

東海大學環境科學與工程學系

碩士論文

利用相反轉處理回收土壤沖洗法產生乳化廢水中之柴油

Recovery of Diesel Oil from Soil-Washing Emulsion

Wastewater By Phase Inversion Treatment

研究生：周德璋

指導教授：宋孟浩 博士

中華民國一〇六年一月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系周德瑋君所提之論文

題目：利用相反轉處理回收土壤沖洗法產生乳化廢水中之柴油

Recovery of Diesel Oil from Soil-Washing Emulsion
Wastewater by Phase Inversion Treatment

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 李登佳 (簽章)

106年1月19日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班周德瑋君所提之論文

題目：利用相反轉處理回收土壤沖洗法產生乳化廢水中之柴油

Recovery of Diesel Oil from Soil-Washing Emulsion
Wastewater by Phase Inversion Treatment

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 陳谷汎 (簽章)

委員 孫元邦
李亞生

中華民國 106 年 01 月 13 日

誌謝

因為需要感謝的人太多了，就感謝天罷 - 陳之藩

轉眼間從大學來到東海求學至今已過七年半，這一路上充滿了許多寶貴的回憶，感謝期間有家人、朋友、老師以及許多貴人的幫助，讓德瑋備感幸運且銘記在心。

在此論文完成之際，感謝指導教授宋孟浩老師在學生求學間持續不懈的教導及啟發，讓學生受益甚多，學生在此至上最深之謝忱。同時也感謝口試委員陳谷泛博士與孫元邦博士給予寶貴的意見及指導，讓學生在撰擬論文上有更多的收穫，師長們的提攜勉勵，學生畢生難以忘懷。

在研究所這短暫的幾年間，感謝一路上陪伴我進行研究的各位朋友們！感謝來自環分生、環微、環管、水質、界分、空污及大氣實驗室的同學、學長姐及學弟妹們，謝謝你們在實驗上以及各方面的支持與協助。以及德瑋在研究時的各協力廠商人員，感謝你們在研究期間的實務經驗及對於實驗需求的配合，因為各位的協助才得以完成研究。

特別感謝同為土壤實驗室的各位，謝謝宗憲學長、穎彰學長、啟詮學長、沂侯學長、皓瑜學姊及慶錡學長，感謝各位學長姐的包容與各種經驗的分享，讓學弟受益甚多，祝福你們往後的路上能夠一帆風順。同期的家齊，能與妳一同進入土壤實驗室真的是非常幸運，以後還要繼續保持聯絡！接著進入土壤家的鈺琮學弟，恭喜你一起畢業了！智翔學弟、威甫學弟、淑慧學妹及蕙如學妹，往後土壤實驗室就交你們繼續維持下去了，祝福你們在研究的道路上對於各種問題可以迎刃而解。

最後，要感謝我的所有家人，特別要感謝父母在我求學的過程中的種種付出，我能夠有今日的成果真的非常感謝你們。以及哥哥在我求學間的各種激勵及幫助。小姑姑謝謝妳讓我在回家的期間還能夠學到各方面的知識，以後有空我們這些晚輩會多去找妳聊天的。最後要感謝爺爺及奶奶對

於我的各種關心，你們還特地在我畢業時遠從桃園來到台中參加我的畢業典禮，真的讓我備感溫馨。這段時間讓你們擔心及久等了，我回來了！

周德瑋 謹致 於
東海大學環境科學與工程學系
中華民國一零六年一月

摘要

含有界面活性劑土壤沖洗法 (Surfactant-enhanced soil washing process ,SESW)是一項發展完整且常被用來整治土壤總柴油碳氫化合物 (TPHd) 的一項現地整治方法，儘管 SESW 可以有效的用以去除土壤中的 TPHd，然而也產生了含有油污以及界面活性劑的乳化廢水，如何妥善的處理乳化廢水仍然是一個有待改善的問題。在本研究中，將試著藉由相反轉的處理來回收仍有利用價值的柴油，並且利用剩下含有界面活性劑的水溶液繼續進行沖洗的動作。首先本實驗以不同臨界微胞濃度的界面活性劑(十二烷基硫酸鈉,SDS) 與 20 % (v/v)的柴油進行混和以模擬乳化廢水，並把製備的乳化水溶液以雙層燒杯均勻的從 20 °C 加熱至 95 °C，加熱過程中並以微電腦導電度計進行下層水相導電度的監測。從研究結果可以發現，導電度在相反轉的過程中會有明顯的轉折變化；並也發現了在加入不同價數的鹽類後，可以有效的降低相反轉時所需達到的溫度，並且在柴油的回收量可以達到平均 90 % 以上的回收率，藉由反覆的實驗以期許找出溫度、界面活性劑濃度、鹽類濃度及種類之間的最佳化條件。根據目前的結果表明，這種相反轉的處理方法在柴油的回收上是可行的並且在綠色整治上一個可行的選擇。

關鍵字：總柴油碳氫化合物、土壤沖洗法、界面活性劑、微胞、相反轉

Abstract

Surfactant-enhanced soil washing process (SESW) has often been applied to treat soils contaminated with total petroleum hydrocarbons (TPHs). Despite SESW's high efficiency in cleaning TPHs in soils, emulsion wastewater generated remains a problem especially when green remediation criteria are considered. In this study, phase inversion treatment (PIT) was applied to emulsion wastewater as an attempt to recover valuable diesel oils. Prior to our PIT experiments, simulated emulsion wastewater was prepared by mixing various concentrations of diesel oils and surfactant. Specifically, the concentrations of diesel oils used was 20 % (v/v), and surfactants from half to two times their critical micelle concentration (CMC). A total of three different surfactants were tested, including sodium dodecyl sulfate (SDS), Saponin and mixed surfactant. In PIT experiments, simulated emulsion wastewater was first added into the double jacketed reactor (200 mL) where the solution temperature could be controlled between 20 °C and 90 °C. Then, the emulsion solution was mixed continuously by a stir bar at 300 revolutions per minute (rpm), and the temperature was set to increase gradually from 20 °C to 95 °C to start the PIT process. A conductivity detector is employed during the entire temperature variation process to monitor the phase inversion. From our results, it was found that the conductivity generally increased as the temperature increased. However, when reaching the phase inversion point, the conductivity would start to decrease as the temperature increases. From numerous tests, effects of diesel oil and surfactant concentrations on PIT temperature, and effects of salt addition on reducing PIT temperature were examined. Also, the volumes and compositions of recovered diesel oil were measured to determine the recovery efficiencies under various conditions. Current results indicate that the PIT process is feasible in diesel oil recovery and can be considered as a viable option in green remediation.

Keywords : TPH , Soil washing , Surfactant , Micelle , Phase inversion

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
目錄.....	iii
表目錄.....	v
圖目錄.....	vi
第一章 前言.....	1
1-1 研究緣起.....	1
1-2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 加油站之污染物與其土壤與地下水管制標準.....	3
2-2 土壤總石油碳氫化合物 (TPH) 之污染.....	4
2-3 土壤整治方法.....	5
2-4 界面活性劑／共溶劑 土壤沖洗法.....	7
2-5 界面活性劑特性介紹.....	9
2-6 乳化相反轉.....	11
第三章 材料與方法.....	14
3-1 實驗流程.....	14
3-2 實驗材料.....	15
3-2-1 實驗用純水.....	15
3-2-2 實驗用界面活性劑.....	15
3-2-3 實驗用鹽類.....	16
3-3 相反轉加熱實驗 (單次、連續).....	16
3-3-1 CMC 之量測.....	16

3-3-2 乳化水溶液配置.....	17
3-3-3 相反轉加熱裝置.....	18
3-4 回收柴油純度分析(GC-FID).....	20
第四章 結果與討論.....	22
4-1 界面活性劑特性.....	22
4-1-1 界面活性劑臨界微胞濃度實驗.....	22
4-1-2 溫度對於界面活性劑臨界微胞濃度影響之試驗.....	25
4-2 相反轉加熱實驗.....	28
4-2-1 不同濃度界面活性劑相反轉加熱實驗.....	30
4-2-2 鹽類影響界面活性劑相反轉加熱實驗.....	36
4-3 相反轉連續加熱實驗.....	45
4-4 柴油純度實驗.....	49
4-5 微胞粒徑實驗.....	50
第五章 結論與建議.....	52
5-1 結論.....	52
5-2 建議.....	53
參考文獻.....	54
附錄.....	56

表目錄

表 2-1 台灣地下水及土壤有機污染物管制標準	4
表 2-2 土壤污染整治方法比較圖	6
表 3-1 氣相層析操作條件	21
表 4-1 不同濃度 SDS 對柴油之乳化率及相反轉回收率	30
表 4-2 不同濃度 GSN02 對柴油之乳化率及相反轉回收率	34
表 4-3 不同濃度 SAPONIN 對柴油之乳化率及相反轉回收率	35
表 4-4 不同鹽類對 SDS 乳化率及相反轉回收率	37
表 4-5 不同鹽類對 GSN02 乳化率及相反轉回收率	38
表 4-6 不同鹽類對 SAPONIN 乳化率及相反轉回收率	40
表 4-7 不同濃度 NaCl 對 SDS 乳化率及相反轉回收率	41
表 4-8 不同濃度 NaCl 對 GSN02 乳化率及相反轉回收率	43
表 4-9 不同濃度 NaCl 對 SAPONIN 乳化率及相反轉回收率	44
表 4-10 SDS 進行連續加熱之乳化率及相反轉回收率	45
表 4-11 不同加熱次數之 GSN02 乳化率及相反轉回收率	47
表 4-12 不同加熱次數之 SAPONIN 乳化率及相反轉回收率	48

圖目錄

圖 1-1 界面活性劑沖洗法示意圖.....	1
圖 1-2 界面活性劑沖洗法綠色整治示意圖.....	2
圖 2-1 台灣加油站污染物比例圖.....	3
圖 2-2 加油站油污洩漏示意圖.....	5
圖 2-3 界面活性劑分子及微胞示意圖.....	9
圖 2-4 界面活性劑形成微胞分子示意圖.....	10
圖 2-5 PHASE INVERSION TEMPERATURE 示意圖.....	12
圖 2-6 EMULSION INVERSION POINT 示意圖.....	12
圖 3-1 實驗架構圖.....	14
圖 3-2 十二烷基硫酸鈉結構圖.....	15
圖 3-3 皂素結構圖.....	16
圖 3-4 加熱實驗裝置圖.....	17
圖 3-5 乳化水溶液配置圖.....	18
圖 3-6 相反轉單次及連續加熱實驗示意圖.....	19
圖 3-7 柴油純度實驗示意圖.....	20
圖 4-1 不同濃度變因下 SDS 之導電度變化.....	22
圖 4-2 界面活性劑達到臨界微胞濃度導電度變化及微胞形成示意圖.....	23
圖 4-3 不同濃度變因下 GSN02 之導電度變化.....	24
圖 4-4 不同濃度變因下 SAPONIN 之導電度變化.....	25
圖 4-5 不同溫度變因下 SDS 之 CMC 變化.....	26
圖 4-6 不同溫度變因下 GSN02 之 CMC 變化.....	27
圖 4-7 不同溫度變因下 SAPONIN 之 CMC 變化.....	28
圖 4-8 SDS 乳化相相反轉過程圖.....	29
圖 4-9 柴油加熱導電度變化.....	29

圖 4-10 不同濃度變因下 SDS 導電度對溫度變化圖	31
圖 4-11 界面活性劑相反轉導電度及微胞變化示意圖	32
圖 4-12 1 CMC 條件下 GSN02 導電度對溫度變化圖	33
圖 4-13 不同濃度變因下 GSN02 導電度對溫度變化圖	34
圖 4-14 不同濃度變因下 SAPONIN 導電度對溫度變化圖	36
圖 4-15 不同鹽類對 SDS 導電度及溫度變化圖	37
圖 4-16 不同鹽類對 GSN02 導電度及溫度變化圖	39
圖 4-17 不同鹽類對 SAPONIN 導電度及溫度變化圖	40
圖 4-18 不同濃度 NaCl 對 SDS 導電度及溫度變化圖	42
圖 4-19 不同濃度 NaCl 對 GSN02 導電度及溫度變化圖	43
圖 4-20 不同濃度 NaCl 對 SAPONIN 導電度及溫度變化圖	44
圖 4-21 SDS 連續加熱之導電度及溫度變化圖	46
圖 4-22 GSN02 連續加熱之導電度及溫度變化圖	47
圖 4-23 SAPONIN 連續加熱之導電度及溫度變化圖	48
圖 4-24 純柴油樣品分析之圖譜	49
圖 4-25 以 SDS 乳化並進行相反轉後回收之柴油圖譜	49
圖 4-26 以 GSN02 乳化並進行相反轉後回收之柴油圖譜	50
圖 4-27 以 SAPONIN 乳化並進行相反轉後回收之柴油圖譜	50
圖 4-28 界面活性劑微胞粒徑分析	51

第一章 前言

1-1 研究緣起

人們對石化燃料的需求量日漸增長，從飛機、船隻至汽、機車等交通工具皆須仰賴石化燃料作為運作的能量來源，且隨著政府開放加油站民間經營之後，各類型加油站數量也逐年快速增長，加油站油污的洩漏也成為重要的油類污染來源。依據環保署資料顯示自民國 76 年截至 102 年度為止，台灣地區加油站數量總數約 2,500 站，其中有 196 站已污染了土壤及地下水。發生油污洩漏之加油站最好的處理方式為立即停業，並且將受污染之土壤進行完善的整治，不過，由於現實的需求，大部分的加油站仍需營運且無法大規模的挖掘受污染的土壤進行離地處理，因此現地整治成為廣泛運用在加油站油品污染的整治方法。

而在現地整治的方式中又以界面活性劑土壤沖洗法為一較常見的方式，圖 1-1 為此方法之示意圖。土壤沖洗法雖然快速有效，但是卻因為需要大量的水以及額外添加的界面活性劑來進行整治，所以整治後將會產生大量含有界面活性劑以及從土壤沖洗出的油污廢水，沖洗出的廢水若是沒有經過妥善的處理將會成為另一種污染的來源，因此如何減少二次污染已成為整治考量中一個不可或缺的重點。

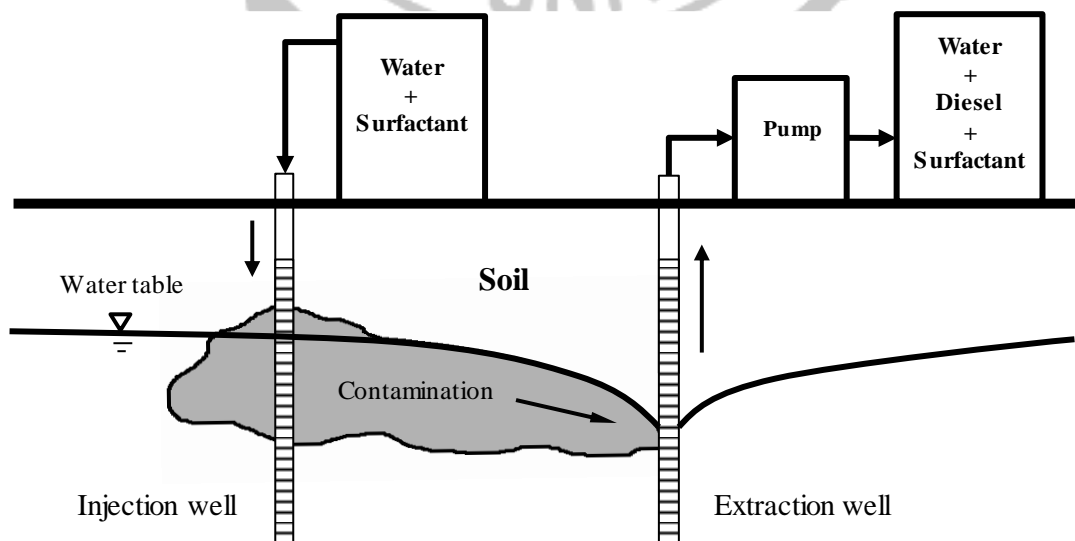


圖 1-1 界面活性劑沖洗法示意圖

1-2 研究目的

如前所述，界面活性劑土壤沖洗法在整治的過程中界面活性劑會產生含有油污及界面活性劑的乳化廢水，若未妥善處理這些廢水將會對環境造成二次污染。而在沖洗的過程中也必須不斷的提供沖洗用的水源及補充界面活性劑，這對於能資源將造成可觀的消耗。有鑑於此，本研究嘗試利用相反轉之方法來進行油水分離，期望能回收油品並對界面活性劑進行再利用，此方法之示意圖如圖 1-2 所示。本研究之研究目的為：

- (一) 測試相反轉之處理是否能有效的將柴油及界面活性劑從乳化的狀態中分離。
- (二) 瞭解影響乳化廢水產生相的反轉之操作因子（包括溫度、界面活性劑的種類及濃度、鹽類的種類及濃度等）。
- (三) 測試經由相反轉回收之界面活性劑再利用性以及回收油品之品質。

若能有效的操作相反轉，柴油將會與界面活性劑分離並存在廢水溶液上層，藉此能將油抽取出來並進行再利用，而下層含界面活性劑之水溶液將可繼續作為沖洗法的沖洗水。如圖 1-2 所示，此方法若能成功運用在實場上將對界面活性劑沖洗法的後續處理，具有明顯的綠色整治效益。

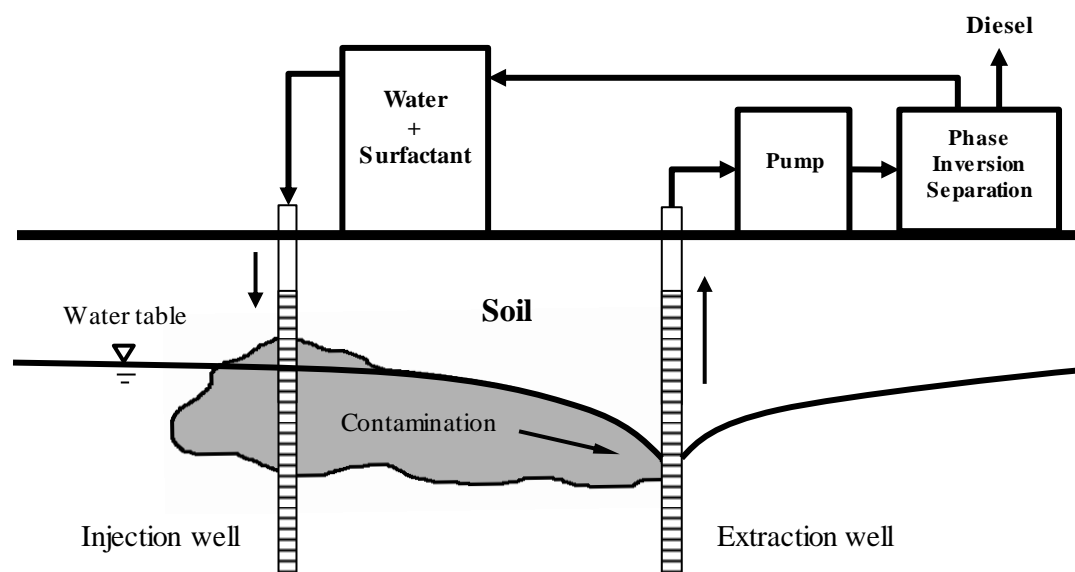


圖 1-2 界面活性劑沖洗法綠色整治示意圖

第二章 文獻回顧

2-1 加油站之污染物與其土壤與地下水管制標準

由於台灣地狹人稠，土壤與地下水資源有限，所以在其整治及永續利用上是一個很重要的問題，而我國也於西元 2000 年(民國八十九年)二月公佈實施「土壤與地下水污染整治法」，其中對土壤污染的定義為「土壤因物質、生物或能量之介入，變更品質，有影響其正常用途或危害國民健康及生活環境之虞，則稱為土壤污染」(行政院環境保護署, 2016)。

土壤及地下水遭受污染的種類繁多，而其中油品污染為一項最為常見的污染物質，其污染的主要來源包含了各類加油站、地 / 下儲油槽洩漏、油管破裂及地面油品意外洩漏等；如圖 2-1 之統計資料所示，台灣在 2012 年間加油站污染物的比例中有 55.6% 為石油碳氫化合物污染，也顯示出台灣土水遭受油品污染的嚴重性。(行政院環保署土壤及地下水污染整治基金管理會, 2012)。而截至 2016 年為止，行政院環境保護署公告了 2870 筆的控制場址，其中有 62 筆為加油站污染場址，而這 62 個加油站污染場址皆以有機污染物為主。表 2-1 為台灣地下水以及土壤中列管的有機污染物，包括總石油碳氫化合物 (TPH)、苯 (benzene)、甲苯 (toluene)、乙苯 (ethylbenzene)、二甲苯 (xylene) 與萘 (naphthalene) 等。(行政院環保署土壤及地下水污染整治基金管理會, 2016)

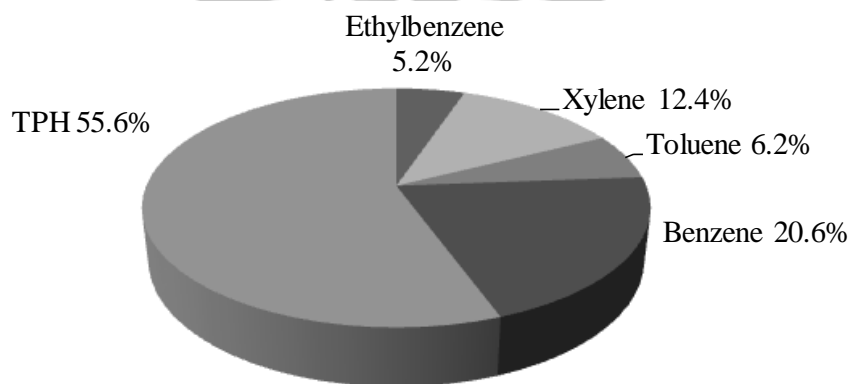


圖 2-1 台灣加油站污染物比例圖 (行政院環保署, 2012)

表 2-1 台灣地下水及土壤有機污染物管制標準

管制項目	管制標準值		
	地下水 (mg / L)		土壤 (mg / kg)
	第一類	第二類	
總石油碳氫化合物	1.0	10	1000
苯	0.005	0.05	5
甲苯	1.0	10	500
乙苯	0.7	7.0	250
二甲苯	10	100	500
萘	0.04	0.4	-

第一類：飲用水水源水質保護區內之地下水，第二類：第一類以外區域之地下水

2-2 土壤總石油碳氫化合物 (TPH) 之污染

總石油碳氫化合物 (total petroleum hydrocarbons, TPH) 為一包含多種來自原油中碳氫化合物(hydrocarbons)組成的總稱。由於原油可被用來提煉出柴油、汽油以及航空油等各項油類產品，其成分複雜而含有多種化學物質，若要測量每種化學物質的濃度含量相當費時且不實際，故在標準方法中以總石油碳氫化合物來統一量測其含量。其成分依結構可分為脂肪族 (aliphatics) 以及芳香族 (aromatics)，內容包含了烷類(alkanes)、烯烴類 (alkenes)、炔類(alkynes)、苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)、二甲苯(xylene) 等化合物 (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999)。

當加油站油品污染物外漏進入環境中，會造成生物可能因攝食、接觸以及吸入方式進入生物體系造成危害。若是流入地下水中更可能導致飲用水或是灌溉用水等水源的污染。此外，當油品污染物接觸到皮膚及感官時將會造成刺激性的過敏症狀，若是因污染物揮發的氣體不慎吸入則會造成呼吸道系統的病變及中樞神經的損害。而根據美國環保署研究指出，在 TPH 化合物中芳香族類也被證實具有致癌的風險，而苯化合物更具有生物

毒性、致癌性以及突變性的嚴重危害 (K.Goodman, 1995)。

如圖 2-2 所示，由於 TPH 為輕質非水相液體 (light non-aqueous phase liquid, LNAPL)，當加油站油污洩漏而滲流至地下水層中，由於其密度比水輕所以會浮在地下水層的上方而順著水流方向流動，若未及時整治將會因地下水的流動而蔓延開來造成污染區域的擴大及地下水體的污染進而造成生活或是灌溉用水的污染。另外，由於土壤間的細小孔隙會產生毛細作用，所以在土壤中的污染物也會因此而吸附在土壤中，若未適當的去除土壤中之油品污染物，其將會殘留在土壤中造成長期的污染源。

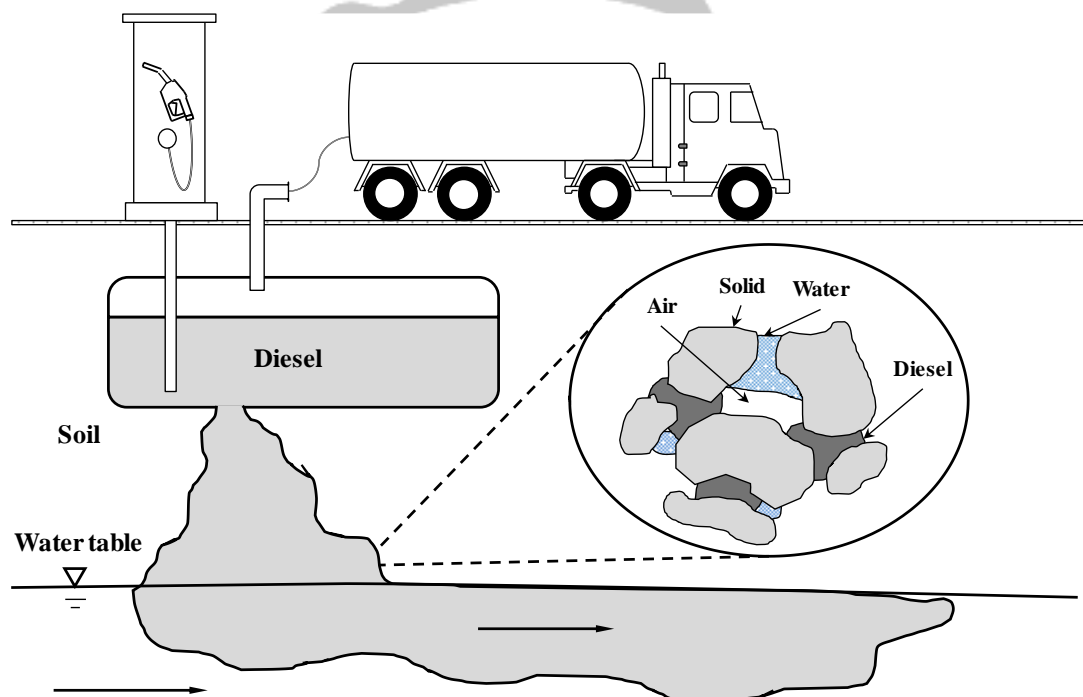


圖 2-2 加油站油污洩漏示意圖

2-3 土壤整治方法

目前對於汽、柴油污染土壤的整治技術種類繁多，如表 2-2 所示。台灣較常採用的整治方式包括化學氧化法 (Chemical Oxidation)、電動力分離法 (Electrokinetic Separation)、破碎法 (Fracturing)、開挖處理法 (Excavation)、生物曝氣法 (Biosparging)、土壤氣體抽除法 (Soil Vapor Extraction) 及土壤沖洗法 (Soil Flushing) 等 (行政院環境保護署, 2006)，其

