相關水電與研究計畫需要之保險支出、雇主負擔勞健保費或相關二代健保補充保費)
合 計：90,909		合 計：90,909	
變更說明			
流入金額：0 流出金額：0 流用比例：0			

(七) 主要研究人力

請依照「主持人」、「協同主持人」、「專任助理」及「兼任助理」等類別之順序分別填寫。

類別	姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	*每週平均投入工作時數比率(%)
主持人	黃俊仁	國立中央大學生醫科學與工程學系	專案副教授	建立理論模式，實驗設計、規劃、執行，收集資料，執行歸納與比較，撰寫報告分析，撰寫報告。	30%
專任助理	鄭雅云	國立中央大學生醫科學與工程學系	碩士	執行研究，儀器操作，採樣，收集數據，撰寫每周研究報告。	100%
兼任助理	范玉珍	國立中央大學生醫科學與工程學系	碩士	執行研究，收集數據，撰寫每周研究報，經費核銷告。	50%

※註：每週平均投入工作時數比率係填寫每人每週平均投入本專案工作時數佔其每週全部工作時間之比率，以百分比表示（例如：50%即表示該研究人員每週投入本專案研究工作之時數佔其每週全部工時之百分五十）。