中土壤沖洗法是一項發展成熟且廣泛運用在受油污染土壤與地下水的現地整治技術，礙於加油站用地之污染在整治期間仍需使用營業，因而不能使用需大規模開挖的整治方式，因此土壤沖洗法成為了大部分加油站油污染整治的主要方法之一。雖然土壤沖洗法可以有效的把油污從土壤中去除，但此方法卻也產生含有油污及界面活性劑的乳化廢水副產物。目前業界有各式處理沖洗廢水的方法，然而在使用上皆是以成本不高即可快速把廢水處理至符合法規標準為目的，為了能快速達到成效，也因而使得乳化廢水未能確實達到環境友善且永續的處理，因此，使用有效且同時能達到綠色整治的後續處理，儼然成為了一個必須探討的重要課題。

表 2-2 土壤污染整治方法比較圖

	Develop-ment Status	Residuals produced	Availabi-lity	Clean time	Overall Cost	Fuels
Chemical Oxidation	Full	N	■	■	○	○
Electrokinetic Separation	Full	L	○	○	▲	▲
Fracturing	Full	N	■	○	○	○
Soil Flushing	Full	L	■	○	○	○
Soil Vapor Extraction	Full	L / G	■	○	■	■

■ – Better , ○ – Average , ▲ – Worse , N – No , L – Liquid , G – Gas

2-4 界面活性劑／共溶劑 土壤沖洗法

土壤沖洗法經常被使用在現地的土壤或地下水污染的整治上，由於需沖洗的污染物往往是疏水性質的非水相液體 (NAPL)，且因土壤中含有大量的孔隙而產生毛細作用，使得污染物的流動性質受到阻礙而造成沖洗上的困難，因此在土壤沖洗法的整治上常會使用界面活性劑及共溶劑等添加物來增進 NAPL 污染物的沖洗效率。

由於界面活性劑同時含有親水端及疏水端結構的特性，所以當含有界面活性劑的水注入受到 NAPL 污染的區域後，界面活性劑的疏水端會將 NAPL 包覆並藉由親水端與水的作用而使得 NAPL 可以溶入水中，藉此可以有效降低 NAPL 與水之間表面張力而達到增加污染物在水中溶解的效果並提升污染物的流動性，使得 NAPL 污染物更容易從土壤中被沖洗出 (Mulligan, 2001)。

利用共溶劑的土壤沖洗法中通常以醇類(甲醇、乙醇及丙醇等)做為主要的沖洗劑，由於醇類具有可以同時與水以及 NAPL 互溶之特性，所以當醇類之水溶液注入受 NAPL 污染的區域後，醇類共溶劑可降低水與 NAPL 間之表面張力而增加 NAPL 在水中的溶解度及流動性，因此 NAPL 污染物可以有效的從污染區域中被沖洗出來 (Strbak, 2000)。

而共溶劑結合界面活性劑的沖洗法也開始被經常的運用，藉由加入共溶劑可以降低因界面活性劑的黏滯性所產生的吸附作用並減少結晶的生成，藉此可以降低界面活性劑在沖洗上的消耗而增加沖洗效率 (Baran, 1994)。

不論是共溶劑及界面活性劑的土壤沖洗法，在整治前皆有許多因素需考量才能實行，首要最需考量的因素為污染場址的地質條件。當污染物洩漏於砂質或是砂礫地質等有較大滲透率之土壤地質中且下方為低滲透率或飽和層時，為最適合使用土壤沖洗法的地質條件。但若是受污染土壤的質地為黏土性質且低滲透率的地質情況時，由於此種地質會阻礙沖洗水的流

動所以不適合以沖洗法來進行整治。另外，當污染層的下方是砂質或是砂礫層時，由於污染物下方地質仍具有高滲透率，因此在沖洗過程時污染物會隨著沖洗水流至更深的地層中，反而會造成污染區域擴大的問題，這種地質特性也較不適用土壤沖洗法 (Roote, 1997)。界面活性劑及共溶劑的使用上也是需要經過各種考量，對於不同種類的污染物並選擇最適用的添加劑才能達到最大的沖洗效益。除了要能有效的沖洗污染物外，對於沖洗後殘留在土壤中的沖洗液量以及其所產生的生物毒性及降解性等因素皆需進行實驗測試才能選擇出最適合的界面活性劑或是共溶劑 (Strbak, 2000)。

而最重要的因素是經濟上的考量，經費可因地質條件、污染物種類、沖洗劑的選擇及雇主意願等眾多因素而有著差異，而其中最重要者為沖洗劑的選擇。選擇一個好的沖洗劑可以有效的減少後續整治過程的花費，若是選擇不適用的沖洗劑不但可能對環境造成二次污染，而造成後續修復的龐大費用。在沖洗過程中沖洗劑的消耗也是增加整治花費的因素之一，若是能降低沖洗劑的消耗並重複使用將能減少沖洗劑的費用。最後，污染物的後續處理也非常關鍵，通常為了節省在污染物後續處理上的花費，會選擇最便宜並可達法規標準的處理方式來進行，然而這對環境或許並不是最好的，因此在環境及經濟上的取捨仍然有許多討論的空間 (Strbak, 2000) (J. NASH *et al.*, 1986)。

2-5 界面活性劑特性介紹

界面活性劑根據其結構之不同通常可分為陰離子、陽離子和非離子型界面活性劑。如圖 2-3 所示，一個單體的界面活性劑分子通常含有一個具有極性的親水端，以及具有長鏈結構的親油端(疏水端)兩個部分 (West 1992) (Soria et al., 2010)。當界面活性劑被加入在非水相液體與水體的環境中時，界面活性劑分子中疏水端的部分會把疏水性質的化合物以小分子形式包覆在內核層當中形成微胞分子 (micelle)，再藉由史頓層 (stern layer) 中親水端的部分讓微胞分子可以分散在水體中。藉由此結構特性，界面活性劑因此具有能使疏水性基質以溶解及假溶解的形式溶入水體中之特性 (Grimberg and Aitken, 1996)。

然而當油相因界面活性劑完全形成微胞分子後，由於油相形成微胞分子後成為結構穩定的微小球滴狀且形成電雙層，而當微胞分子因為彼此間的靜電排斥力而穩定分散在水體中成為所謂的分散相。當這些大量的分散相微胞分子散佈在連續相的水中時，因為密度與水的不同而聚集起來後也將會形成黏稠且不易被破壞的乳化相 (Tanai, 1992)。

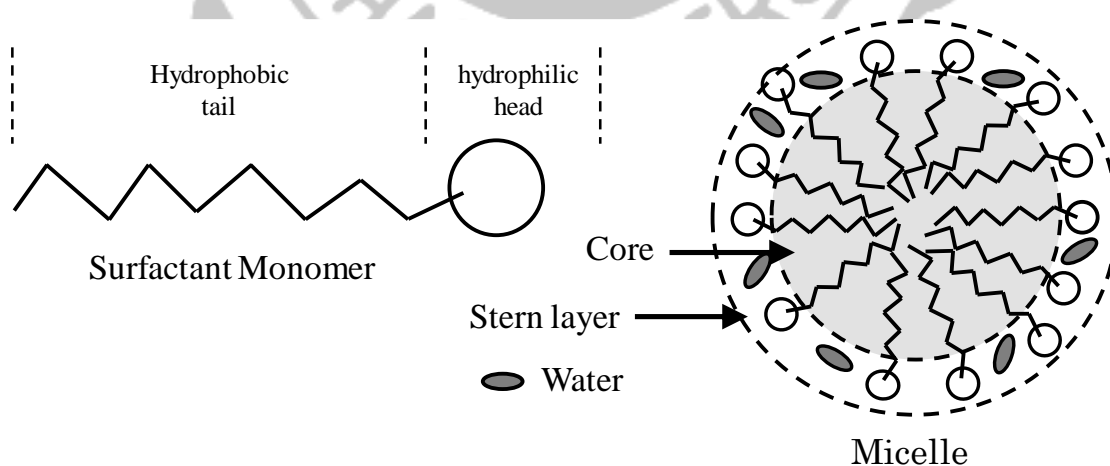


圖 2-3 界面活性劑分子及微胞示意圖

如前面所敘，當界面活性劑加入含有油相的水體中會形成微胞分子並形成乳化相，然而此過程也因界面活性劑的濃度的不同而有不同的變化；如圖 2-4 所示。1. 首先當柴油加入水體時，由於柴油的密度較低且與水不互溶，因此柴油會在水的上方形成油層相，2. 當低濃度的界面活性劑加入含有油相的水體中時，界面活性劑首先會因為親油端的特性而與油相連接並且散布在油相的表層之中，3. 而當界面活性劑的濃度到達臨界微胞濃度時 (critical micelle concentration, CMC)，由於其油相表面充滿了界面活性劑分子，因此界面活性劑開始把油相包覆並形成微胞分子，4. 隨著界面活性劑濃度的增加而微胞分子也將增加。

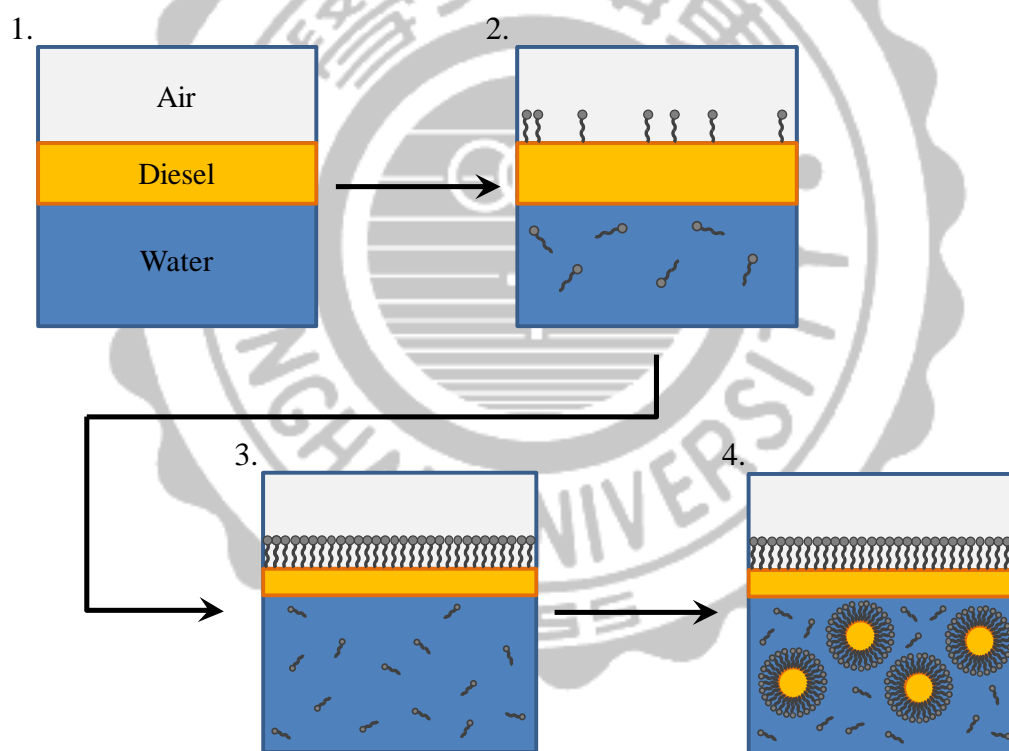


圖 2-4 界面活性劑形成微胞分子示意圖

測量臨界微胞濃度的方式有表面張力法、染料溶解法、導電度法及濁度法等方式，而本實驗是以導電度測定法來測量臨界微胞濃度。當界面活性劑在水體中的濃度低於臨界微胞濃度時，隨著界面活性劑的加入水中後，會因為含有極性的界面活性劑單體分子增加因而使得導電度會隨著界面

活性劑的濃度增加而逐漸上升；然而當界面活性劑達到臨界微胞濃度之後，由於界面活性劑單體分子大致達到飽和濃度且開始包覆油滴並形成微胞分子，由於微胞分子相對於界面活性劑單體分子而言，其結構較大且緊實的關係，所以當微胞分子分散在水中後其導電呈度較單體分子來的低，因而使得導電度開始呈現較緩上升的趨勢 (R.Marsalek, 2011)，而本實驗也將以界面活性劑實際測得之臨界微胞濃度(CMC)作為濃度表示的單位。

2-6 乳化相反轉

當大量分散相的微胞分子在水中聚集時將會形成物理性質穩定的乳化相，雖然乳化相本身也會自行崩裂而進行相反轉，不過卻要等上許久的時間才會有顯著的改變，而乳化相雖然在動力學是一種穩定的物質，然而其在熱力學上卻是不穩定的 (Silva et al., 2012)。如圖 2-5 所示，目前已有研究發現在固定的成分下藉由改變溫度可以讓相產生反轉的變化，原本由油滴微胞組成的分散相藉由溫度的上升而成為連續相，而原本由水組成的連續相也因為溫度的上升而讓界面活性劑倒轉形成由水組成的微胞分子而成為分散相分布在油中，這個讓相產生反轉的溫度也被稱為相反轉溫度 (Phase Inversion Temperature, PIT) (Izquierdo et al., 2005)。

另外如圖 2-6 所示，在恆溫的情況下改變分散相的組成也會有相反轉的變化產生，原本是由水作為分散相而油為連續相的組成，隨著水的加入而水也就由分散相轉變為連續相，而油也從原本的連續相變為分散相的微胞，這種藉改變分散及連續相之組成而達到相反轉的現象也被稱作為乳化反轉 (Emulsion Inversion Point, EIP) (A. Forgiarini, 2001)。

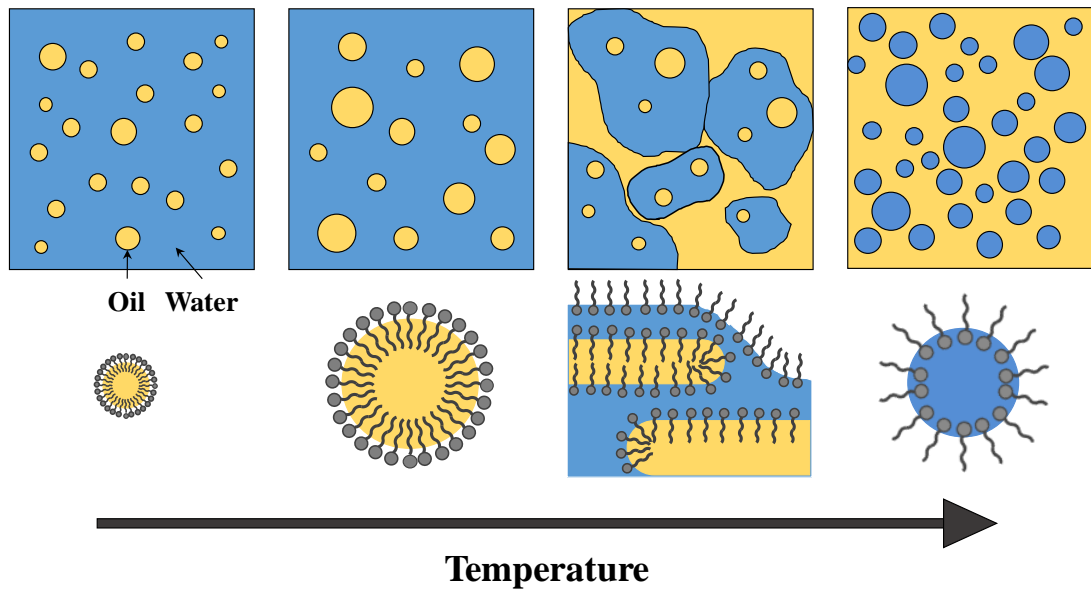


圖 2-5 Phase Inversion Temperature 示意圖

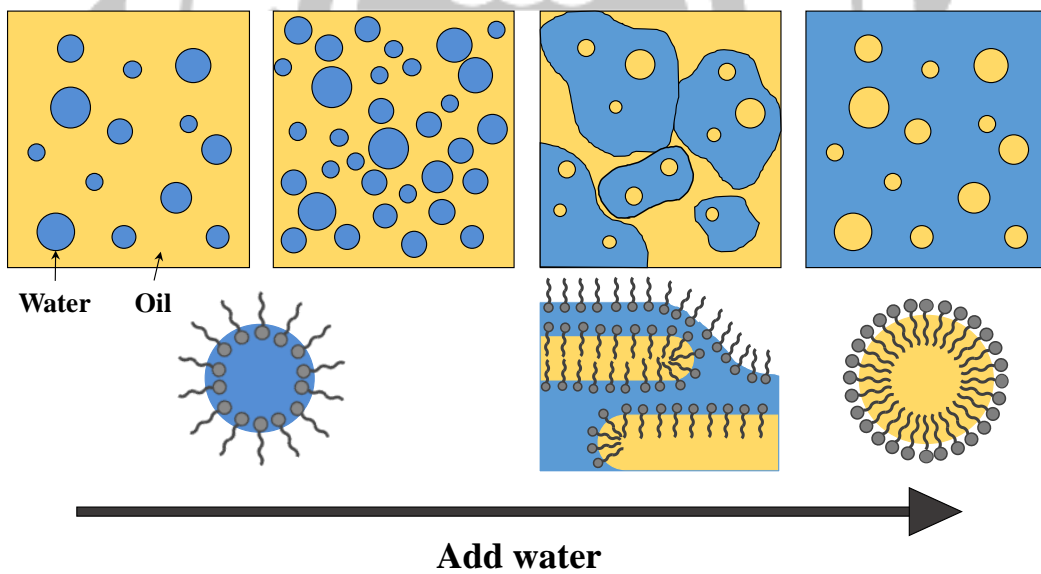


圖 2-6 Emulsion Inversion Point 示意圖

由於界面活性劑形成微胞之後，會因為電雙層所造成的靜電排斥力而趨於穩定化，然而有研究指出加入無機鹽類具有破壞乳化相的功能，當無機鹽類被加入乳化相中，因為鹽類的水解作用而產生電解質，由於電解質

影響微胞間的靜電力，藉此降低了界面活性劑形成微胞的能力而破壞乳化相的穩定性。也有文獻指出乳化相穩定性的破壞跟無機鹽類的添加順序有很大的關係。例如，當直接把電解質加入已經乳化後的乳化相，其對於破壞乳化穩定性的效果相對於把乳化後的柴油加入含有電解質的界面活性劑水溶液來的更高（葛煥彰, 2006)(Mei et al., 2011)。

乳化的相反轉過程也常被應用在不同的工業上，像是食品、化妝、藥品以及石油傳輸的使用等，其中在石油業中，由於在採集過程中石油容易囤積在岩層間的孔洞中，因此會在蓄水池裡加入界面活性劑，將石油形成乳化相而層中的原油帶出。此外，在使用油管運輸時，由於石油的黏滯性會在運輸上增加幫浦所需的能量消耗，因此通常會加以適量的界面活性劑及水並與石油產生 W/O 的微乳化相以幫助石油在油管運輸上的流暢性 (Perazzo et al., 2015)。



第三章 材料與方法

3-1 實驗流程

根據前述文獻可以了解到現行的土壤沖洗法可有效的處理土壤中的油品污染，然而此種方法產生的廢水副產物將是另一個需要處理的污染物，雖然根據文獻可知界面活性劑會因為溫度而改變其溶解度而讓乳化廢液產生相反轉，但是目前尚無實場應用之實例。因此本研究以界面活性劑沖洗法所產生乳化廢水之回收為目的，並以探討不同種類界面活性劑產生之乳化廢水對於不同溫度、鹽類等變因進行實驗測試，並以土壤管柱沖洗實驗來測試其實際應用的可行性，本研究實驗架構如圖 3-1 所示。

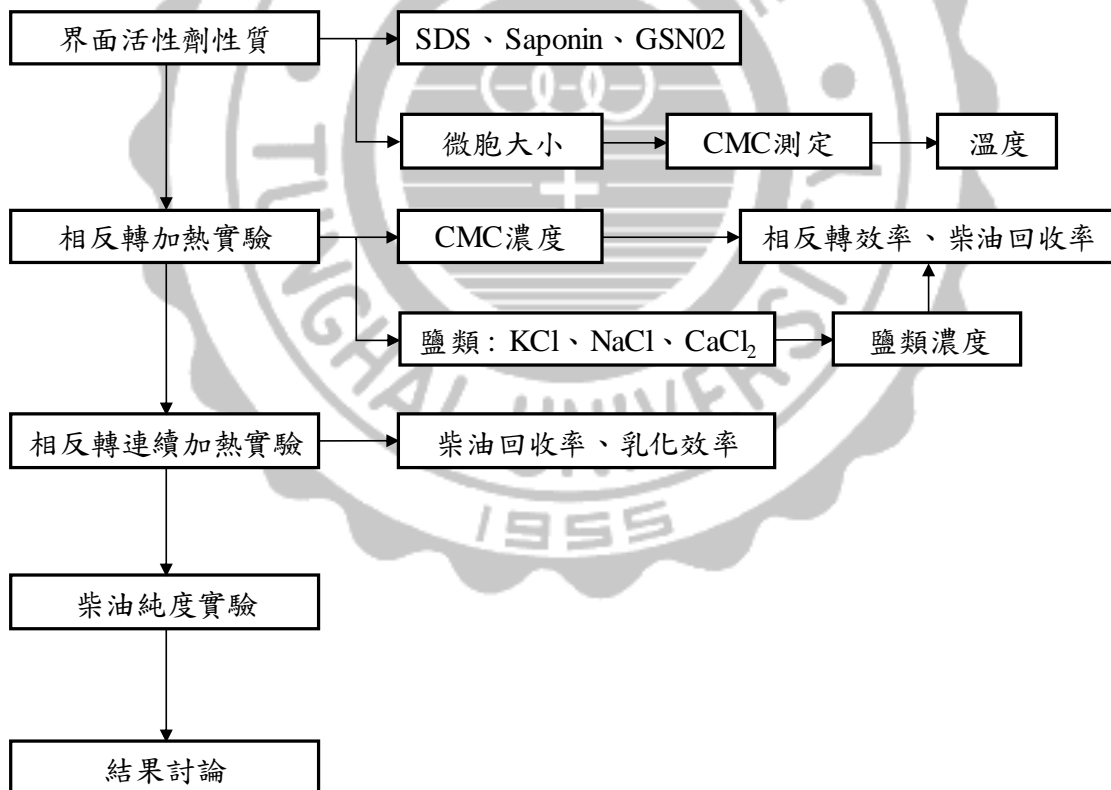


圖 3-1 實驗架構圖

3-2 實驗材料

3-2-1 實驗用純水

本研究所使用的純水來源為東海大學所供應的水，並直接導入軟水過濾機進入蒸餾水設備(A4SL, Lotun)製備成蒸餾水，接著將蒸餾水裝入超純水系統(Simplicity, Merck Millipore Inc., USA)以陰陽離子混合樹脂進行去離子化，再經過 0.2 μm 之濾膜而得阻抗值 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 之超純水。本實驗以此超純水進行各項藥品之配置以及器材之潤洗。

3-2-2 實驗用界面活性劑

此研究過程所使用之界面活性劑有三種，(1) 陰離子型界面活性劑 - 十二烷基硫酸鈉 (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)，其結構如圖 3-2 所示，(2) 非離子型界面活性劑 - 皂素 (Saponin, $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$)，其結構如圖 3-3 所示以及 (3) 混和型界面活性劑 - GSN02 試劑 (睿元奈米環境科技股份有限公司)。由於考量到界面活性劑的泛用性所以選擇了常被應用在清潔用品中的十二烷基硫酸鈉，接著為了考量沖洗後對於環境的友善性，所以選擇了自然界中本身含有的皂素，最後為了測試現在正在被使用的界面活性劑因此使用了業界所使用的 GSN02 試劑。

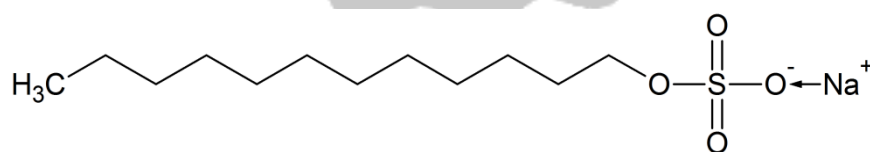


圖 3-2 十二烷基硫酸鈉結構圖

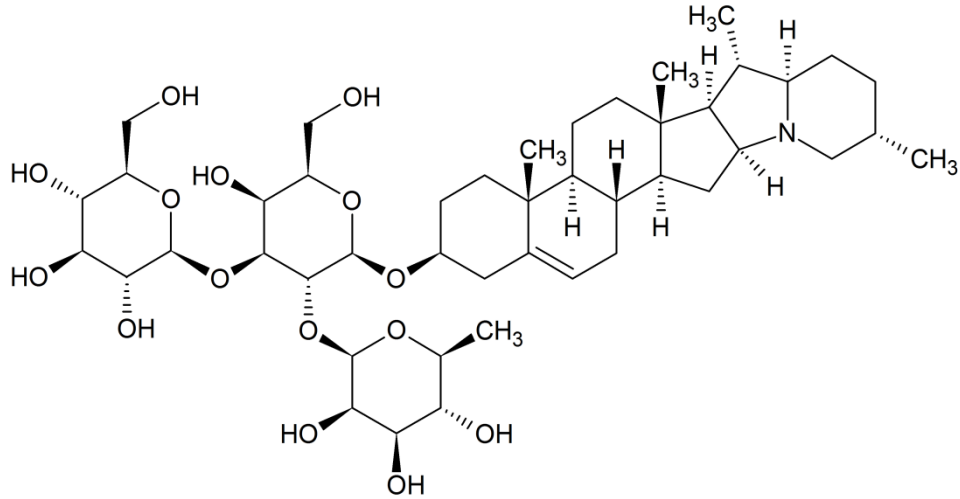


圖 3-3 皂素結構圖

3-2-3 實驗用鹽類

為了驗證鹽類對於相反轉及乳化產生之影響，本研究採用不同種類及濃度的鹽類進行測試，其包括一價(氯化鈉及氯化鉀)及二價(氯化鈣)鹽類。

3-3 相反轉加熱實驗 (單次、連續)

3-3-1 CMC 之量測

在界面活性劑沖洗土壤的整治中，界面活性劑所使用的濃度是首要必須考量的因素，根據前文獻所述，當界面活性劑達到臨界微胞濃度時才會開始形成微胞分子讓油污可以有效的溶入水中。因此本實驗首先進行各界面活性劑臨界微胞濃度的試驗，並以試驗結果之臨界微胞濃度作為往後實驗時界面活性劑使用濃度的參考標準。

本研究採用導電度法作為臨界微胞濃度的測定方法。而其在測定上分別有恆溫及變溫兩種條件。為了能使待測溶液均勻受熱本實驗以雙層燒杯作為反應容器，以恆溫水浴循環機進行溫度的控制並把循環水接至雙層燒杯外側以水浴的方式控制實驗時的反應溫度，並以微電腦導電度計 (SC-2300, SUNTEX) 進行導電度的監測，其裝置設置如圖 3-4 所示。

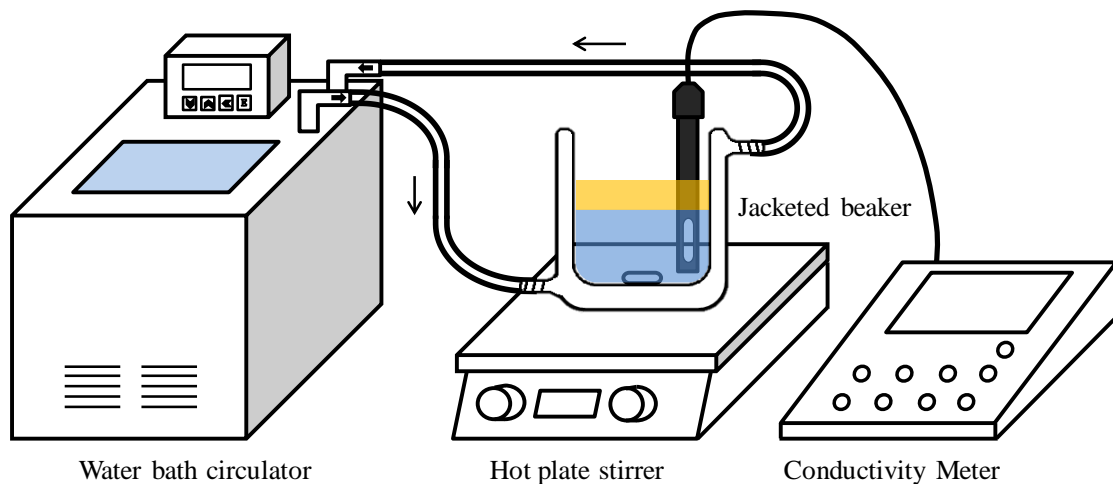


圖 3-4 加熱實驗裝置圖

3-3-2 乳化水溶液配置

本研究所配置的乳化水溶液其柴油量設定在 20% (v/v)，此濃度雖然遠超過法規的管制標準，但為了方便觀察柴油乳化及相反轉的變化，所以選擇此高濃度的方法以便實驗分析。其配製方法步驟如下並如圖 3-5 所示：

1. 首先根據界面活性劑測得之臨界微胞濃度並在維持室溫 (25°C) 之條件下配製 200 mL 不同 CMC 濃度之界面活性劑水樣。
2. 待界面活性劑與水充分混合後以微量吸管取出 40ml 的界面活性劑水樣，並做為廢液收集處理。
3. 再加入 40ml 柴油並以磁石高速攪拌，直至柴油與界面活性劑水溶液完全混和並形成乳化相。
4. 加入不同種類及濃度的鹽類。
5. 形成乳化相後將磁石轉速降低至 300 rpm 慢速攪拌讓乳化後的柴油浮至上層且可讓下層界面活性劑水相達到持續攪拌之作用。
6. 根據乳化柴油的體積並以下方公式 3-1 計算其乳化率

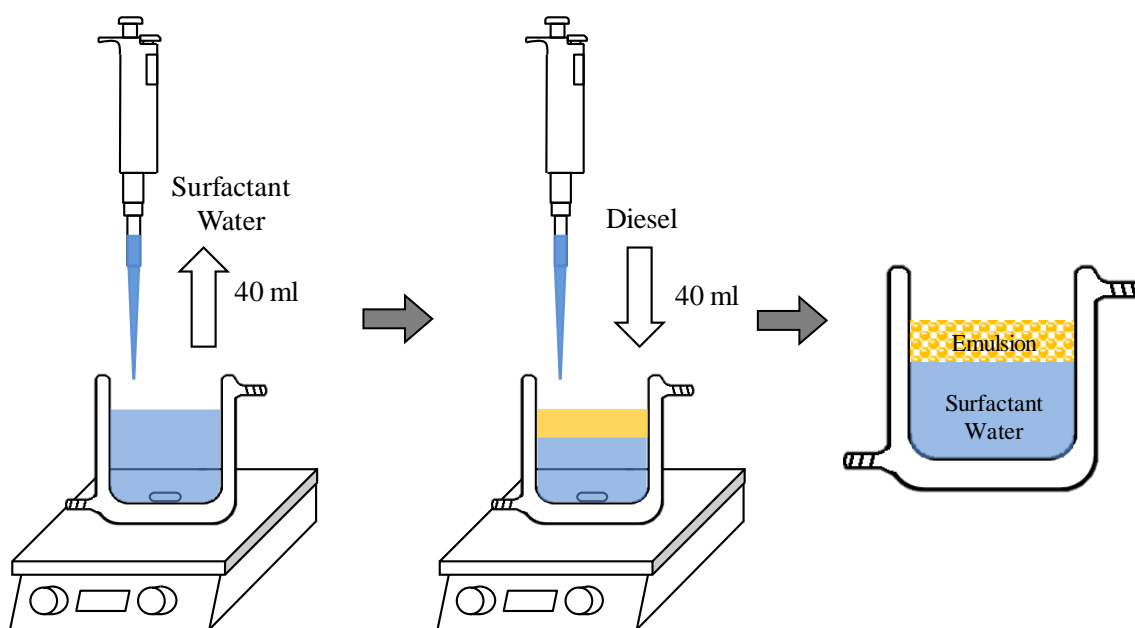


圖 3-5 乳化水溶液配置圖

$$\frac{\text{乳化柴油體積}}{\text{加入柴油體積}} \times 100\% = \text{乳化率} (\%) \quad (3-1)$$

3-3-3 相反轉加熱裝置

本實驗在相反轉加熱實驗所使用之裝置沿用臨界微胞濃度測定之實驗裝置，並分別有單次及連續加熱兩部份，其實驗步驟如下並如圖 3-6 所示：

單次加熱實驗：

1. 如 3-3-1 所敘述，首先配置好乳化水溶液。
2. 等乳化水溶液混合均勻後將導電度劑放入直至乳化層下方的水層中。
3. 接著將水浴循環機的溫度調至 20 °C 等實驗水樣達到 20 °C 且穩定後再將水浴循環溫度調高至 95 °C 進行加熱。
4. 設定導電度計以每 20 秒紀錄其溫度及導電度變化直至實驗水樣溫度達到 95 °C 為止。

5. 以玻璃滴管吸取上層分離出的澄清柴油至量瓶中記錄體積並以氣相層析儀進行後續的純度實驗，如圖 3-7 所示。

連續加熱實驗：

1. 接續單次加熱實驗，在萃取出上層柴油後，將剩餘的界面活性劑水樣冷卻至 25°C。
2. 加入 40ml 柴油並以磁石高速攪拌，直至柴油與界面活性劑水溶液完全混和並形成乳化相。
3. 接著將水浴循環機的溫度調至 20°C 等實驗水樣達到 20°C 且穩定後再將水浴循環溫度調高至 95°C 進行加熱。

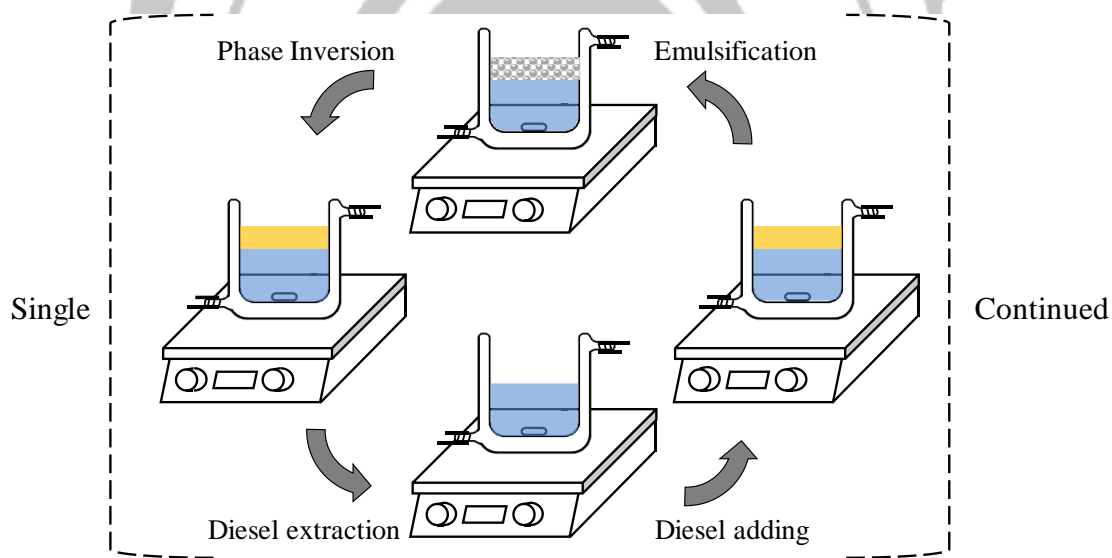


圖 3-6 相反轉單次及連續加熱實驗示意圖

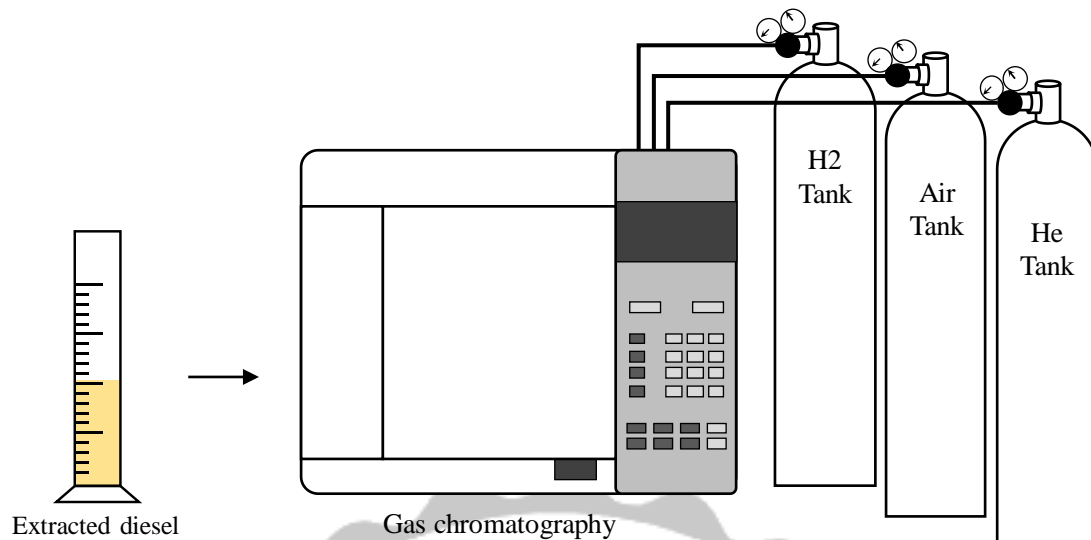


圖 3-7 柴油純度實驗示意圖

3-4 回收柴油純度分析 (GC-FID)

在溫度從 20 °C 上升至 95 °C 後，上層的乳化相會分離出較清澈之柴油，而接著以玻璃滴管吸取上層分離出之清澈柴油，測量其回收體積並以下方公式 3-2 計算其回收率，並以總回收柴油體積以公式 3-3 計算其總回收率，接著再以氣相層析儀進行其純度之分析，氣相層析儀操作方法參考自環檢所標準方法 S703.62B，其操作條件如表 3-1 所示。

$$\frac{\text{相反轉回收柴油體積}}{\text{乳化柴油體積}} \times 100\% = \text{乳化柴油回收率 (\%)} \quad (3-2)$$

$$\frac{\text{總回收柴油體積}}{\text{加入柴油體積}} \times 100\% = \text{總柴油回收率 (\%)} \quad (3-3)$$

表 3-1 氣相層析操作條件

機器型號： Agilent 7890B

管柱：DB-1HT (Agilent)

內徑：30 m X 0.32 mm

膜厚：0.1 μm

載流氣體 (He) 流速：3 mL/min

輔助氣體 (He) 流速：30 mL/min

注射埠溫度：350 $^{\circ}\text{C}$

偵測器溫度：350 $^{\circ}\text{C}$

起始溫度：50 $^{\circ}\text{C}$ ，持續 5 分鐘

升溫速度：50 $^{\circ}\text{C}$ 以每分鐘 10 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至 350 $^{\circ}\text{C}$

最終溫度：350 $^{\circ}\text{C}$ ，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)

第四章 結果與討論

4-1 界面活性劑特性

4-1-1 界面活性劑臨界微胞濃度實驗

圖 4-1 為 SDS 臨界微胞濃度試驗之結果，在室溫(25 °C)的條件下，在 200 mL 的水中從低濃度開始以每次 50 ppm 之濃度逐漸提升 SDS 的濃度至 3000 ppm。從導電度的趨勢顯示，大約在 2400 ppm 時導電度開始有趨緩的現象產生，並以此結果與前文獻圖 2-2 比對後，以圖 4-2 示意圖表示，從圖中可以了解到因為微胞分子的產生而造成導電度斜率趨緩的現象，藉此可知該濃度為 SDS 的臨界微胞濃度，而後續實驗也將以 2400 ppm 作為 1 CMC 並以 CMC 作為往後實驗時界面活性劑的濃度單位。

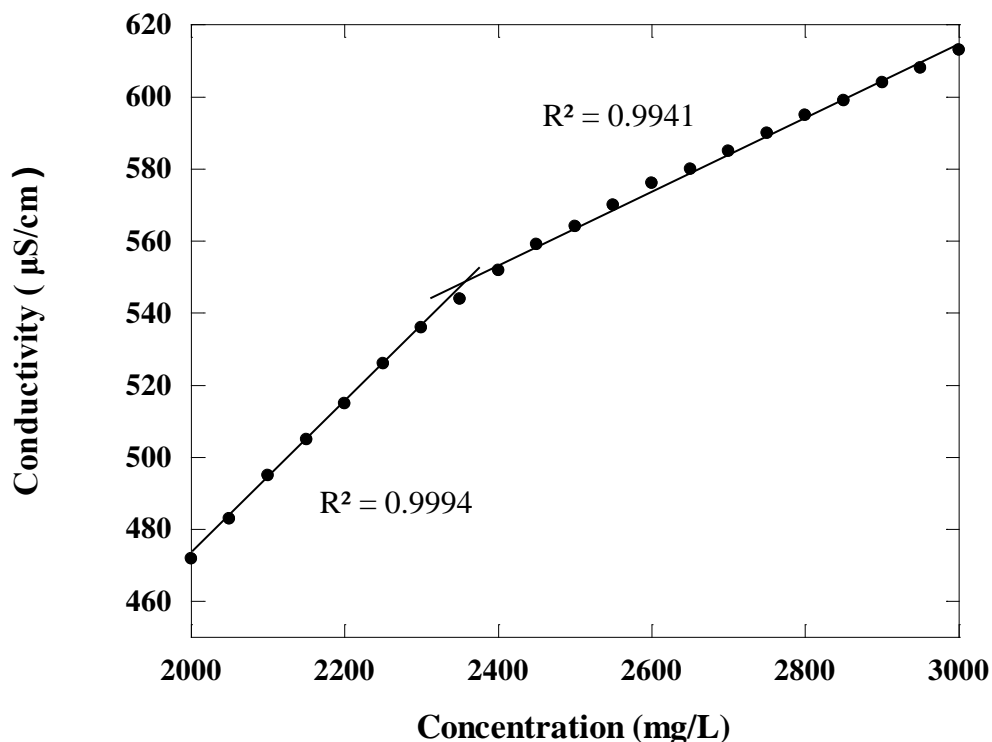


圖 4-1 不同濃度變因下 SDS 之導電度變化 (水體積：200 ml、轉速：600 rpm、溫度：25 °C)

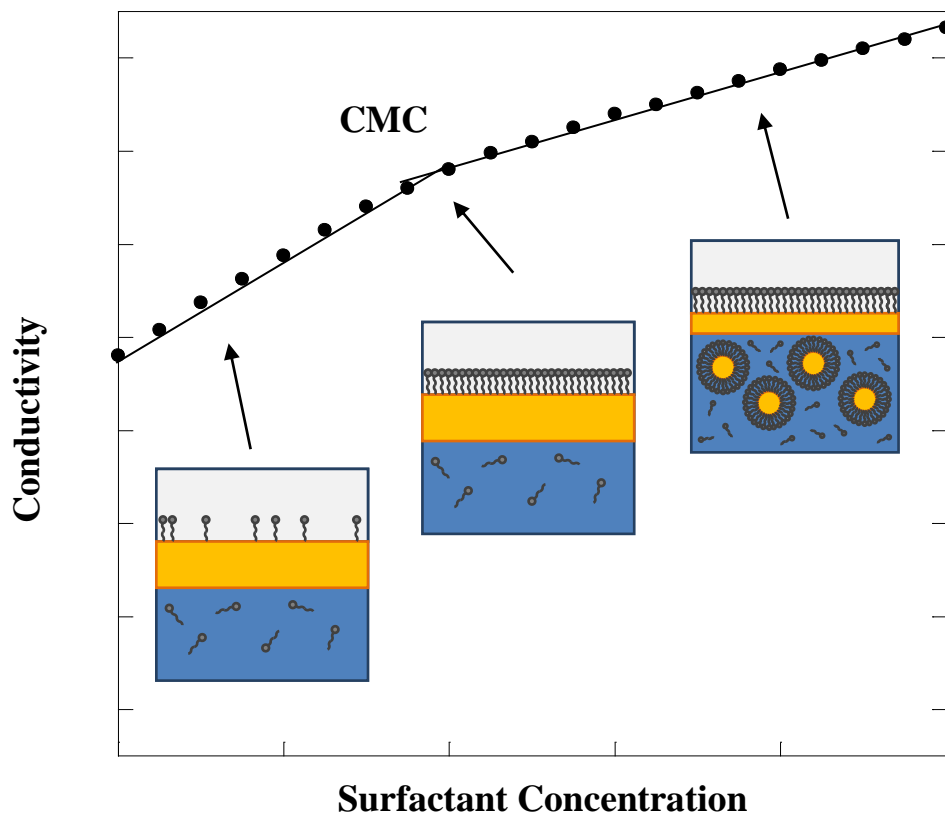


圖 4-2 界面活性劑達到臨界微胞濃度導電度變化及微胞形成示意圖

圖 4-3 為 GSN02 臨界微胞濃度試驗之結果，本實驗以在室溫(25 °C)的條件下，在 200 mL 的水中每次加入 5 mL 體積的 GSN02 界面活性劑並以濃度單位 ppm 表示，由於 GSN02 為一個液態的複合界面活性劑，因此每次加入時體積會不斷上升造成加入時濃度的變化，所以當加入的 GSN02 量越多其水溶液總體積也越高加入的濃度也相對變低。根據結果顯示可以發現約在 150000 ppm 時開始有微胞的產生，然而相較於 SDS，GSN02 有著較高的親水特性，所以在形成微胞後，其導電度仍然有顯著的上升，這也表示在實場上與油形成微胞分子後能有效的讓油溶解在水體中增加沖洗效率，而往後實驗也將以 150000 ppm (1 CMC) 作為 GSN02 實驗的臨界微胞濃度。

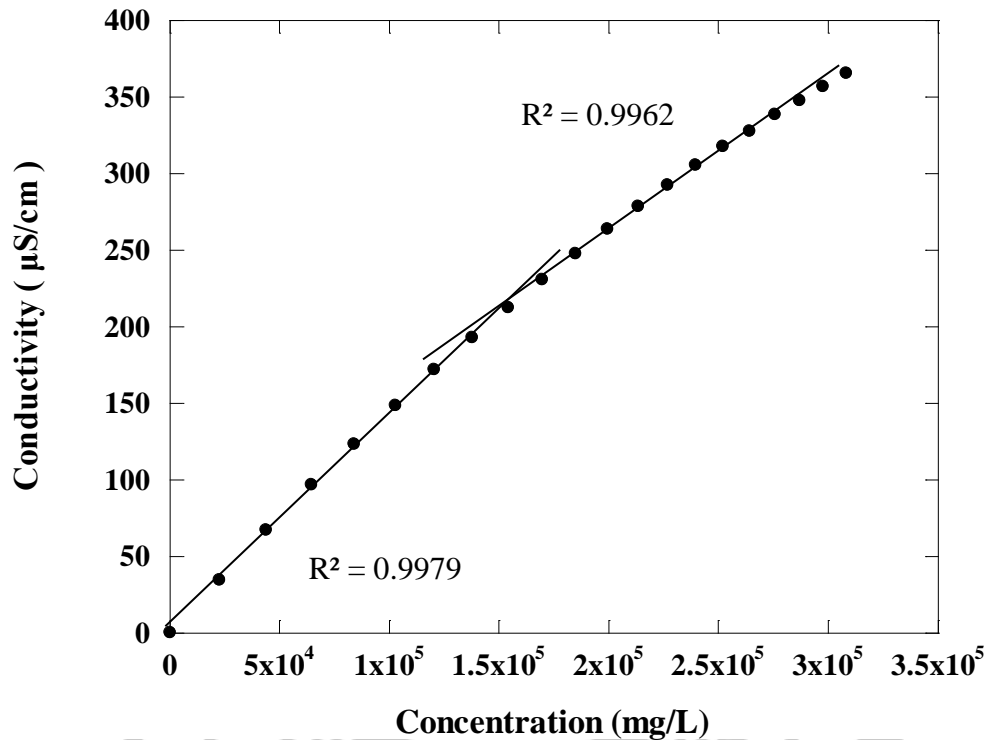


圖 4-3 不同濃度變因下 GSN02 之導電度變化 (初始水體積：200 ml、轉速：600 rpm、溫度：25 °C)

圖 4-4 為 Saponin 臨界微胞濃度試驗之結果，在室溫(25 °C)的條件下，在 200 mL 的水中從 0 ppm 開始以 200 ppm 之濃度逐漸提升 2600 ppm。根據結果顯約在 1000 ppm 時導電度開始有些微的趨緩現象產生，由於 Saponin 疏水端的結構不像一般界面活性劑的長鏈狀，而是有許多支鏈的構造，因此在形成微胞的能力上與其他兩個界面活性劑相對較低，所以雖然導電度有趨緩的趨勢但就整體而言並不明顯，而往後實驗也將以 1000 ppm (1 CMC) 作為 Saponin 的臨界微胞濃度。

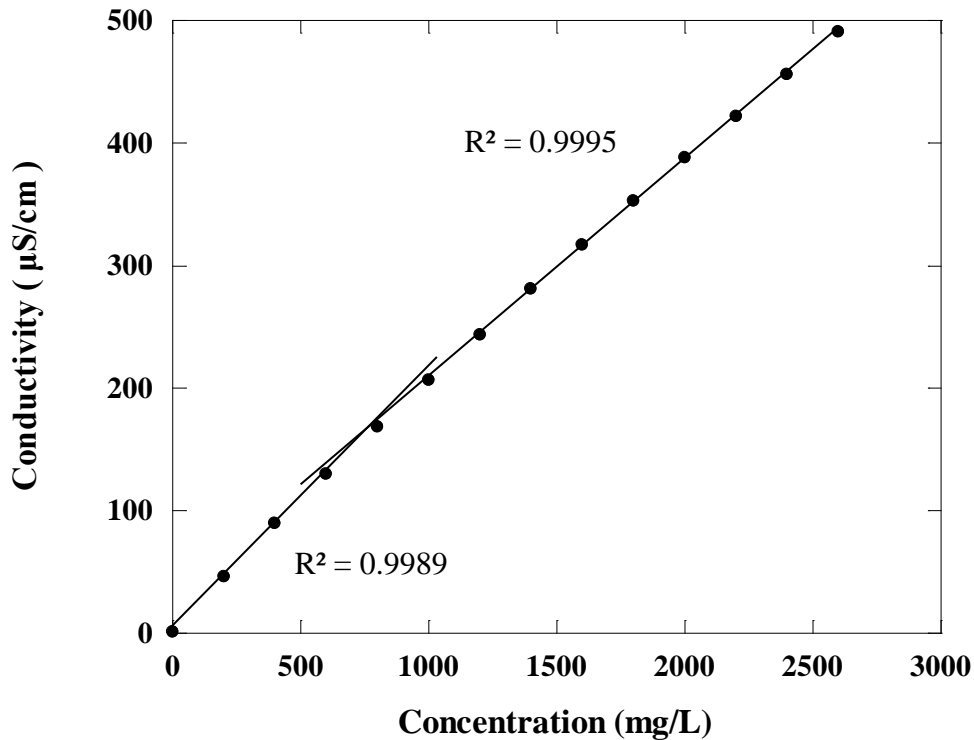


圖 4-4 不同濃度變因下 Saponin 之導電度變化 (水體積:200ml、轉速:600rpm、溫度:25°C)

4-1-2 溫度對於界面活性劑臨界微胞濃度影響之試驗

圖 4-5 為不同溫度下所進行 SDS 的臨界微胞濃度試驗之結果，從圖中可以發現到，在 15 °C 及 25 °C 的條件下，皆在 2400 ppm 的時候達到 CMC，然而隨著溫度上升至 50 °C，達到 CMC 所需的濃度也跟著提升至 2600 ppm，直到 75 °C 時更可以發現導電度並沒有 CMC 的變化而是呈現直線上升的趨勢，由此結果可知，溫度對於 SDS 是有明顯的影響且會造成其 CMC 的改變。

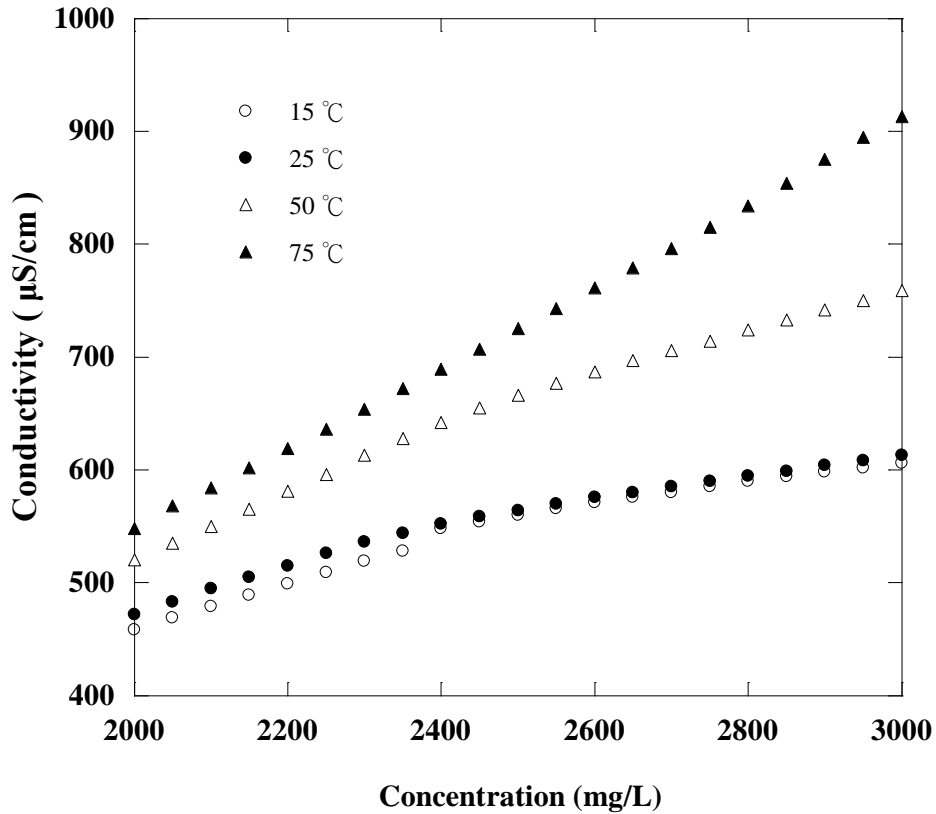


圖 4-5 不同溫度變因下 SDS 之 CMC 變化 (水體積：200ml、轉速：600rpm)

圖 4-6 為 GSN02 在不同溫度下進行臨界微胞濃度試驗之結果，由圖中可以觀察到，雖然導電度是隨著溫度升高而有變高的趨勢，然而變化只有從 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 上升至 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，就整體而言並沒有明顯的改變，而其中較明顯的變化為 15 °C 時 CMC 降低至 70000 ppm 的位置，然而在 75 °C 時導電度呈現直線上升的趨勢而沒有觀察到有 CMC 的產生。由此結果可知，GSN02 分子不但親水性高，且同時具有較強的疏水特性，因此形成微胞後其單體分子不易因溫度的上升而解離至水體中，因此雖然溫度的升高對於 GSN02 的 CMC 也有升高的趨勢，但是整體的導電度影響程度並不顯著。

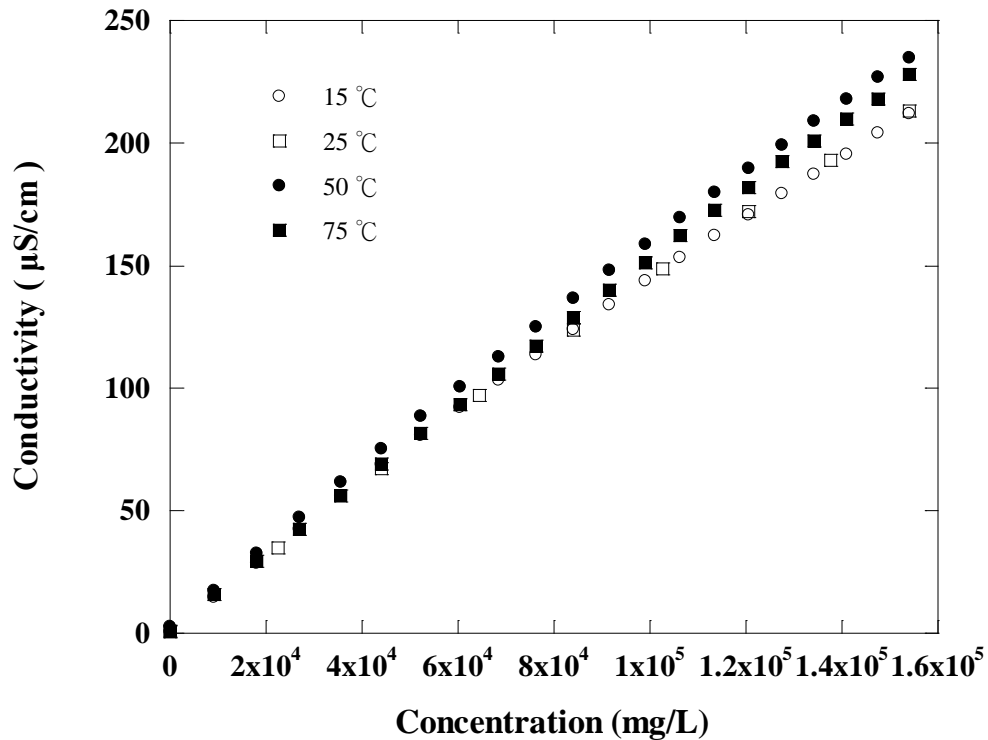


圖 4-6 不同溫度變因下 GSN02 之 CMC 變化 (水體積：200ml、轉速：600rpm)

圖 4-7 為 Saponin 在不同溫度下進行臨界微胞濃度試驗之結果，由此結果可以發現，Saponin 的 CMC 在 15 °C 時約落在 600 ppm，而隨著溫度升至 50 °C 時其 CMC 也因此提升至 1500 ppm 且不易觀察，而整體導電度也隨著溫度升高而有明顯變高的趨勢，且在 75 °C 時就幾乎沒有 CMC 的產生。藉由此結果可以發現，由於 Saponin 的疏水端結構屬於分支狀，因此微胞分子的強度不足而使得親水性質影響較高，所以當溫度升高，對於 Saponin 也具有高度的影響力，而使其分子容易解離而進入水體當中造成導電度明顯的上升。

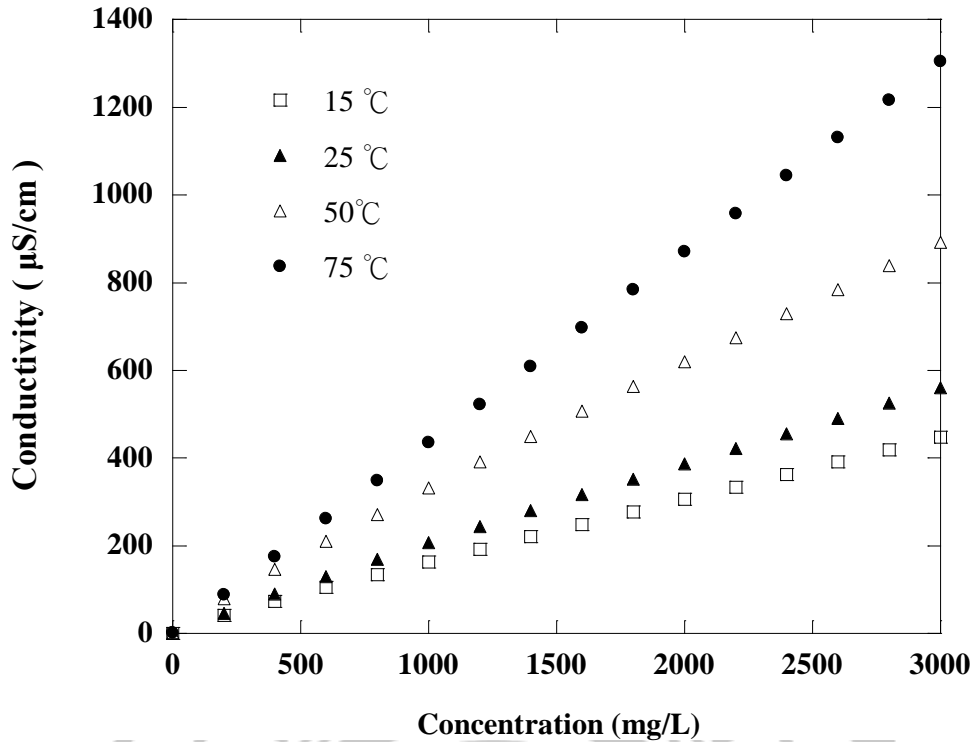


圖 4-7 不同溫度變因下 Saponin 之 CMC 變化 (水體積：200ml、轉速：600rpm)

4-2 相反轉加熱實驗

從前述文獻得知，微胞分子雖然結構堅固且物理性質穩定但卻是一個熱力學不穩定的分子，從圖 4-8 顯示，藉由初步的試管加熱實驗中，可以明顯的發現到在室溫的條件下乳化相結構穩定且界於水相與空氣相之間，然而隨著溫度上升至大約 45 °C 時，可以發現到乳化相開始分解，而隨著溫度上升並逐漸有明顯的柴油層析出，當溫度上升至接近 90 °C 時乳化相已經完全轉變為柴油。因此，本實驗將以此結果為基礎，以雙層燒杯進行加熱實驗，並找出最佳化的條件將乳化廢水中的柴油進行回收。

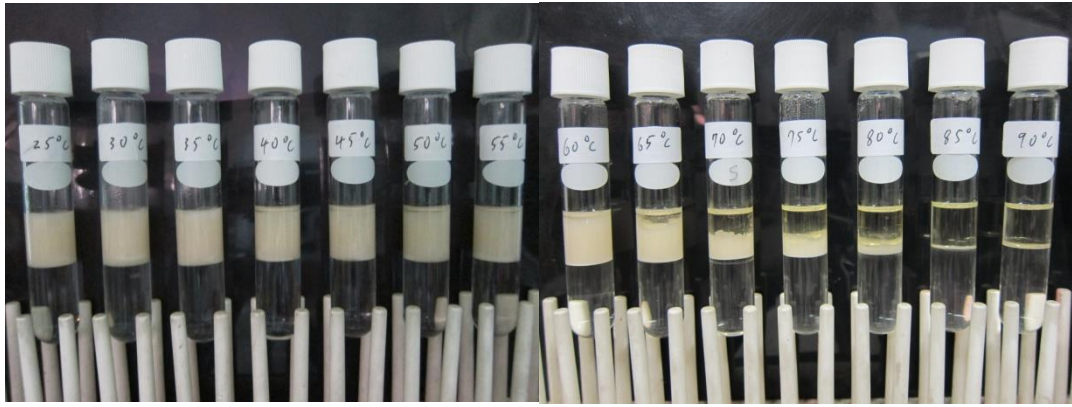


圖 4-8 SDS 乳化相反轉過程圖 (SDS 濃度：1 CMC、柴油體積：20 % v/v)

而在進行乳化相反轉加熱實驗前，為了確認導電度的變化是否會因為柴油分子的游離而產生明顯的變化，所以首先使用柴油及水的混合溶液進行加熱時驗，結果如圖 4-9 所示。從結果顯出雖然導電度有逐漸上升的趨勢，但是導電度的變化不到 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，因此可以認定導電度的變化並不會因為柴油而有顯著的改變，藉此可以認定造成導電度變化的主要因素為界面活性劑的微胞分子所造成的。

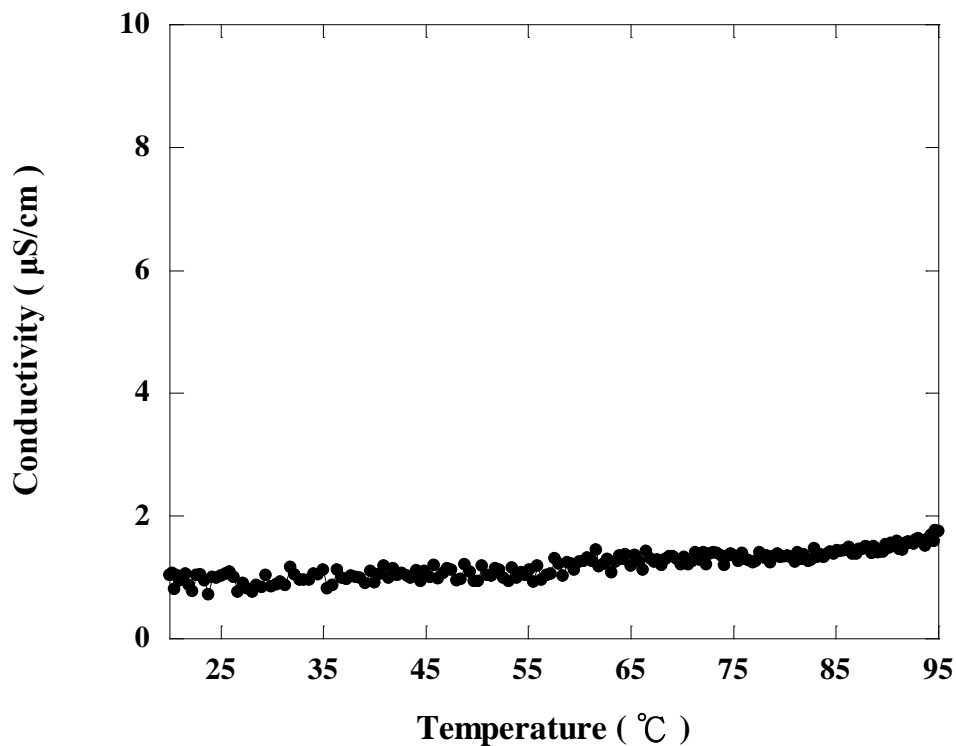


圖 4-9 柴油加熱導電度變化 (柴油體積：20 v/v %、轉速：300 rpm)

4-2-1 不同濃度界面活性劑相反轉加熱實驗

本實驗之界面活性劑的濃度，是依據臨界微胞濃度實驗所測得之 CMC 濃度進行實驗，並根據各界面活性劑的乳化能力選擇需增加或是降低 CMC 濃度，最後再根據各濃度產生相反轉所需溫度以及柴油回收率來決定最適濃度以進行後續的實驗。

以 SDS 在不同濃度的條件下進行相反轉加熱實驗，其結果如圖 4-10 所示，其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-1 中。從結果發現在 1 CMC 的條件下，由於其具相當的乳化能力並且在約 45 °C 就開始有相反轉的變化產生，因此接著降低其濃度，以 0.5 CMC 的濃度條件下進行測試，然而在 0.5 CMC 的濃度條件下，雖然也在 36 °C 時就可以產生相反轉，但是在柴油乳化的能力上顯得不足。因此接著以增加 CMC 濃度進行測試，而從結果圖中可以發現相反轉所需的溫度會隨著 CMC 濃度的增加而有增高的趨勢，到 1.5 CMC 時溫度更需到達 65 °C 才開始有相反轉的變化產生，但是其相反轉後的柴油回收率並沒有因此而提高，因此綜合以上結果，推論 SDS 的濃度條件在 1 CMC 時其溫度對於相反轉之效率會較好。

表 4-1 不同濃度 SDS 對柴油之乳化率及相反轉回收率

SDS 濃度(CMC)	0.5	1	1.125	1.25	1.5
相反轉溫度(°C)	36	45	50	55	65
乳化率(%)	76	98	100	100	100
乳化柴油回收率(%)	84.2	92.9	87.5	91	90
總柴油回收率(%)	88	93	87.5	91	90

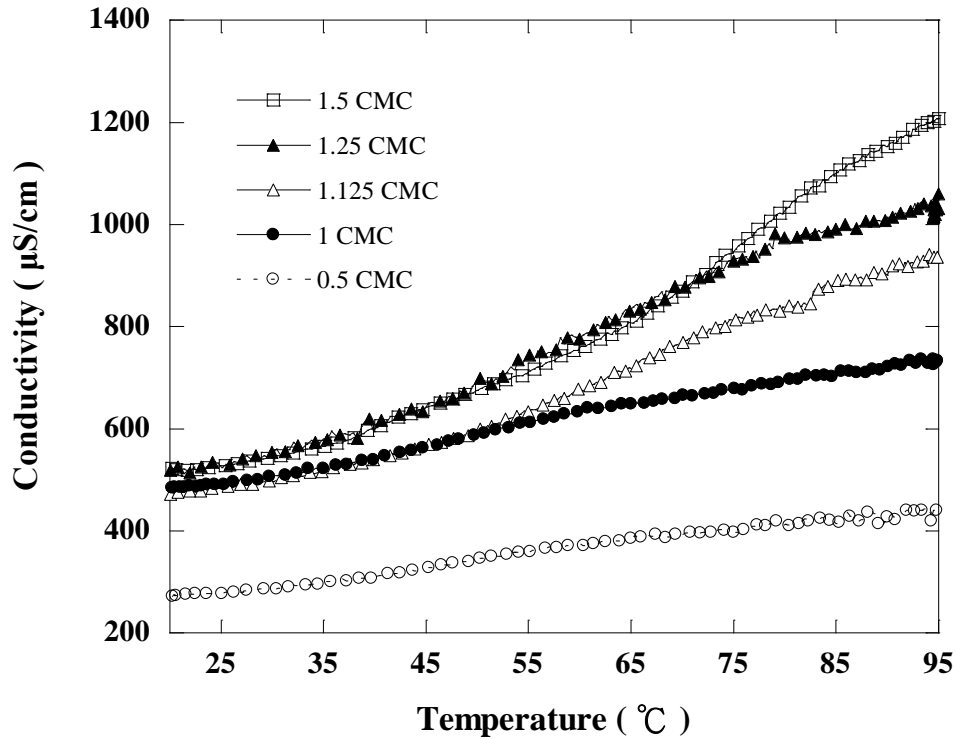


圖 4-10 不同濃度變因下 SDS 導電度對溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、轉速：300 rpm)

根據前文獻可知溫度可造成柴油微胞從分散相轉變成連續相的相反轉變化，並配合導電度及觀察到的相反轉變化可得出圖 4-11。從圖中可得知，在溫度開始上升時，導電度會由於界面活性劑的水解而呈現緩慢上升的趨勢，然而當溫度達到相反轉溫度時，由於界面活性劑分子開始大量融入水中，並開始把水包覆成微胞成為分散相，因此，導電度的斜率開始有明顯增加的現象，而最後當柴油微胞全部轉變為連續相後，導電度的斜率也因此再次呈現趨緩的結果。

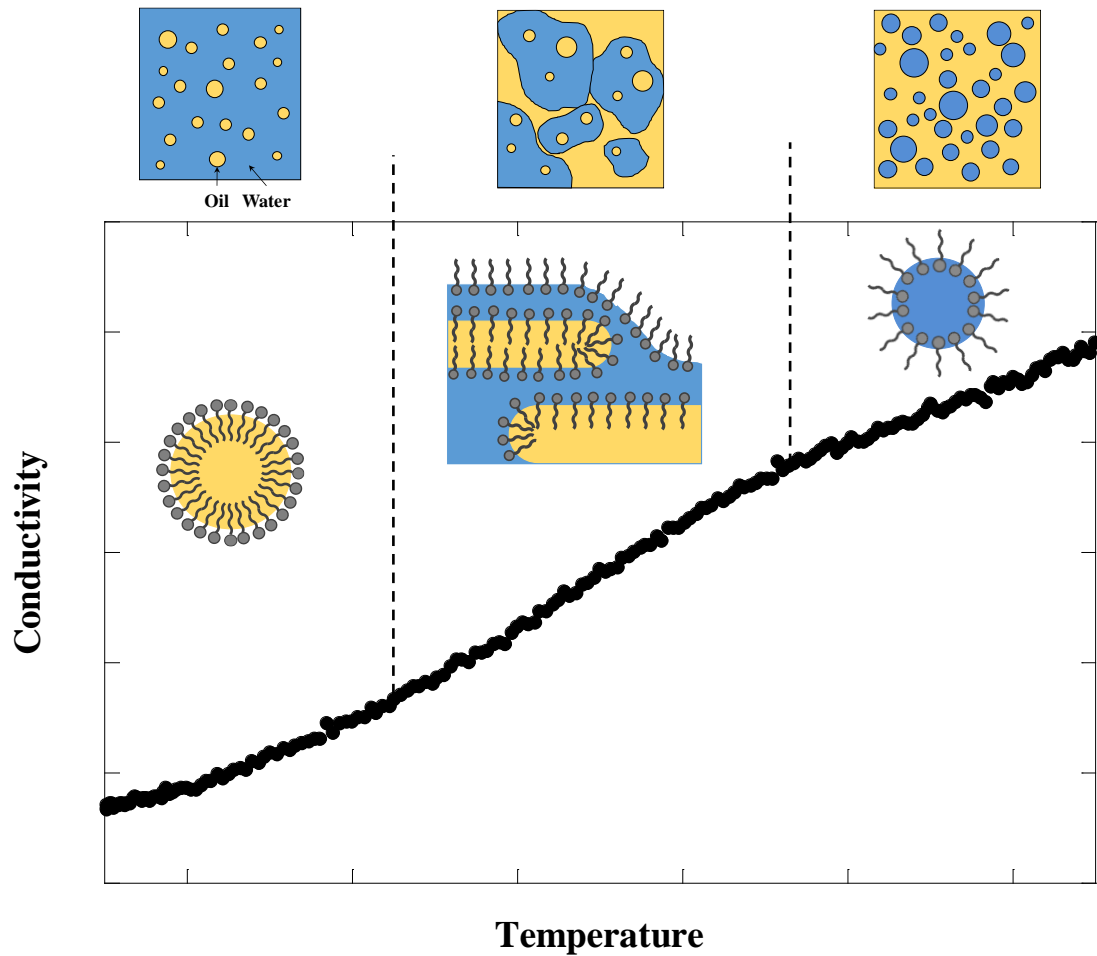


圖 4-11 界面活性劑相反轉導電度及微胞變化示意圖

圖 4-12 為 GSN02 在 1 CMC 濃度條件下進行加熱實驗的導電度趨勢圖。由於 GSN02 產生的微胞分子非常細小，而造成乳化相非常黏稠，因此在 1 CMC 條件下，加熱過程中乳化相幾乎沒有被破壞，然而溫度達到 75 °C 時，有部分乳化物因為增加水溶性而開始進入水體中造成水體呈現乳白色，因此造成導電度在測定上的困難，而使得導電度產生急遽降低的結果。在加熱實驗結束後，其乳化相幾乎沒有產生相反轉的現象而無法回收柴油。然而，由此可知 GSN02 有著非常顯著的親水及疏水特性，因此可以產生較細小且緊密的微胞分子，並且讓微胞分子可以有效的溶於水體中。

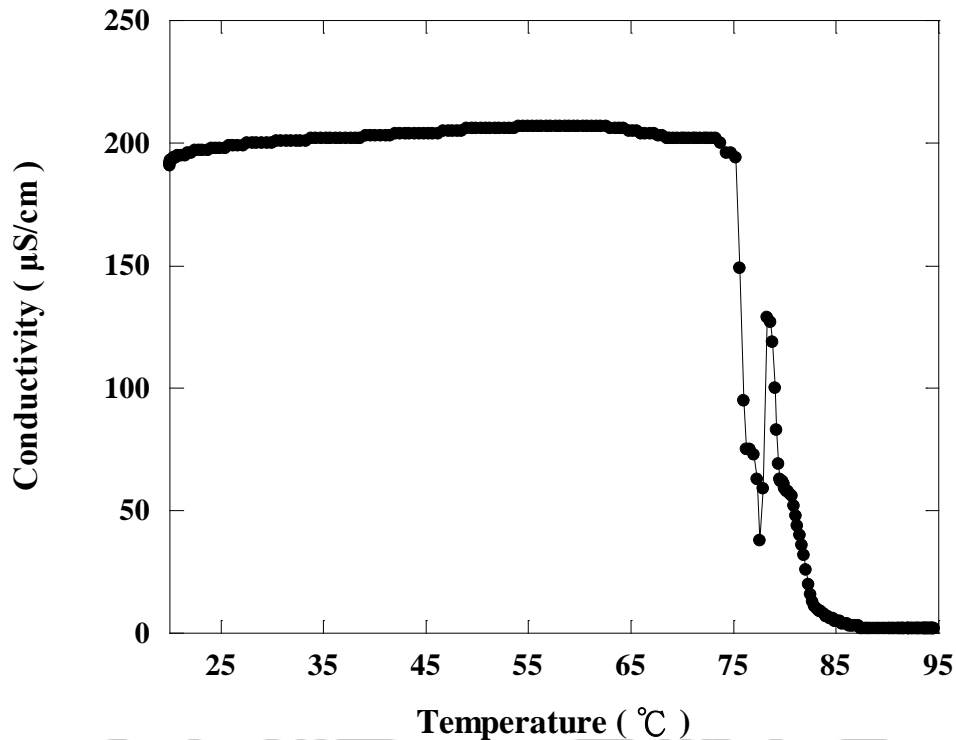


圖 4-12 1 CMC 條件下 GSN02 導電度對溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、轉速：300 rpm)

由於在 1 CMC 的條件下，GSN02 所產生的乳化相結構過於緊密，因此接著以每次 0.5 的倍率降低其 CMC 濃度以進行加熱實驗，其結果如圖 4-13 所示，而其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，則列於表 4-2 中。從結果顯示，在各個濃度條件下 GSN02 都有著非常良好的乳化能力，然而由於 GSN02 的親水性較高而易溶解於水中，而造成導電度從開始加熱時就呈現較高的上升趨勢，因此在達到相反轉溫度時導電度的斜率雖然也有上升然而卻不顯著。然而從圖中結果仍然可以發現到，在 0.25 CMC 的條件下，當溫度達到 60 °C 時開始有相反轉的現象產生，但是由於其結構還是過於緊密，因此柴油回收率非常少。然而，當濃度降到 0.0625 CMC 及 0.046875 CMC 時，在溫度達到 55 °C 皆開始有相反轉的變化產生，然而柴油的回收率以 0.046875 CMC 為佳，因此推論 GSN02 的濃度條件在 0.046875 CMC 時其溫度對於相反轉之效率會較好。

表 4-2 不同濃度 GSN02 對柴油之乳化率及相反轉回收率

GSN02 濃度(CMC)	0.5	0.25	0.125	0.0625	0.046875
相反轉溫度(°C)	-	60	60	55	55
乳化率(%)	95	94	93	93	90
乳化柴油回收率(%)	-	12.8	14	49.5	77.8
總柴油回收率(%)	-	18	20	53	80

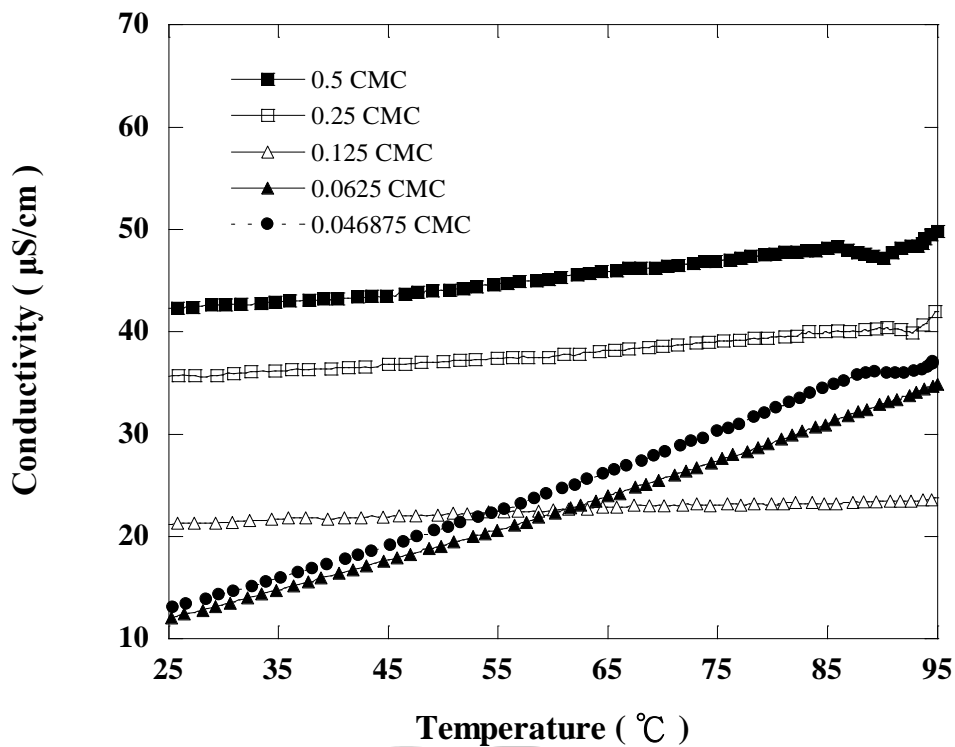


圖 4-13 不同濃度變因下 GSN02 導電度對溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、轉速：300 rpm)

再來是以 Saponin 在不同濃度條件下進行相反轉加熱實驗，其結果如圖 4-14 所示，其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-3 中。首先在 1 CMC 濃度的測試時觀察到 Saponin 形成的微胞分子較大且脆弱，因此在乳化時，其微胞分子是以小油珠的形式聚集，而當溫度加熱至 36 °C 時就有相

反轉的現象產生，然而，由於其乳化能力不盡理想，因此接著增加 CMC 濃度進行實驗。而在提升 CMC 濃度後乳化能力有明顯的增加且較緊實，從圖 4-3 中可以觀察到，在 2 CMC 濃度的條件下，其相反轉所需溫度跟 1 CMC 一樣落在 35 °C 左右，而在相反轉後由於其微胞分子的破壞，因此造成導電度的上升，而當濃度提升至 4 及 6 CMC 後，其皆是在 45 °C 開始產生相反轉，然而由於其微胞分子較堅固，所以在加熱後其導電度並沒有明顯的上升，綜合上述結果，推論 Saponin 的濃度條件在 2 CMC 時其溫度對於相反轉之效率會較好。

表 4-3 不同濃度 Saponin 對柴油之乳化率及相反轉回收率

Saponin 濃度(CMC)	1	2	4	6
相反轉溫度(°C)	35	36	45	45
乳化率(%)	90	95	95	94
乳化柴油回收率(%)	96.7	95.8	91.6	91.5
總柴油回收率(%)	97	96	92	92

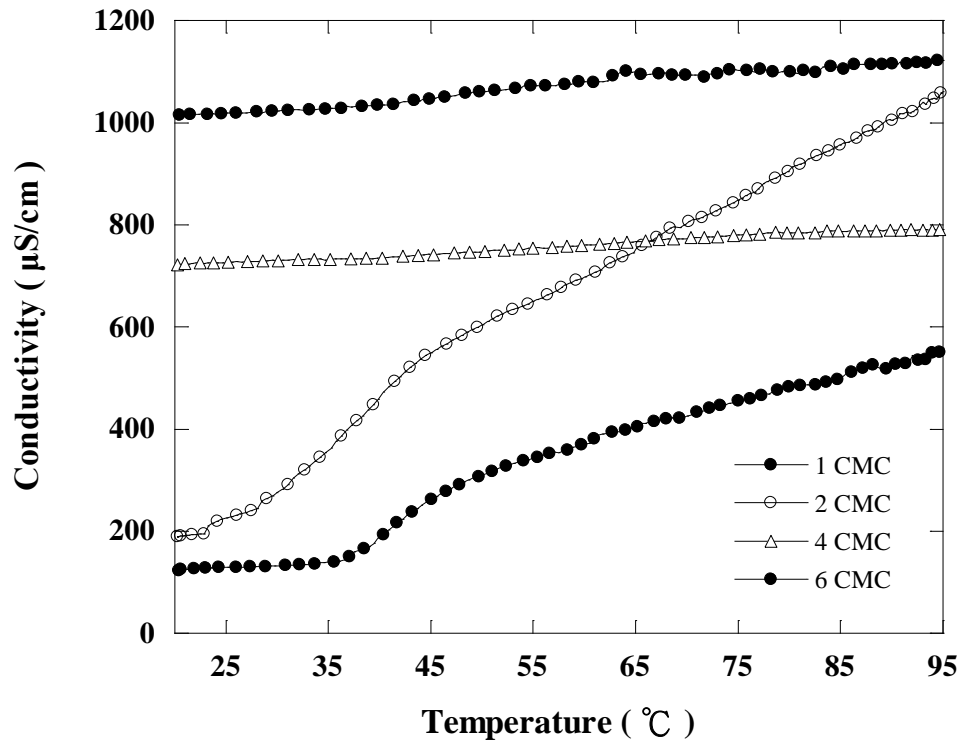


圖 4-14 不同濃度變因下 Saponin 導電度對溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、轉速：300 rpm)

4-2-2 鹽類影響界面活性劑相反轉加熱實驗

接著以 0.01 M 鹽類濃度的條件下用不同鹽類進行 1 CMC 濃度 SDS 之相反轉實驗，其結果如圖 4-15 所示，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-4 中。由圖中結果可以發現，在加入各類鹽類之後，其相反轉所需的溫度皆比沒加入鹽類的溫度要低，且相反轉後柴油的回收率皆有所提升，並造成了其乳化能力的降低。雖然在加入 NaCl 及 KCl 後，其仍然有良好的乳化能力，且可以有效將相反轉所需的溫度降低至 38 °C 左右，然而加入 CaCl₂ 後，其相反轉溫度雖然也可降至 40 °C，然而，其乳化能力卻明顯的下降許多。雖然加入 NaCl 及 KCl 皆有著良好的乳化及回收率，且都能降低相反轉溫度至約 38 °C，然而由於 KCl 在加熱後其導電度上升比 NaCl 要高，因此為了避免導電度對於再次沖洗後造成環境的影響，所以推論以 NaCl 為較適當之添加鹽類。

表 4-4 不同鹽類對 SDS 乳化率及相反轉回收率

種類	NaCl	KCl	CaCl ₂
濃度(M)	0.01	0.01	0.01
相反轉溫度(°C)	38	38	40
乳化率(%)	88	87	38
乳化柴油回收率(%)	95.5	96.6	94.7
總柴油回收率(%)	96	97	98

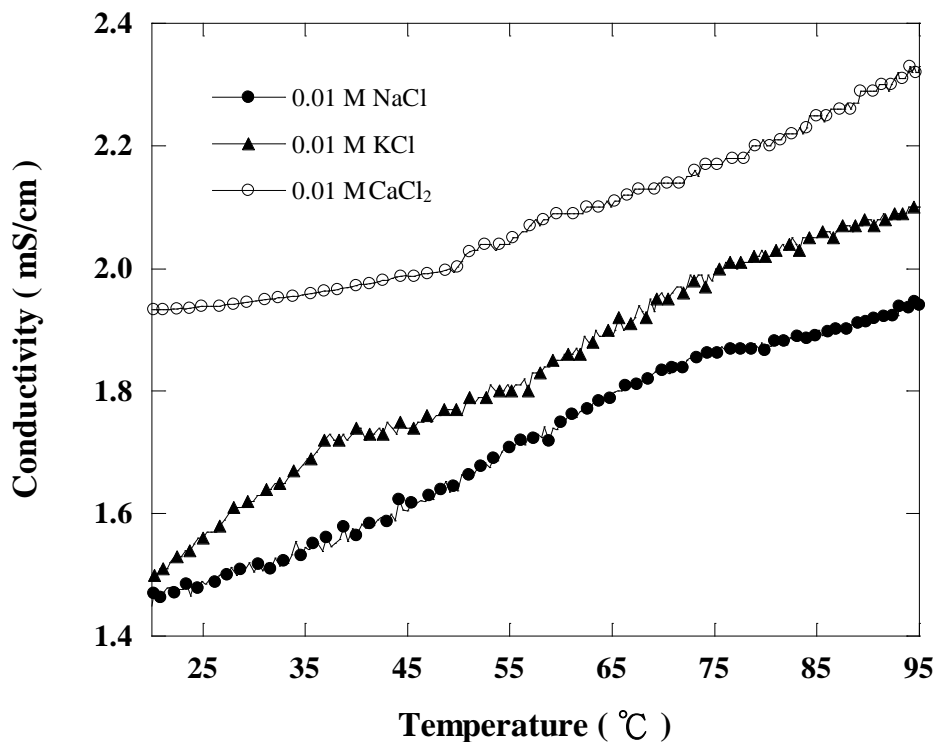


圖 4-15 不同鹽類對 SDS 導電度及溫度變化圖 (柴油體積:20 v/v %、SDS 濃度: 1 CMC、轉速: 300 rpm)

以 0.01 M 鹽類濃度的條件下用不同鹽類進行 0.046875 CMC 濃度 GSN02 之相反轉實驗，其結果如圖 4-16 所示，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-5 中。由結果發現，加入了鹽類之後對 GSN02 的乳化能力並沒有明顯的降低，但柴油回收率有明顯的提升，其中

加入 KCl 的條件中其相反轉溫度仍然維持在 55 °C ，但加入 NaCl 後其達到相反轉的溫度可降至 45 °C 左右，而有加入 CaCl₂ 的相反轉溫度可以降低至 35 °C，然而相較於其他兩者其乳化率顯得較差且導電度也較高，因此綜合以上結果推論，0.046875 CMC 濃度之 GSN02 在進行相反轉反應時以 NaCl 為較適當之添加鹽類。

表 4-5 不同鹽類對 GSN02 乳化率及相反轉回收率

種類	NaCl	KCl	CaCl ₂
濃度(M)	0.01	0.01	0.01
相反轉溫度(°C)	45	55	35
乳化率(%)	92	91	88
乳化柴油回收率(%)	87	86.8	88.6
總柴油回收率(%)	88	88	90

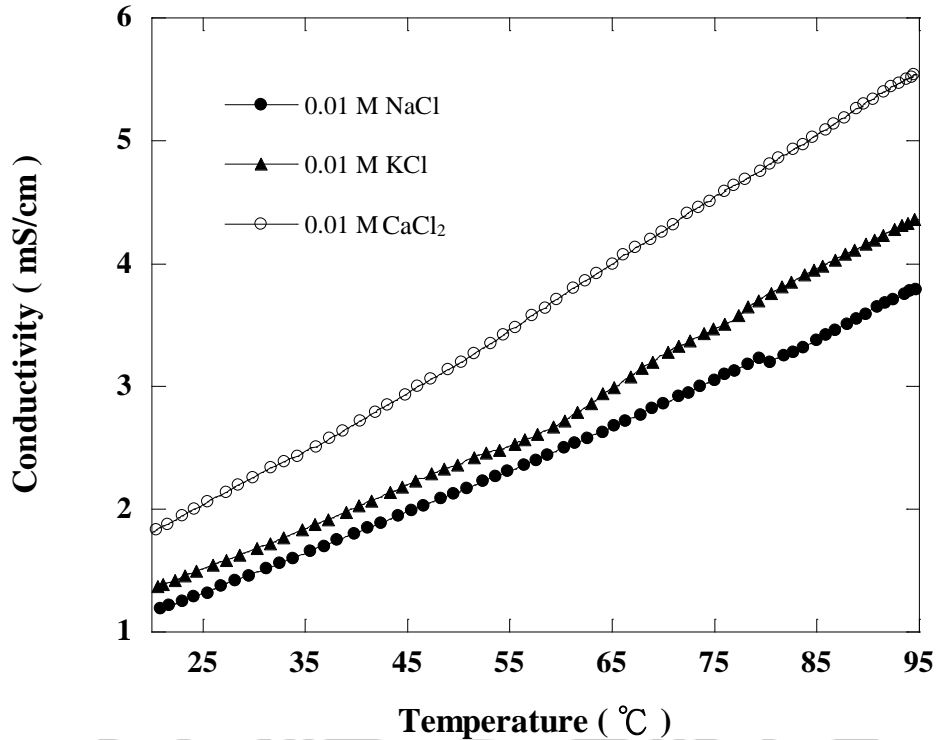


圖 4-16 不同鹽類對 GSN02 導電度及溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v%、GSN02 濃度：0.046875 CMC、轉速：300 rpm)

以 0.01 M 鹽類濃度的條件下用不同鹽類進行 2 CMC 濃度之 Saponin 的相反轉實驗，其結果如圖 4-17 所示，而其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-6 中。從結果可以發現，在加入 NaCl 及 KCl 兩者鹽類後，對柴油的乳化率只有些許的降低，而相反轉溫度跟沒加入鹽類時的溫度一樣為 35 °C，但是在相反轉後柴油的回收率皆有提升的效果。而在加入 CaCl₂ 的條件下，其乳化率明顯低於其他兩者，然而對於相反轉後柴油的回收率並沒有提升的趨勢，雖然在 33 °C 時就有相反轉的現象，但是導電度也產生大幅的上升。綜合上述結果，NaCl 及 KCl 皆可做為 Saponin 的添加鹽類，但加入 NaCl 的導電度較低，因此以 NaCl 做為較適當之添加鹽類。

表 4-6 不同鹽類對 Saponin 乳化率及相反轉回收率

種類	NaCl	KCl	CaCl ₂
濃度(M)	0.01	0.01	0.01
相反轉溫度(°C)	35	35	33
乳化率(%)	95	94	92
乳化柴油回收率(%)	96.8	96.8	89.1
總柴油回收率(%)	97	97	90

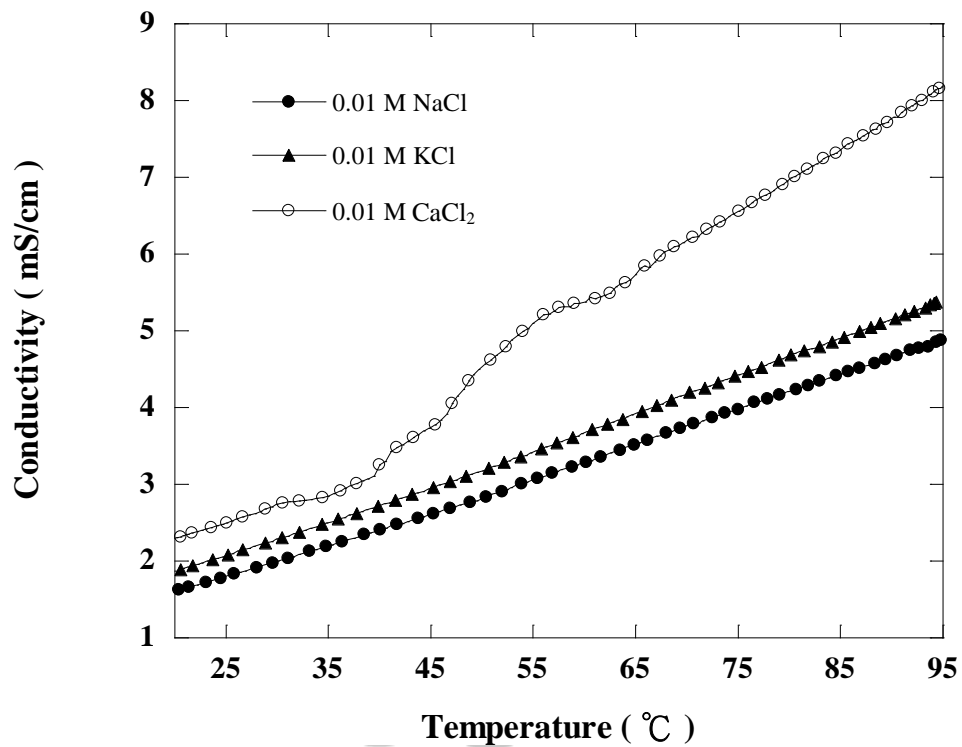


圖 4-17 不同鹽類對 Saponin 導電度及溫度變化圖 (柴油體積:20 v/v %、Saponin 濃度:2 CMC、轉速:300 rpm)

從前面結果得知，NaCl 為 SDS 在相反轉時較適合之添加鹽類，因此接著在 1 CMC 濃度的 SDS 中添加不同濃度之 NaCl 進行加熱實驗，其結果如圖 4-18 所示，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-7 中。在加入 0.001 M 及 0.01 M 的條件下，SDS 仍然有不錯的乳化率及回收率，然而相較於只加入 0.001 M 的 NaCl 條件下，加入 0.01 M 在加熱過程中有較低的相反轉溫度，且能有效的增加相反轉後柴油的回收率。然而，當 NaCl 濃度提高至 0.1 M 後，開始有鹽類結晶析出，因而造成柴油回收的成效不佳，且因為鹽類結晶的影響，造成了導電度在加熱過程中呈現不穩定的狀態。由此可知，對於 SDS 的相反轉過程中，加入 0.01 M 的 NaCl 為最適當的鹽類添加條件。

表 4-7 不同濃度 NaCl 對 SDS 乳化率及相反轉回收率

NaCl 濃度(M)	0.1	0.01	0.001
相反轉溫度(°C)	45	38	42
乳化率(%)	75	89	92
乳化柴油回收率(%)	-	86.5	81.5
總柴油回收率(%)	10	88	83

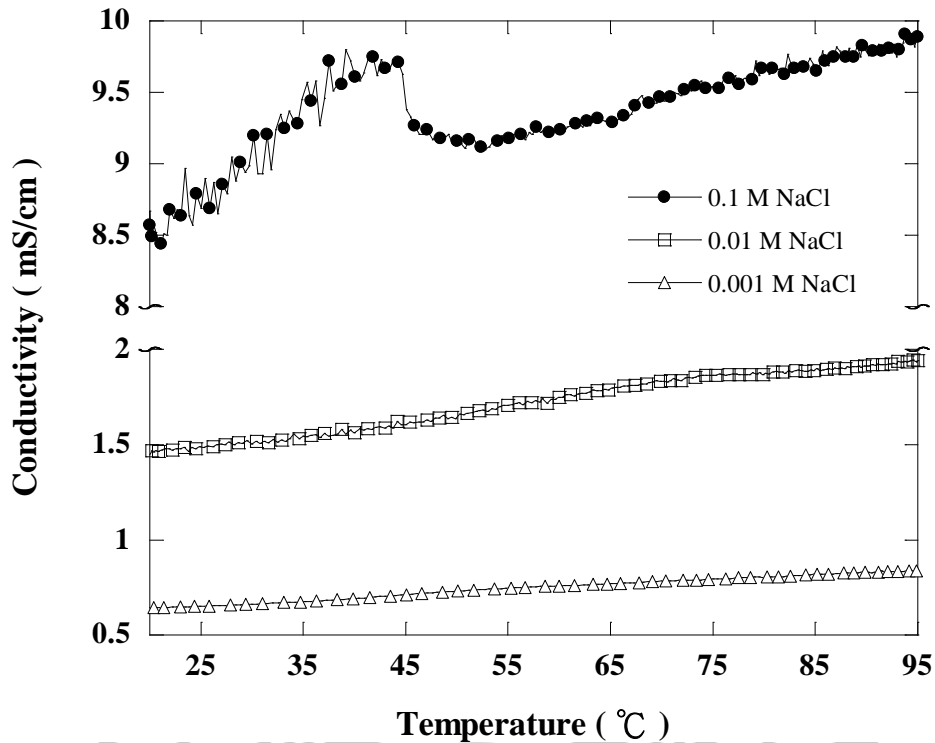


圖 4-18 不同濃度 NaCl 對 SDS 導電度及溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v%、SDS 濃度：1 CMC、轉速：300 rpm)

而從前面結果可知，NaCl 也是 GSN02 在相反轉過程中較適合添加之鹽類，因此接著在 0.046875 CMC 濃度的 GSN02 中添加不同濃度之 NaCl 進行加熱實驗，其結果如圖 4-19 所示，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-8 中。由於 GSN02 有著較強的乳化能力，因此在加入不同濃度的 NaCl 後，仍然具有良好的乳化率，而回收率也隨著加入 NaCl 的濃度提升而增加。三種濃度都一樣在 45 °C 開始產生相反轉，然而在加入 0.1 M 的條件下，導電度卻遠高於其他兩者，綜合以上結果，0.01 M 及 0.001 M 都是適合的添加濃度，然而 0.01 M 的回收率較佳，因此以 0.01 M 之 NaCl 在 GSN02 相反轉過程中進行添加較為適合。

表 4-8 不同濃度 NaCl 對 GSN02 乳化率及相反轉回收率

NaCl 濃度(M)	0.1	0.01	0.001
相反轉溫度(°C)	45	45	45
乳化率(%)	86	92	95
乳化柴油回收率(%)	88.4	85.9	78.9
總柴油回收率(%)	90	87	80

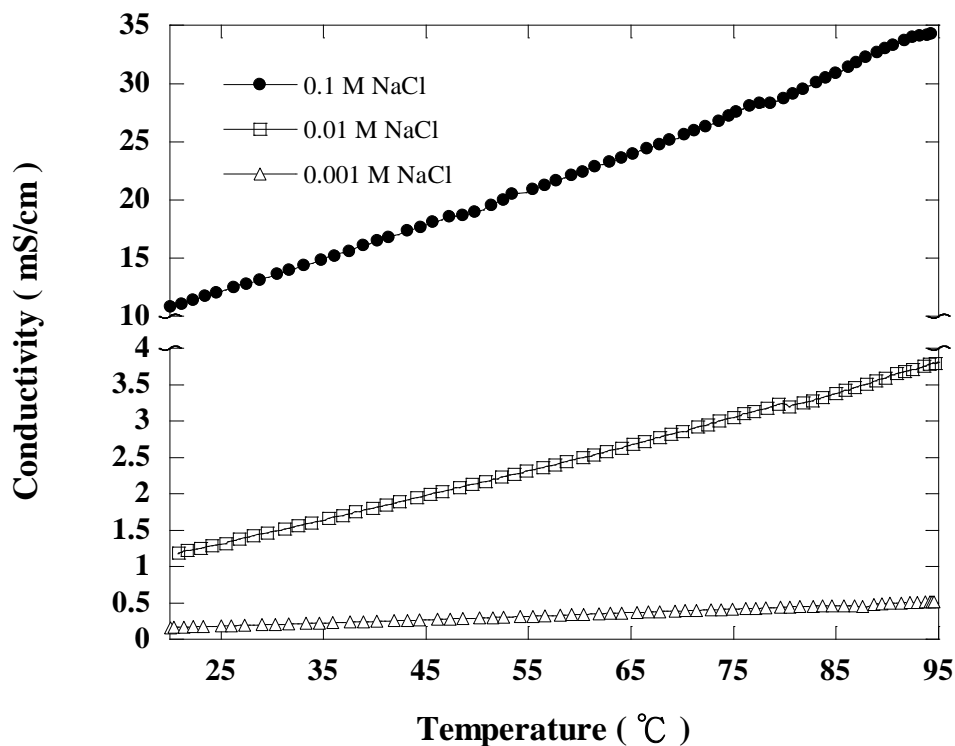


圖 4-19 不同濃度 NaCl 對 GSN02 導電度及溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、GSN02 濃度：0.046875 CMC、轉速：300 rpm)

由前面結果得知，在 Saponin 的相反轉過程中可以加入 NaCl 以增加效率，因此接著在 2 CMC 濃度的 Saponin 中添加不同濃度之 NaCl 進行加熱實驗，其結果如圖 4-20 所示，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-9 中。由結果可以發現 NaCl 的濃度對於 Saponin 的乳化率並沒有太大的影響，且皆維持著高度的柴油回收率，而三者皆在 35 °C 產生

相反轉，由此可得知，Saponin 的相反轉溫度並不會因 NaCl 的濃度增加而持續降低，然而導電度卻因此而有顯著的上升。

表 4-9 不同濃度 NaCl 對 Saponin 乳化率及相反轉回收率

NaCl 濃度(M)	0.1	0.01	0.001
相反轉溫度(°C)	35	35	35
乳化率(%)	94	95	95
乳化柴油回收率(%)	96.8	94.7	91.6
總柴油回收率(%)	97	95	92

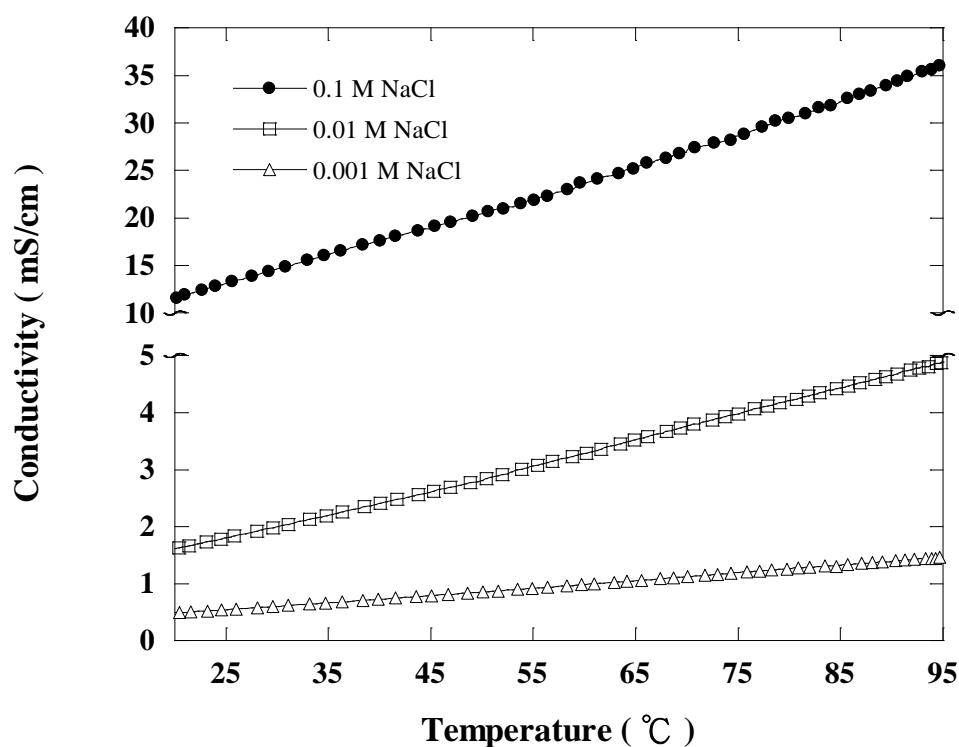


圖 4-20 不同濃度 NaCl 對 Saponin 導電度及溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、Saponin 濃度：2 CMC、轉速：300 rpm)

4-3 相反轉連續加熱實驗

從前述結果可以了解到，各個界面活性劑在最適濃度條件下進行相反轉的過程中較適合添加之鹽類及濃度，接著，為了測試相反轉後剩餘界面活性劑水溶液的重複使用性，本研究套用前述實驗所得到之最佳條件，並進行連續的乳化及加熱實驗。

圖 4-21 為 SDS 在最適鹽類及濃度之條件下進行連續加熱的導電度變化圖，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-10 中。從結果可以看到，在連續加熱的過程中，導電度的變化除了逐次增加外，其對於溫度的變化上仍然維持一致的趨勢，且皆在 40 °C 產生相反轉的現象，而值得一提的是，在四次的加熱實驗後 SDS 仍然具有良好的乳化率及回收率，由此結果可以證實 SDS 在加熱進行相反轉後仍然可以再次做為沖洗土壤的沖洗液，因此可以達到循環使用的目的。

表 4-10 SDS 進行連續加熱之乳化率及相反轉回收率

加熱次數	1	2	3	4
乳化率(%)	89	91	92	91
乳化柴油回收率(%)	95.5	94.5	96.7	95.6
總柴油回收率(%)	96	95	97	96

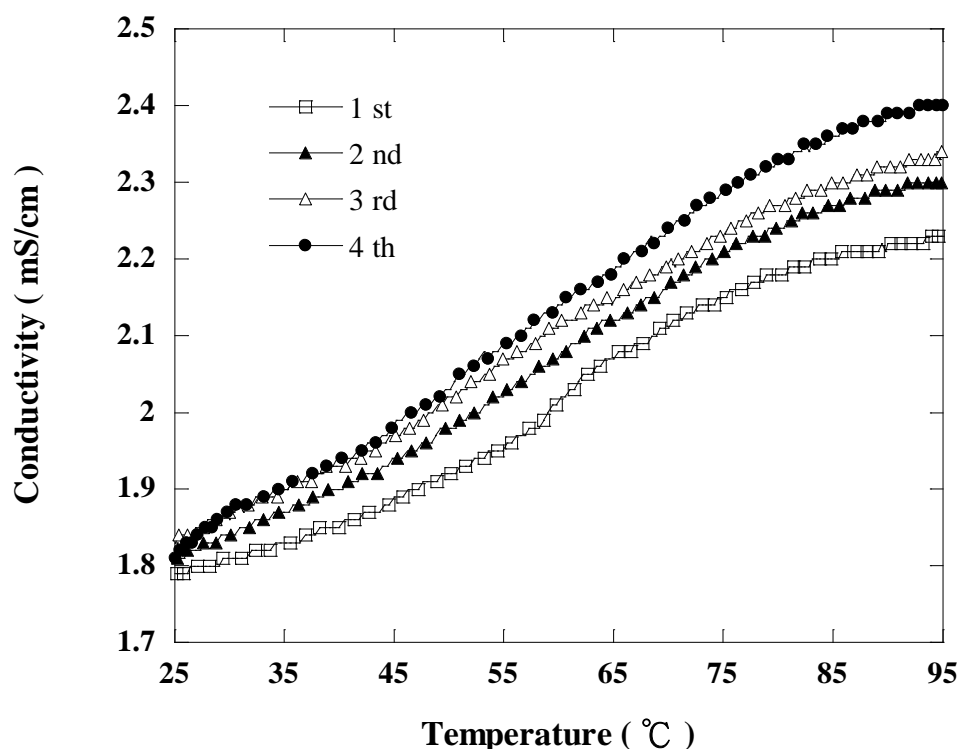


圖 4-21 SDS 連續加熱之導電度及溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、SDS 濃度：1 CMC、添加鹽類：NaCl、鹽類濃度：0.01 M、轉速：300 rpm)

接著進行 GSN02 在最適鹽類及濃度之條件下進行連續加熱之實驗，其導電度變化如圖 4-22 所示，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-11 中。從圖中可以發現，連續加熱後，對 GSN02 的導電度並沒有太大的影響，且隨著溫度上升皆有著相同的升高趨勢，然而，雖然第一次加熱時 GSN02 有著良好的乳化率，且在溫度達到 45 °C 時開始產生相反轉，但是在進行相反轉後，進行第二次加熱時乳化率卻下降至只有 40%，而在進行第三次的加熱實驗時，已經沒有乳化能力而無法乳化柴油，因而使得導電度趨勢呈現直線上升，藉由此結果，可證實雖然 GSN02 在單次相反轉的使用上具有最佳的乳化能力並有良好的柴油回收率，然而在加熱後將無法進行再次的乳化，因此不適合進行重複的土壤沖洗。

表 4-11 不同加熱次數之 GSN02 乳化率及相反轉回收率

加熱次數	1	2	3
乳化率(%)	94	40	-
乳化柴油回收率(%)	87.2	92.5	-
總柴油回收率(%)	88	97	98

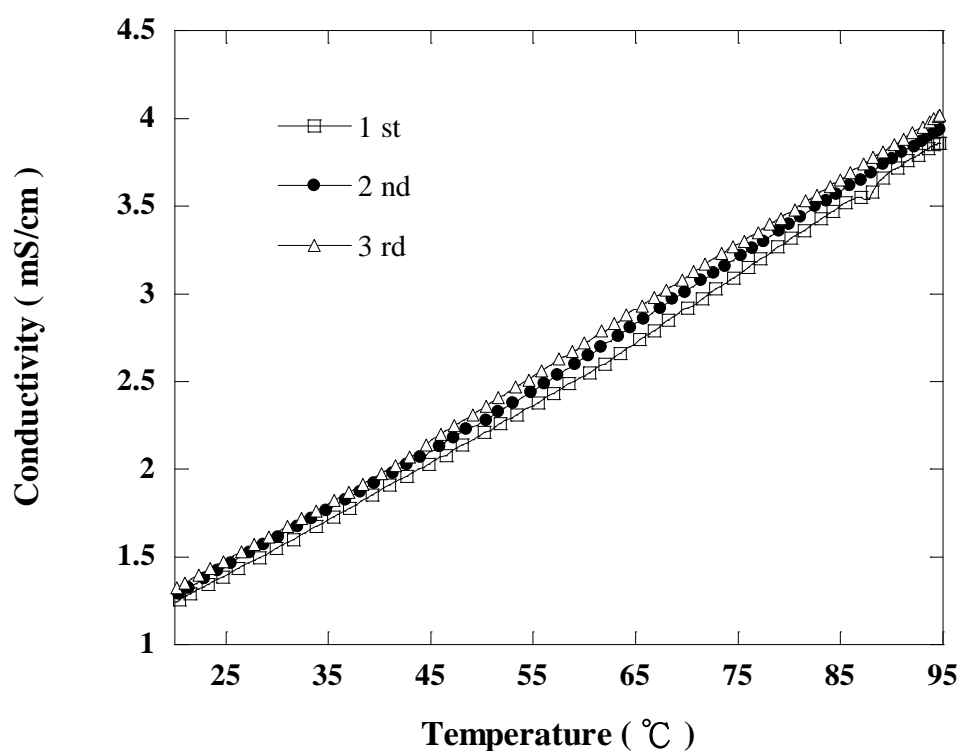


圖 4-22 GSN02 連續加熱之導電度及溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、GSN02 濃度：0.046875 CMC、添加鹽類：NaCl、鹽類濃度：0.01 M、轉速：300 rpm)

最後是 Saponin 在最適鹽類及濃度之條件下進行連續加熱之實驗，其導電度變化如圖 4-23 所示，並根據其對柴油乳化效率及回收率之分析結果，列於表 4-12 中。從圖中結果可以發現，在四次的加熱中其導電度除了略為上升之外，其在升溫的過程中皆呈現相同的趨勢且皆在 45 °C 開始產生相反轉，而其中更可以發現，在四次的加熱中 Saponin 仍然有著良好的乳化

率但是其乳化的微胞分子顆粒較大，而柴油的回收皆有著非常高的回收率，由此結果可證實，Saponin 具有良好的重複使用率，且其屬於自然界的界面活性劑，因此在重複沖洗上對環境將不會造成負面的影響。

表 4-12 不同加熱次數之 Saponin 乳化率及相反轉回收率

加熱次數	1	2	3	4
乳化率(%)	96	95	95	93
乳化柴油回收率(%)	95.8	97.9	96.8	97.8
總柴油回收率(%)	96	98	97	98

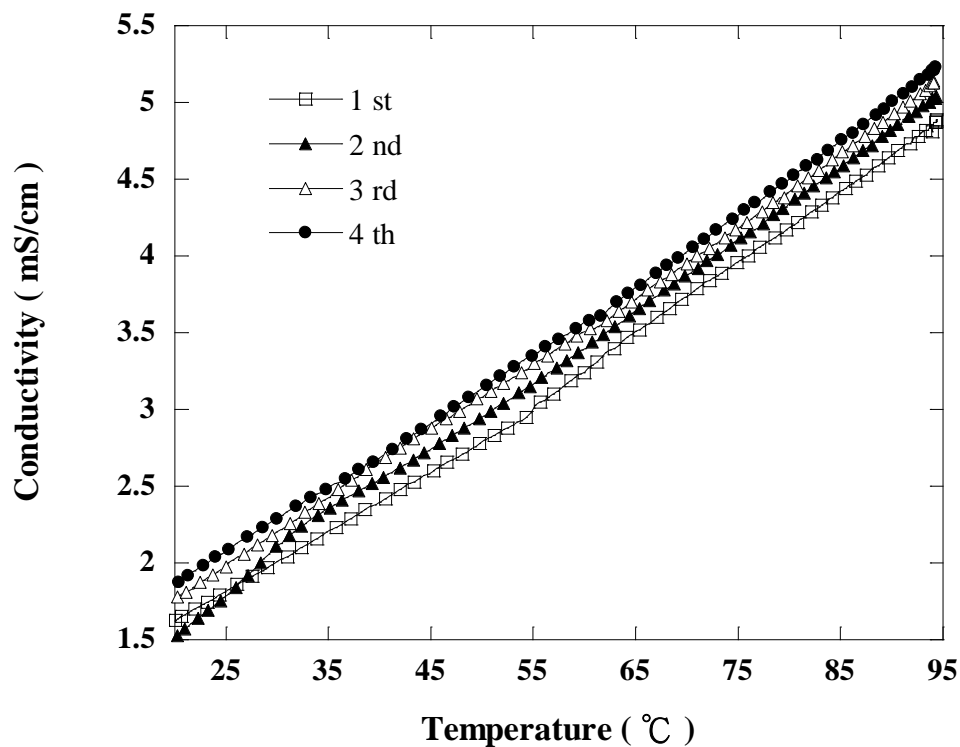


圖 4-23 Saponin 連續加熱之導電度及溫度變化圖 (柴油體積：20 v/v %、Saponin 濃度：2 CMC、添加鹽類：NaCl、鹽類濃度：0.01 M、轉速：300 rpm)

4-4 柴油純度實驗

三種不同的界面活性劑在連續加熱後皆可有效的將柴油從乳化相分離，接著將回收之柴油分別以氣相層析儀進行純度之分析，並與原始柴油樣品進行比較，其結果如圖 4-24 至 4-27 所示。從圖譜中可以觀察到，三種界面活性劑回收之柴油所分析出之圖譜皆與純柴油的樣品所分析出的圖譜幾乎一致，且只有濃度上有些許的降低。由此可知在進行加熱相反轉後，回收柴油的品質並沒有產生太大的變化，因此，柴在回收的使用上並不會有太大的影響。

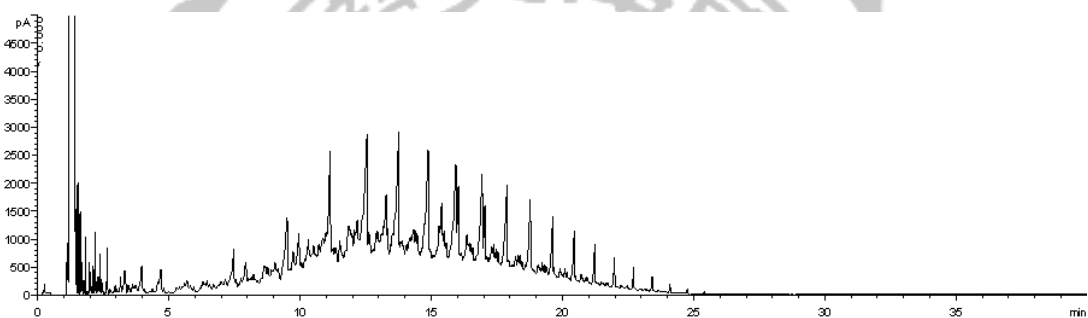


圖 4-24 純柴油樣品分析之圖譜

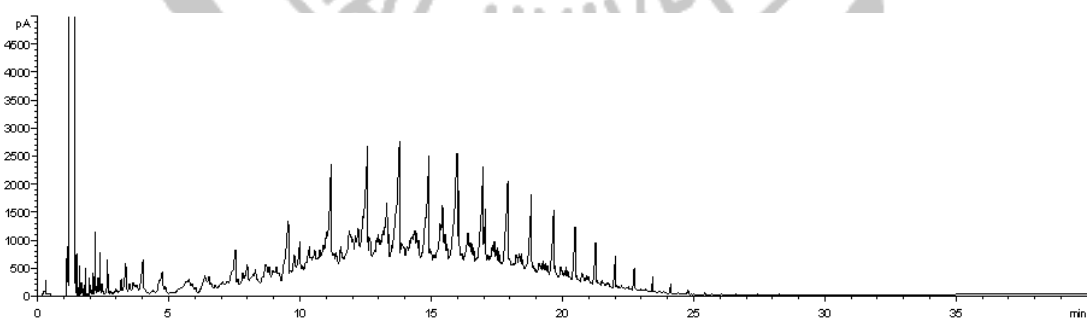


圖 4-25 以 SDS 乳化並進行相反轉後回收之柴油圖譜

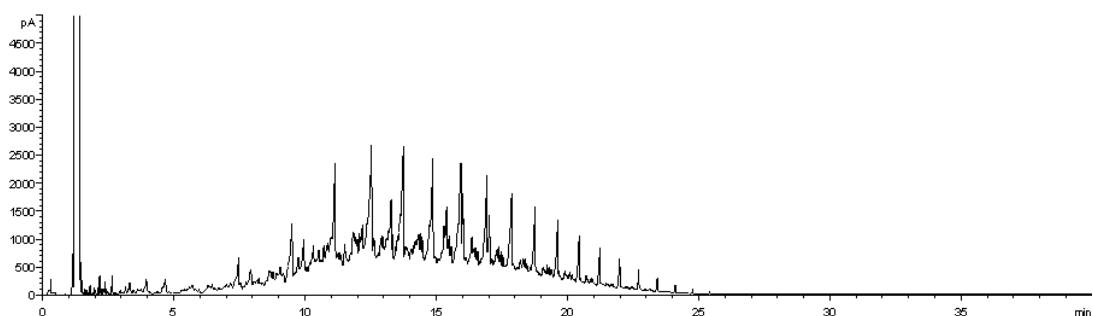


圖 4-26 以 GSN02 乳化並進行相反轉後回收之柴油圖譜

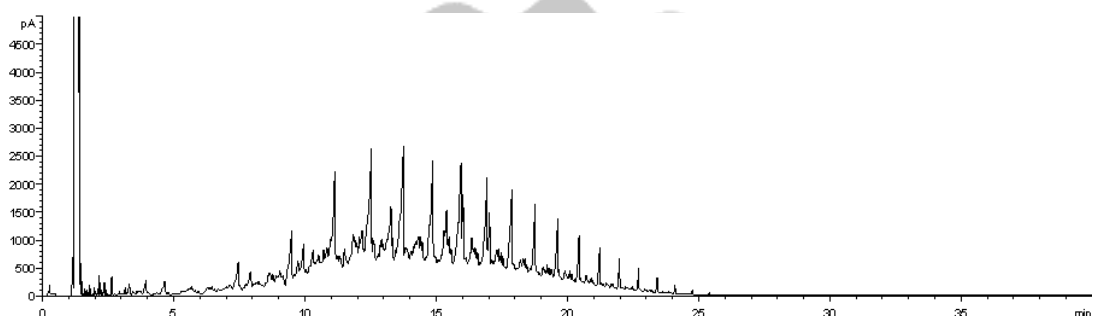


圖 4-27 以 Saponin 乳化並進行相反轉後回收之柴油圖譜

4-5 微胞粒徑實驗

從文獻得知，界面活性劑的乳化相是由許多細小的微胞分子聚集而成，而從前面果可得知每個界面活性劑所需達到的相反轉溫度皆不同，根據每個界面活性劑所形成的乳化相進行觀察，發現到 GSN02 所形成的乳化相較為緊實，因此在進行相反轉的過程中需要較高的溫度才能有效破壞其微胞結構，而 Saponin 的乳化相相對地較為鬆散，也因此其相反轉溫度較其他兩者低。藉此，為了瞭解各界面活性劑乳化相的特性，而進行了各個界面活性劑微胞的粒徑分析，並可得圖 4-28。從圖中可發現業界 GSN02 所形成的微胞分子為三者中最低，也因此造成其較高的乳化特性且較容易使柴油在土壤中移動，然而，卻也形成較緊實且不易被破壞的乳化相，而 Saponin 的微胞粒徑則遠比其他兩者大，所以，雖然其在進行連續相反轉後仍然具有乳化的能力，然而由於其所產生的微胞較大，所以在實場使用

上可能較無法讓柴油在土壤中移動，而 SDS 所形成微胞的粒徑則介於其他兩者之間，然而其微胞大小較 GSN02 大，所以在實場上其沖洗效率可能較 GSN02 差。

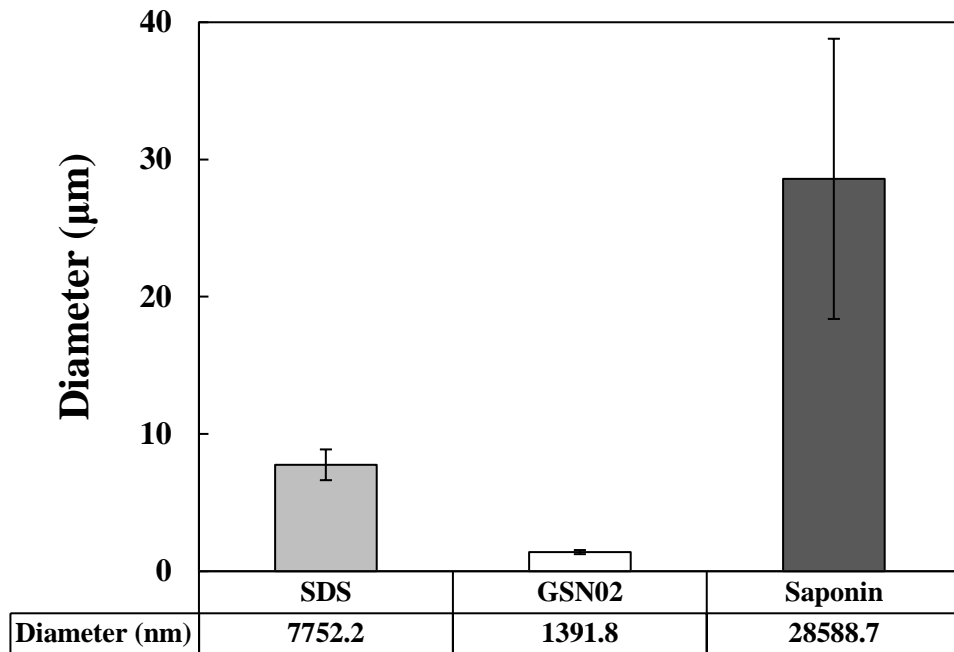


圖 4-28 界面活性劑微胞粒徑分析

第五章 結論與建議

5-1 結論

本研究分別以 SDS、GSN02 及 Saponin 三種不同性質的界面活性劑，添加無機鹽類以加熱的方式讓乳化柴油產生相反轉，並探討三種界面活性劑的特性及最適乳化濃度、最佳無機鹽種類及濃度條件及柴油回收之效率。綜合本研究的結果，獲致以下之結論：

1. 三種界面活性劑分別有不一樣的特性，SDS 有著較低的親水性但有良好的乳化能力，GSN02 不但有高性能的乳化能力且也有著良好的親水性，Saponin 雖具有較好的親水性但乳化能力較弱。
2. 利用加熱的方式確實能有效的將柴油及界面活性劑從乳化的狀態中分離。
3. SDS 在 1 CMC 的條件下有最佳的乳化及相反轉效率，並以 0.01M 的 NaCl 為最佳的鹽類添加條件。
4. GSN02 在 0.046875 CMC 的條件下有最佳的乳化及相反轉效率，並以 0.01M 的 NaCl 為最佳的鹽類添加條件。
5. Saponin 在 2 CMC 的條件下有最佳的乳化及相反轉效率，並也是以 0.01M 的 NaCl 有著最佳的鹽類添加條件。
6. 添加無機鹽類確實能有效的降低相反轉的溫度，然而也將造成導電度的增加。
7. SDS 及 Saponin 在多次加熱並進行相反轉後，仍然具有良好了乳化性能，而 GSN02 在加熱過一次後就喪失了大部分的乳化特性。
8. 經由相反轉回收柴油之品質並沒有顯著的改變，可利於後續的再利用。

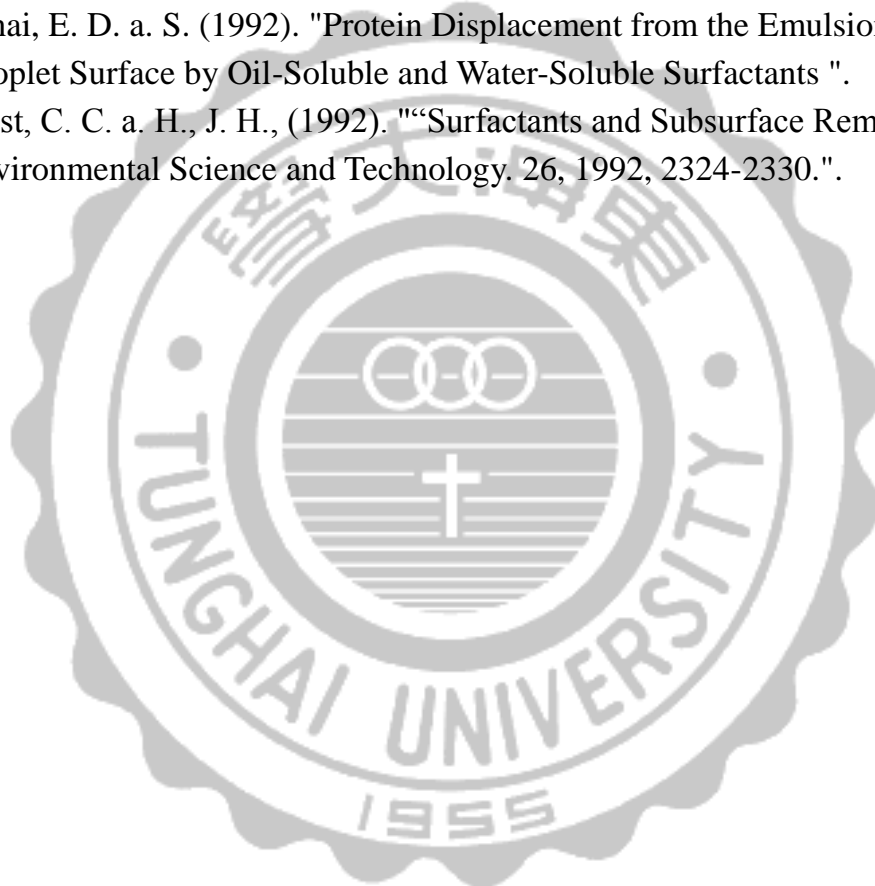
5-2 建議

1. 本研究以相反轉的方法回收乳化柴油，由結果可知具有實際之效果，未來若有相關整治可以嘗試結合此方法進行應用。
2. 本研究以導電度作為相反轉的觀測，然而對於 GSN02 這類有著高水解性質的界面活性劑將造成觀測上的不易，建議可用表面張力測定以更能有效測量相反轉的變化。
3. 在柴油的品質上本實驗以 GC-FID 進行檢測，若要進行更進一步的了解，建議可以使用 GC-MS 做更詳細的物質分析。
4. 在本研究為了便於觀察而使用了較高的柴油量進行實驗，未來建議可以嘗試低柴油量的實驗，以更切合沖洗水的實際性質。
5. 在實際的沖洗案例中，土壤中本身就含有部分鹽類、導電度及 pH 的影響，未來在實際的應用上還需考量土壤因素以更能切合實場條件。
6. 在實場上乳化柴油並不會馬上進行處理且會含有其他雜質，因此可嘗試將乳化柴油放置一段時間後再進行加熱實驗，以更能切合實廠條件。
7. 在實際工程應用上為了能更符合綠色整治，加熱的過程可以嘗試使用太陽能抑或是直接以回收的柴油做為加熱時所使用之能源。

參考文獻

1. <http://www.epa.gov.tw/mp.asp?mp=epa> 行政院環境保護署
2. <https://sgw.epa.gov.tw/public/default.aspx> 行政院環保署土壤及地下水污染整治基金管理會
3. <https://www.atsdr.cdc.gov/> Agency for Toxic Substances and Disease Registry
4. 葛煥彰 (2006), 「膠體與界面科學」, 國立台灣大學工學院
5. Nash J., R.P. Traver, and D.C. Downey (1986). "Surfactant-Enhanced In Situ Soils Washing", USAF Engineering and Services Laboratory, Florida. ESL-TR-97-18, Available from NTIS, Springfield, VA, Order No. ADA188066.
6. A. Forgiarini, J. E., C. González, C. Solans (2001). "Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature."
7. Baran, J. R. (1994). "Phase Behavior of Water/Perchloroethylene/Anionic Surfactant Systems ".
8. C.N.Mulligan (2001). "Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review."
9. Goretí Silva, S., R. F. Fernandes, E. F. Marques and M. L. C. do Vale (2012). "Serine-Based Bis-quat Gemini Surfactants: Synthesis and Micellization Properties." *European Journal of Organic Chemistry* 2012(2): 345-352.
10. Izquierdo, P., J. Feng, J. Esquena, T. F. Tadros, J. C. Dederen, M. J. Garcia, N. Azemar and C. Solans (2005). "The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method." *J Colloid Interface Sci* 285(1): 388-394.
11. Kuiper-Goodman, T. (1995). "Mycotoxins: risk assessment and legislation."
12. Mei, Z., J. Xu and D. Sun (2011). "O/W nano-emulsions with tunable PIT induced by inorganic salts." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 375(1-3): 102-108.
13. Perazzo, A., V. Preziosi and S. Guido (2015). "Phase inversion emulsification: Current understanding and applications." *Adv Colloid Interface Sci* 222: 581-599.
14. R.Marsalek (2011). "The Adsorption of SDS on Ferro-Precipitates ".

15. Roote, D. S. (1997). " Adobe PDF Logo In Situ Flushing: Technology Overview Report. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center."
16. Soria-Sanchez, M., A. Maroto-Valiente, A. Guerrero-Ruiz and D. M. Nevskaja (2010). "Adsorption of non-ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic carbon surfaces." *J Colloid Interface Sci* 343(1): 194-199.
17. STEFAN J. GRIMBERG, W. T. S., † and A. M. D. AITKEN (1996). "Quantifying the Biodegradation of Phenanthrene by *Pseudomonas stutzeri* P16 in the Presence of a Nonionic Surfactant."
18. Strbak, L. (2000). "In Situ Flushing with Surfactants and Cosolvents."
19. Tanai, E. D. a. S. (1992). "Protein Displacement from the Emulsion Droplet Surface by Oil-Soluble and Water-Soluble Surfactants".
20. West, C. C. a. H., J. H., (1992). "“Surfactants and Subsurface Remediation.” *Environmental Science and Technology*. 26, 1992, 2324-2330."



附錄

附圖目錄.....	57
附錄一 溫度對於界面活性劑臨界微胞濃度影響之試驗	59
附錄二 不同濃度界面活性劑相反轉加熱實驗	64
附錄三 鹽類影響界面活性劑相反轉加熱實驗	71



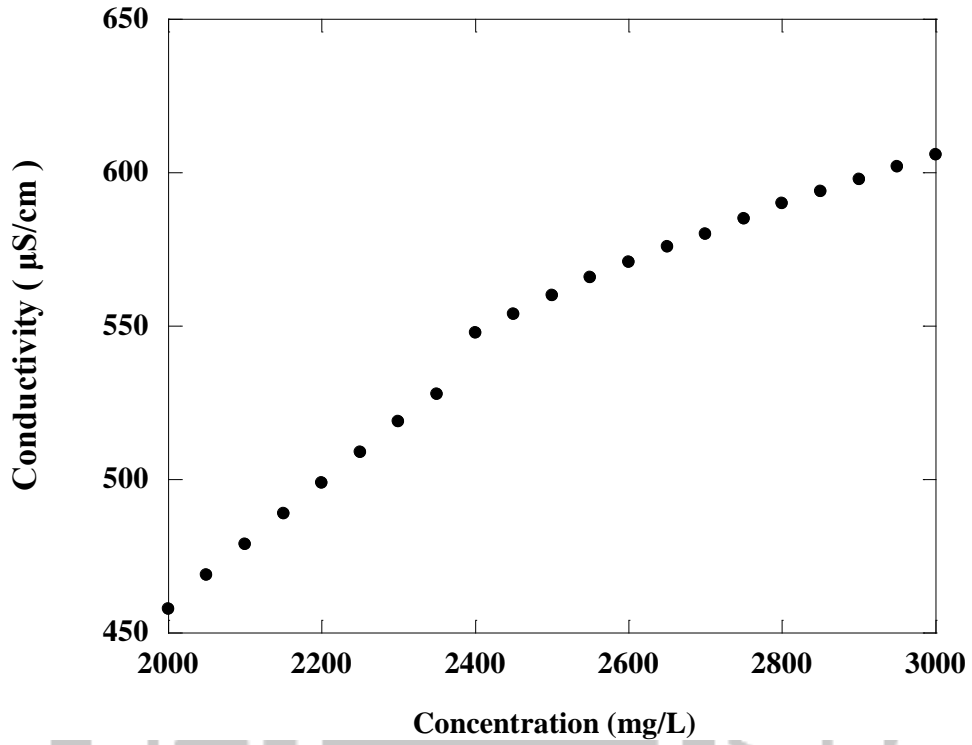
附圖目錄

附圖 1-1 SDS 在 15 °C 時 CMC 之變化.....	59
附圖 1-2 SDS 在 50 °C 時 CMC 之變化.....	59
附圖 1-3 SDS 在 75 °C 時 CMC 之變化.....	60
附圖 1-4 GSN02 在 15 °C 時 CMC 之變化.....	60
附圖 1-5 GSN02 在 50 °C 時 CMC 之變化.....	61
附圖 1-6 GSN02 在 75 °C 時 CMC 之變化.....	61
附圖 1-7 SAPONIN 在 15 °C 時 CMC 之變化.....	62
附圖 1-8 SAPONIN 在 50 °C 時 CMC 之變化.....	62
附圖 1-9 SAPONIN 在 75 °C 時 CMC 之變化.....	63
附圖 2-1 SDS 在 0.5 CMC 導電度對溫度變化.....	64
附圖 2-2 SDS 在 1 CMC 導電度對溫度變化.....	64
附圖 2-3 SDS 在 1.125 CMC 導電度對溫度變化.....	65
附圖 2-4 SDS 在 1.25 CMC 導電度對溫度變化.....	65
附圖 2-5 SDS 在 1.5 CMC 導電度對溫度變化.....	66
附圖 2-6 GSN02 在 0.046875 CMC 導電度對溫度變化.....	66
附圖 2-7 GSN02 在 0.0625 CMC 導電度對溫度變化.....	67
附圖 2-8 GSN02 在 0.125 CMC 導電度對溫度變化.....	67
附圖 2-9 GSN02 在 0.25 CMC 導電度對溫度變化.....	68
附圖 2-10 GSN02 在 0.5 CMC 導電度對溫度變化.....	68
附圖 2-11 SAPONIN 在 1 CMC 導電度對溫度變化.....	69
附圖 2-12 SAPONIN 在 2 CMC 導電度對溫度變化.....	69
附圖 2-13 SAPONIN 在 4 CMC 導電度對溫度變化.....	70
附圖 2-14 SAPONIN 在 6 CMC 導電度對溫度變化.....	70

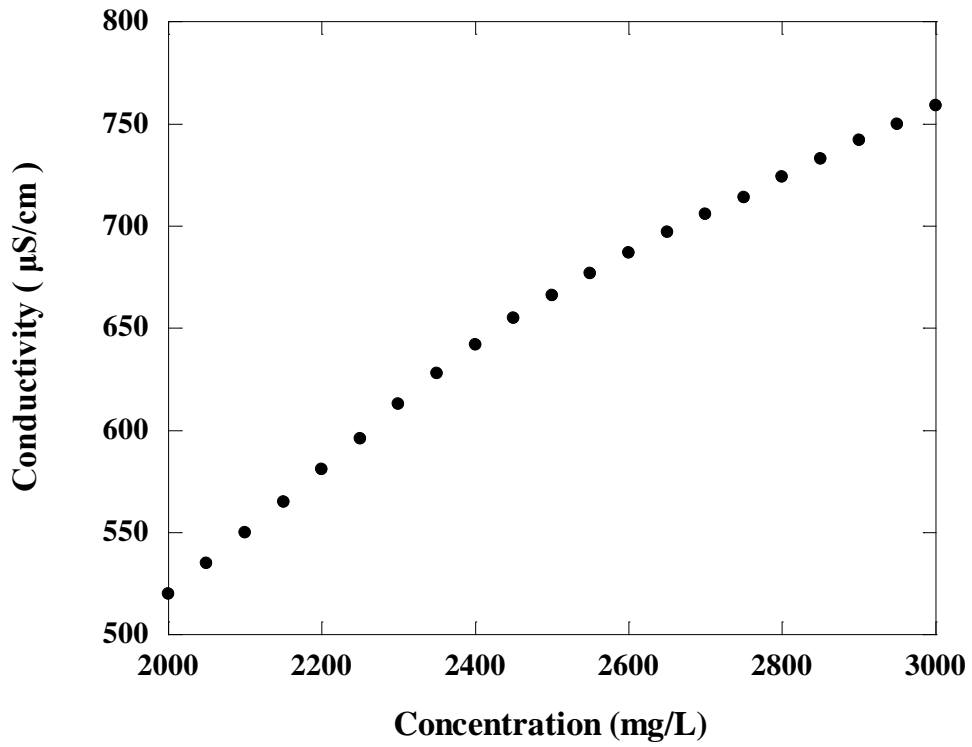
附圖 3-1 SDS 在 1 CMC 添加 0.01 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	71
附圖 3-2 SDS 在 1 CMC 添加 0.01 M KCl 之導電度對溫度變化.....	71
附圖 3-3 SDS 在 1 CMC 添加 0.01 M CaCl ₂ 之導電度對溫度變化.....	72
附圖 3-4 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.01 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	72
附圖 3-5 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.01 M KCl 之導電度對溫度變化.....	73
附圖 3-6 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.01 M CaCl ₂ 之導電度對溫度變化.....	73
附圖 3-7 SAPONIN 在 2 CMC 添加 0.01 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	74
附圖 3-8 SAPONIN 在 2 CMC 添加 0.01 M KCl 之導電度對溫度變化.....	74
附圖 3-9 SAPONIN 在 2 CMC 添加 0.01 M CaCl ₂ 之導電度對溫度變化.....	75
附圖 3-10 SDS 在 1 CMC 添加 0.1 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	75
附圖 3-11 SDS 在 1 CMC 添加 0.001 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	76
附圖 3-12 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.1 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	76
附圖 3-13 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.001 M NaCl 之導電度對溫度變化...	77
附圖 3-14 SAPONIN 在 2 CMC 添加 0.1 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	77
附圖 3-15 SAPONIN 在 2 CMC 添加 0.001 M NaCl 之導電度對溫度變化.....	78

附錄一

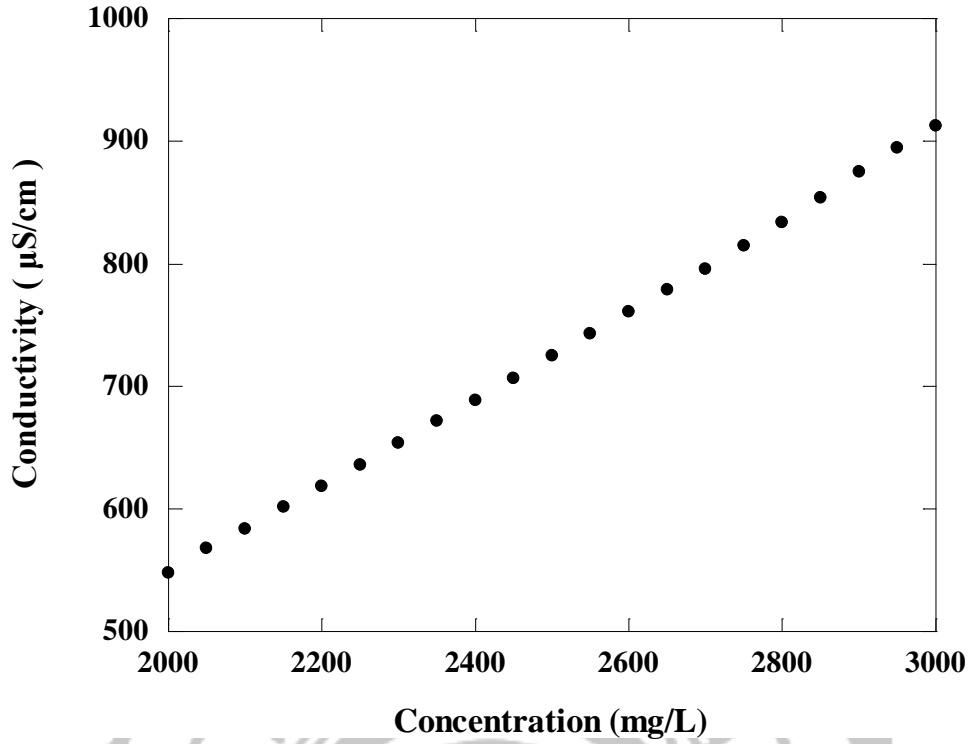
溫度對於界面活性劑臨界微胞濃度影響之試驗



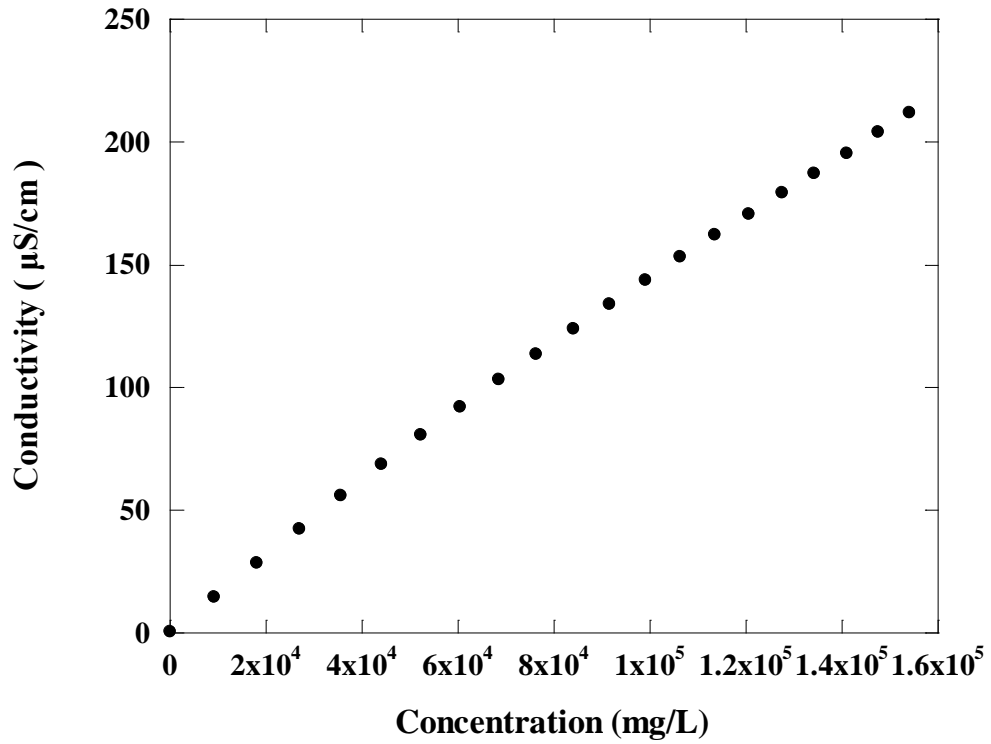
附圖 1-1 SDS 在 15 °C 時 CMC 之變化



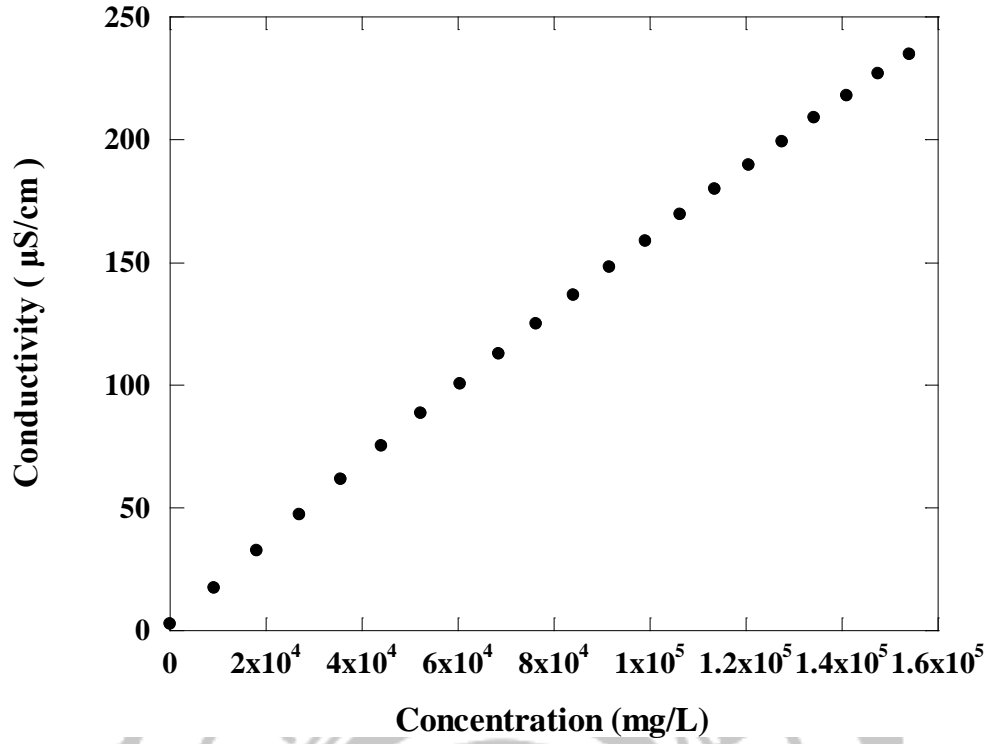
附圖 1-2 SDS 在 50 °C 時 CMC 之變化



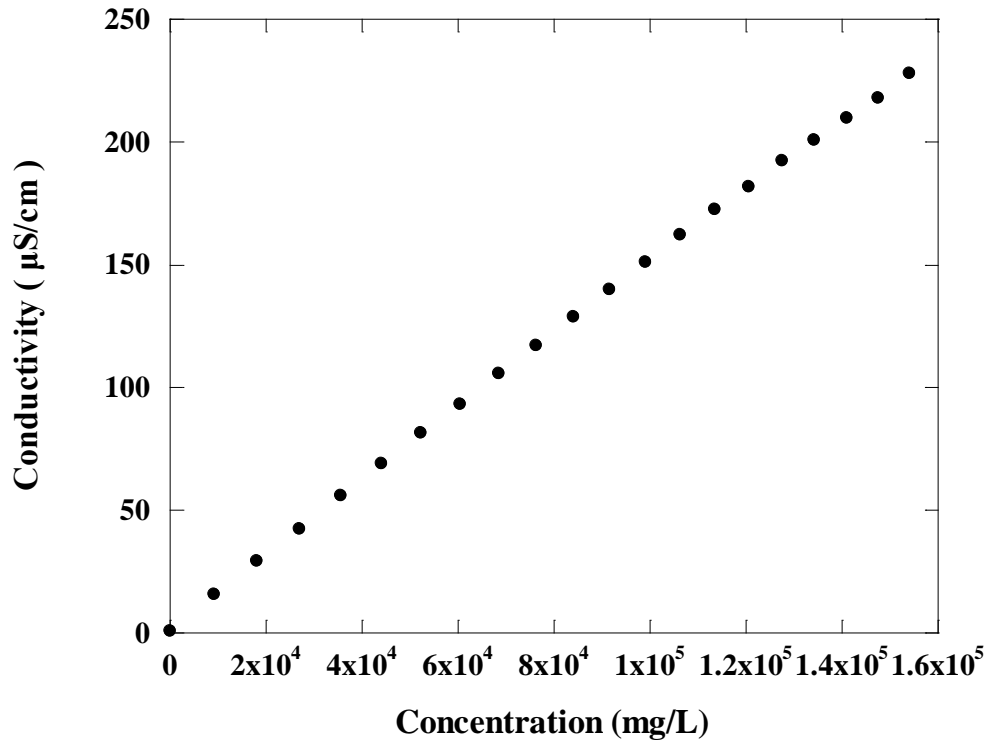
附圖 1-3 SDS 在 75 °C 時 CMC 之變化



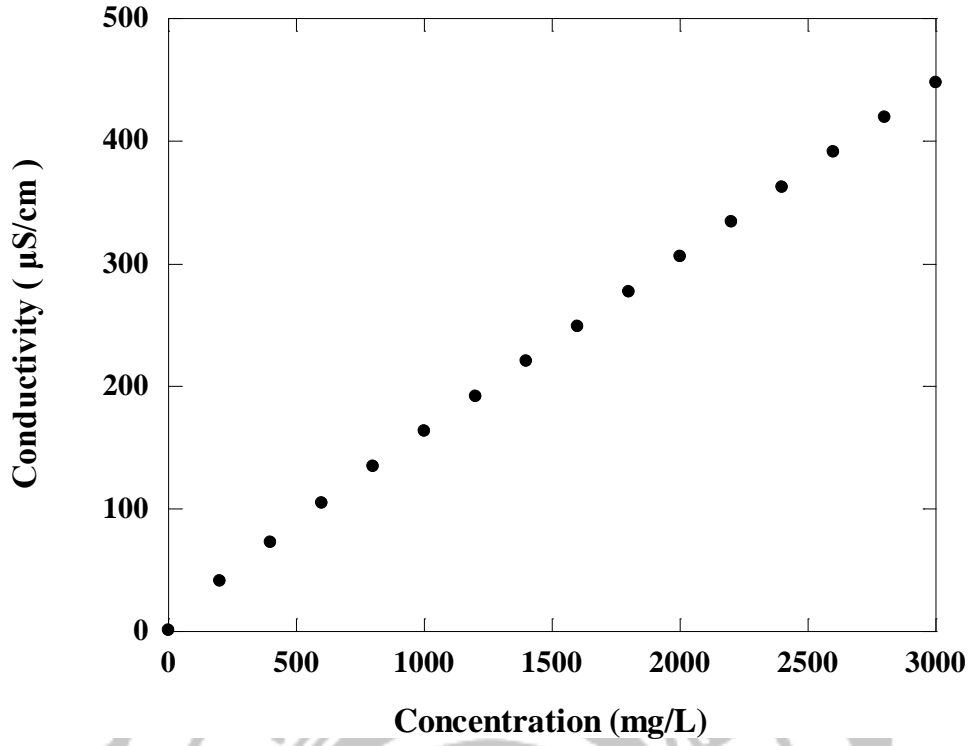
附圖 1-4 GSN02 在 15 °C 時 CMC 之變化



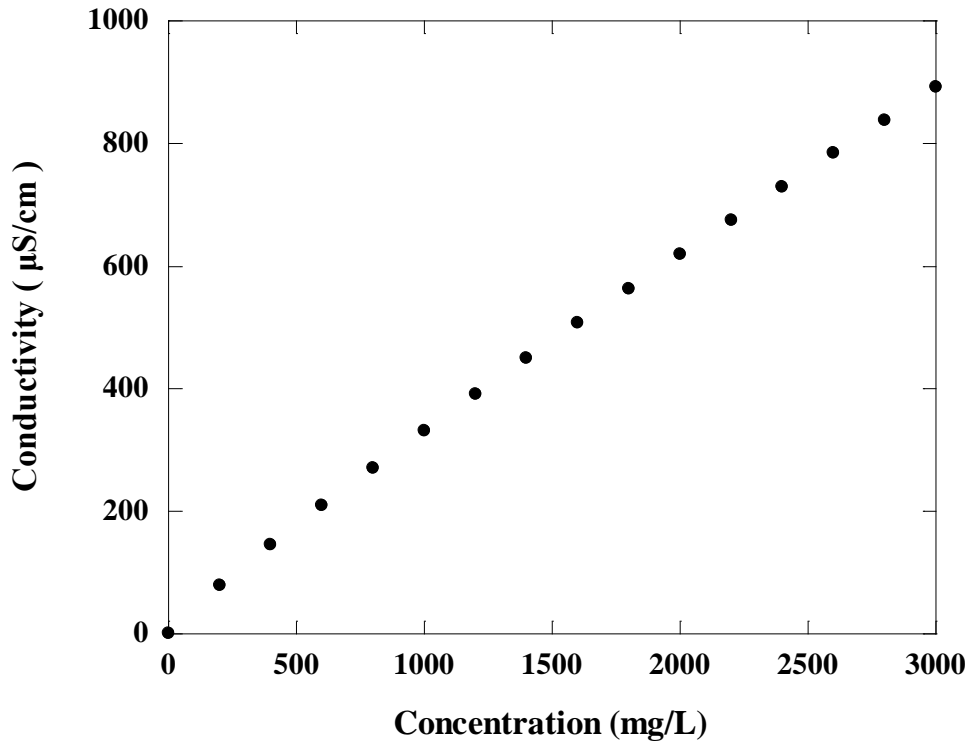
附圖 1-5 GSN02 在 50°C 時 CMC 之變化



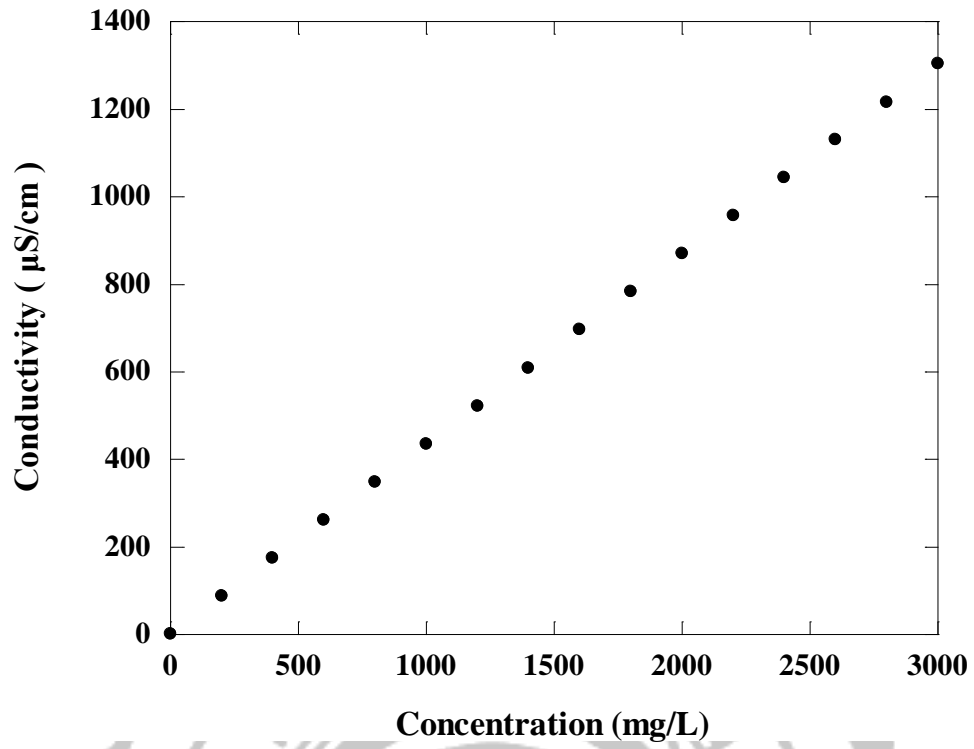
附圖 1-6 GSN02 在 75°C 時 CMC 之變化



附圖 1-7 Saponin 在 15 °C 時 CMC 之變化



附圖 1-8 Saponin 在 50 °C 時 CMC 之變化

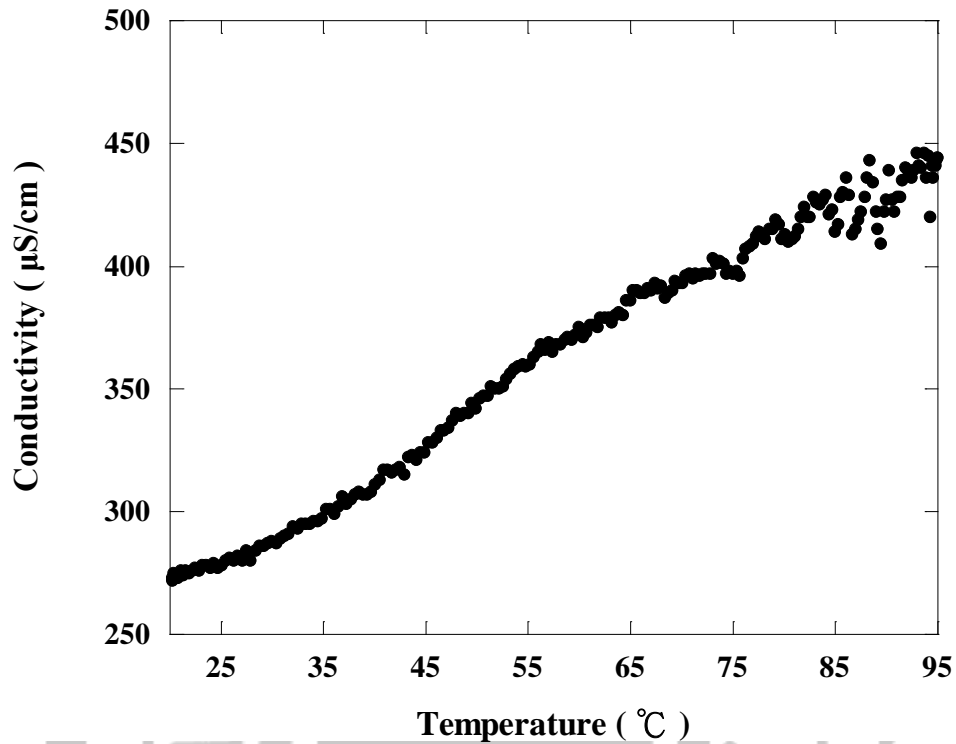


附圖 1-9 Saponin 在 75 °C 時 CMC 之變化

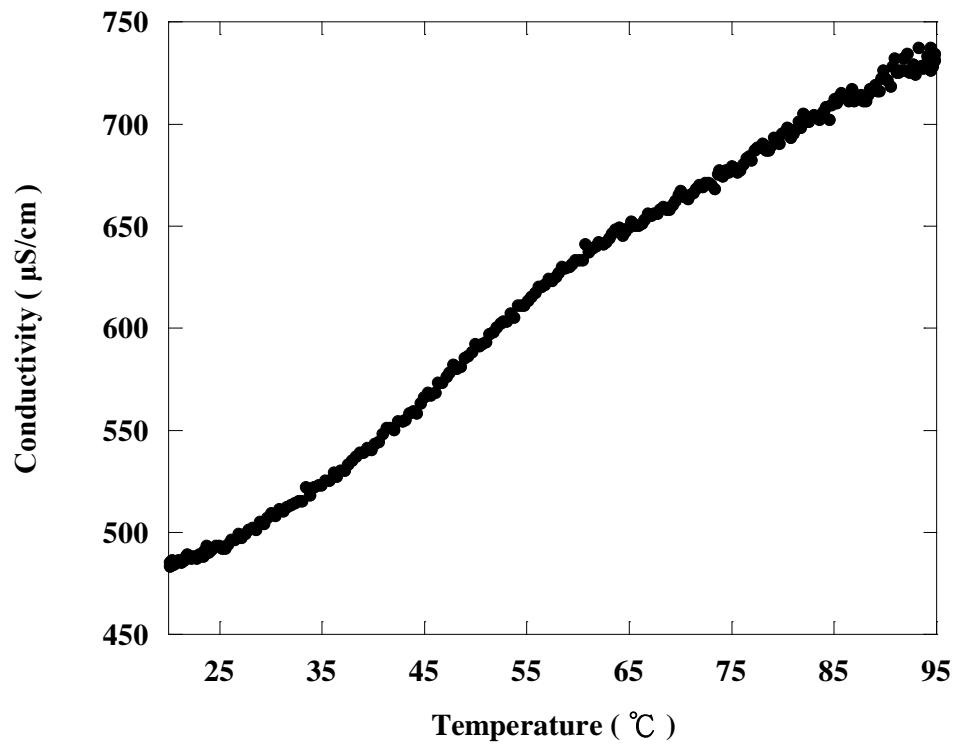


附錄二

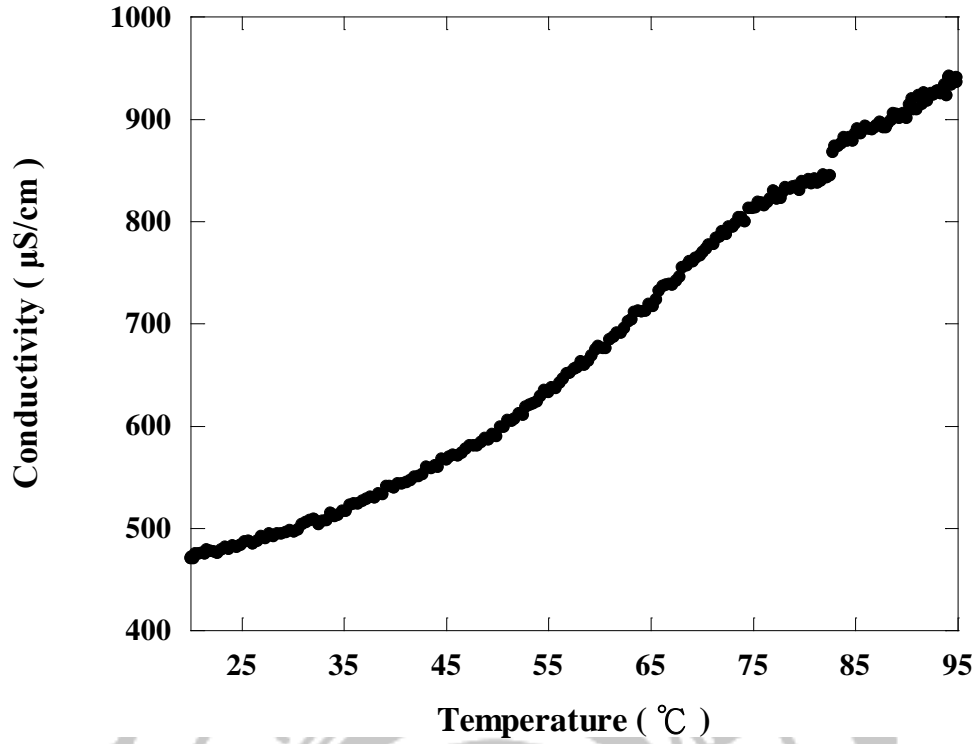
不同濃度界面活性劑相反轉加熱實驗



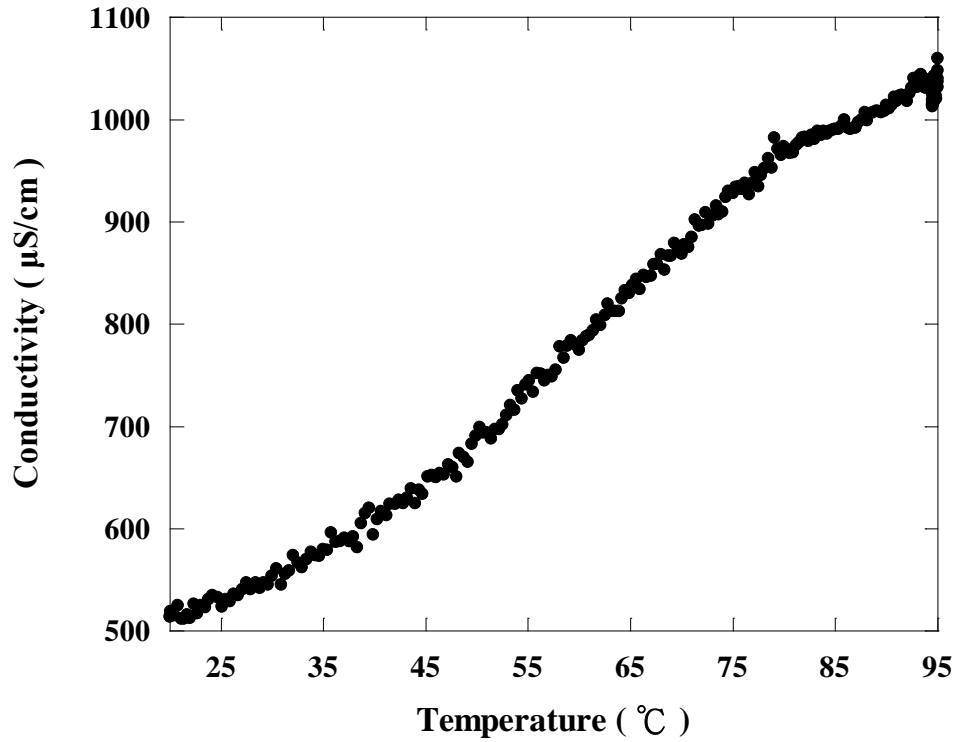
附圖 2-1 SDS 在 0.5 CMC 導電度對溫度變化



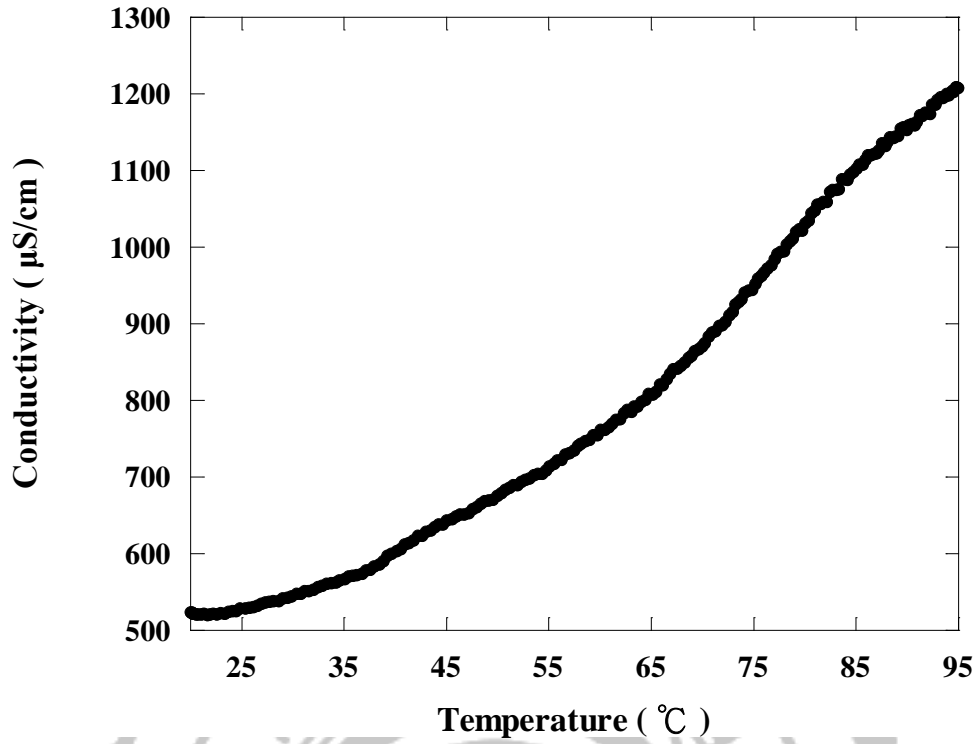
附圖 2-2 SDS 在 1 CMC 導電度對溫度變化



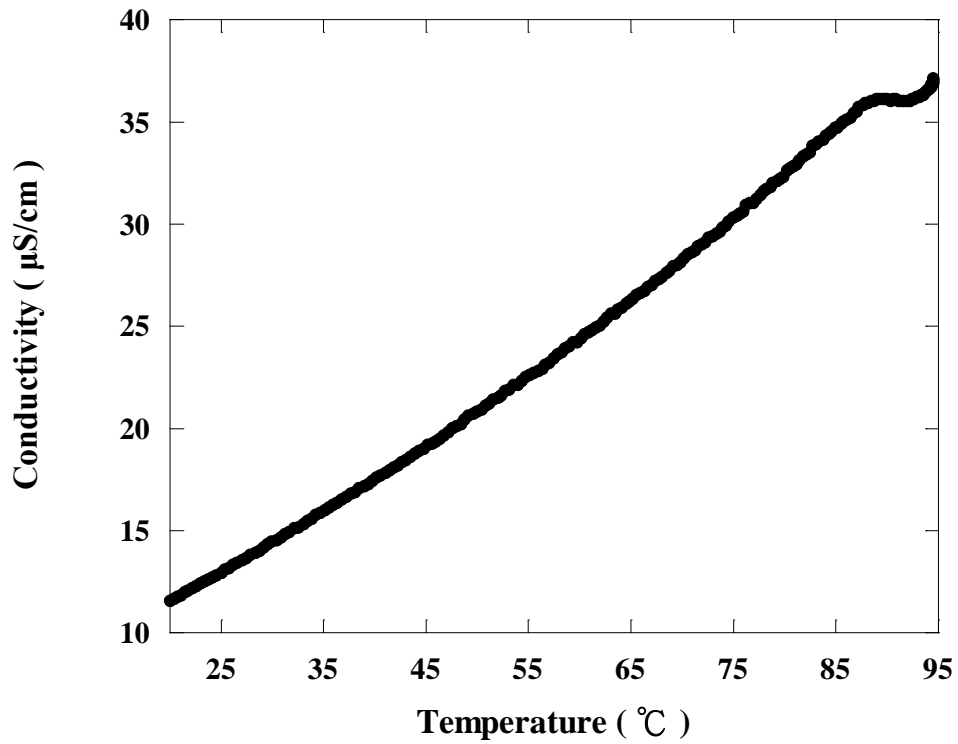
附圖 2-3 SDS 在 1.125 CMC 導電度對溫度變化



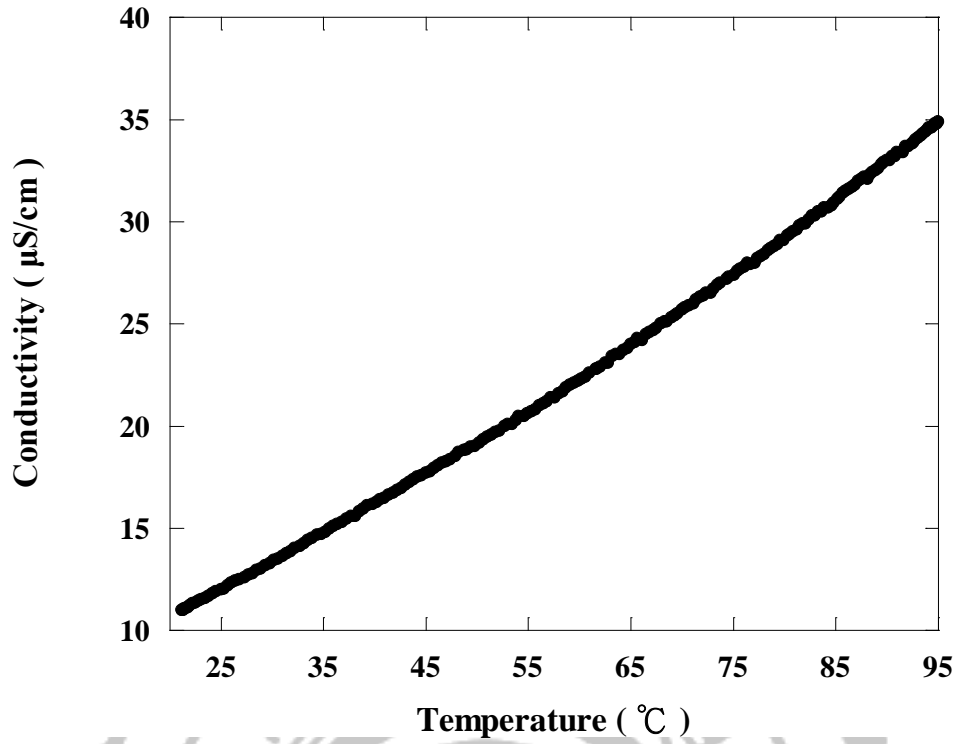
附圖 2-4 SDS 在 1.25 CMC 導電度對溫度變化



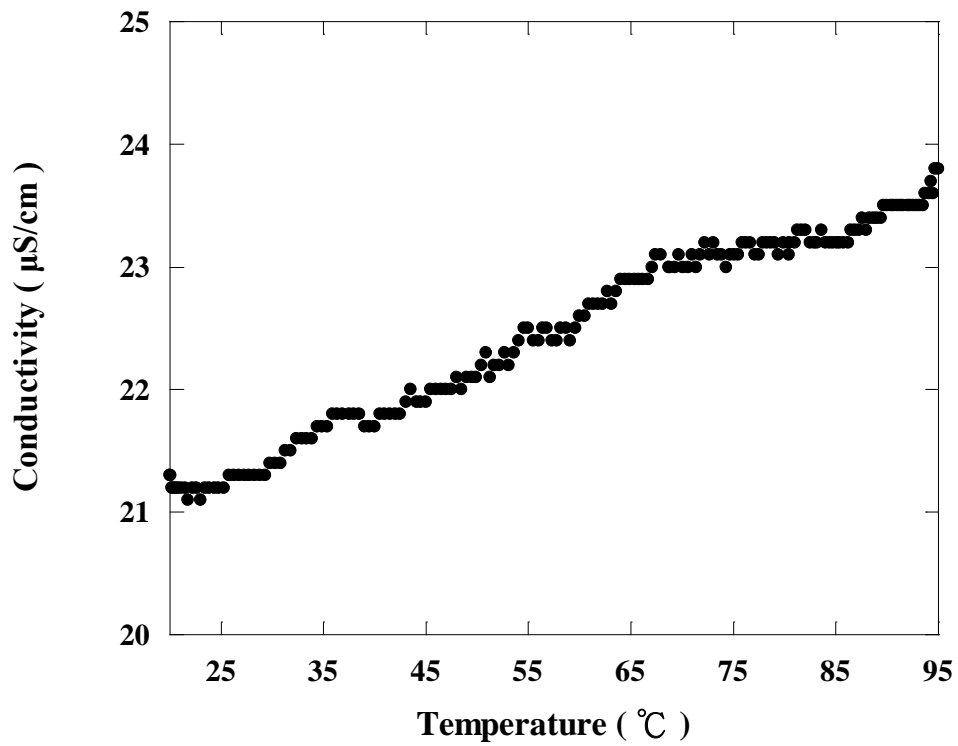
附圖 2-5 SDS 在 1.5 CMC 導電度對溫度變化



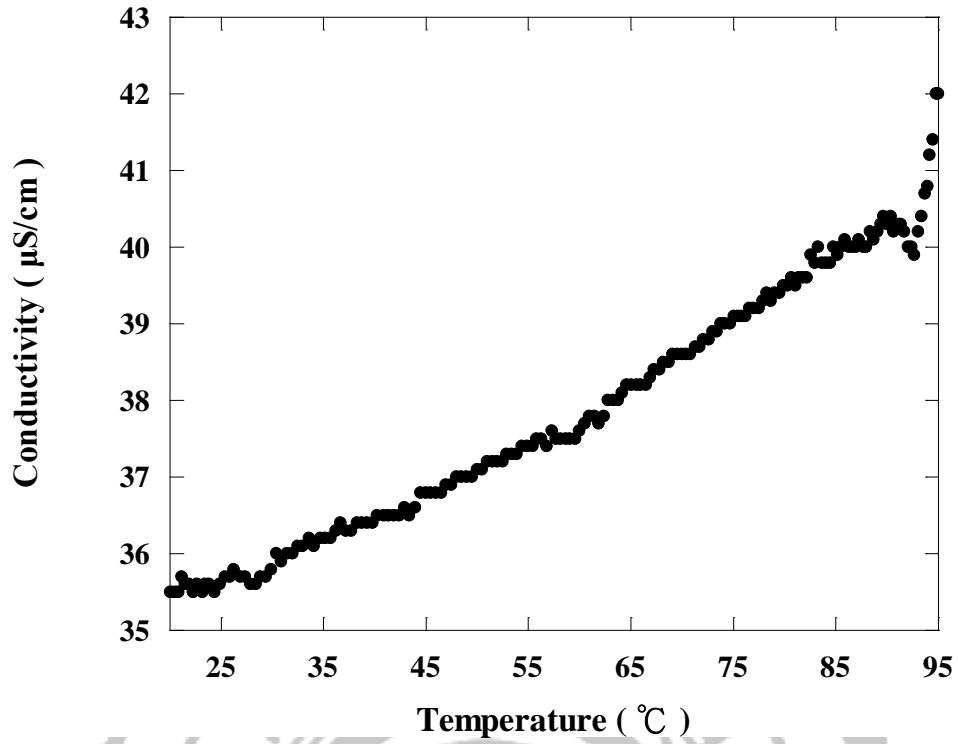
附圖 2-6 GSN02 在 0.046875 CMC 導電度對溫度變化



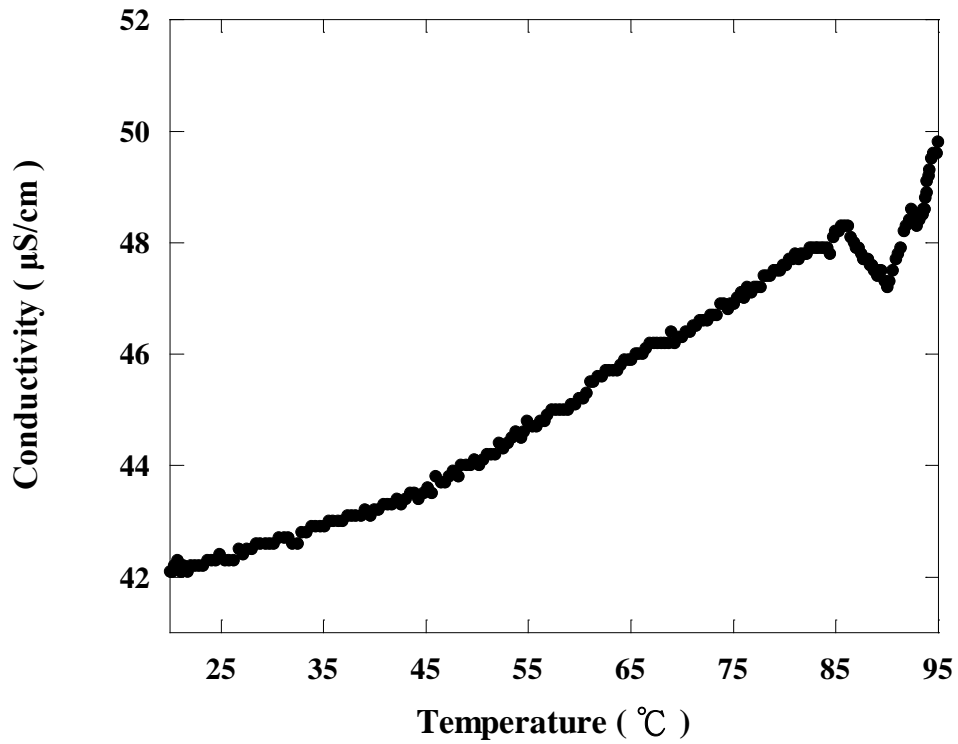
附圖 2-7 GSN02 在 0.0625 CMC 導電度對溫度變化



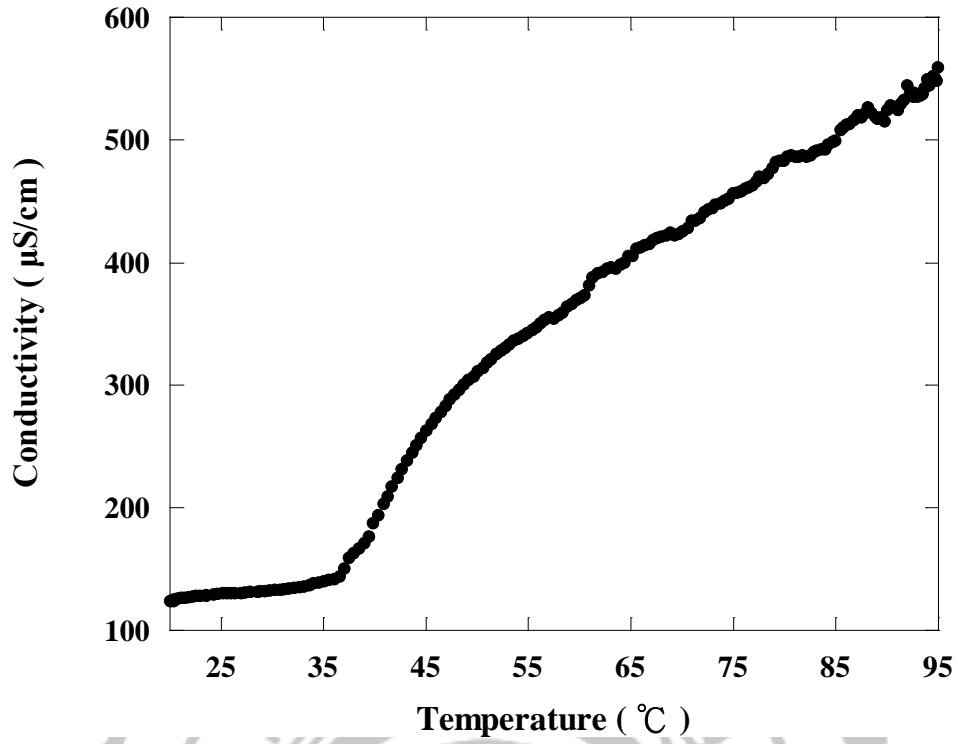
附圖 2-8 GSN02 在 0.125 CMC 導電度對溫度變化



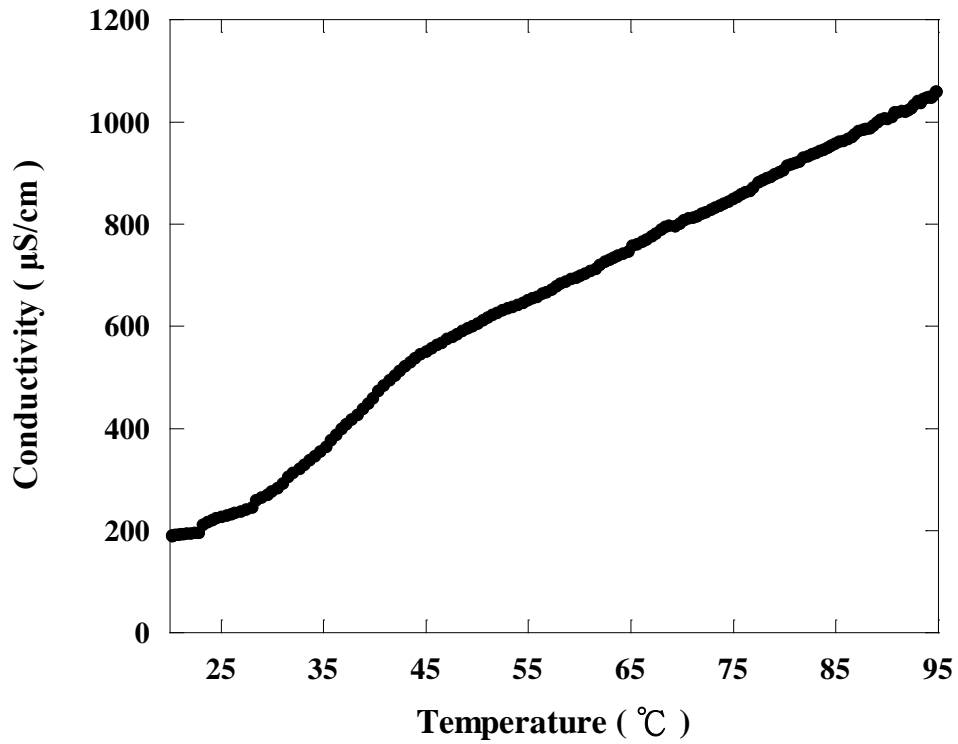
附圖 2-9 GSN02 在 0.25 CMC 導電度對溫度變化



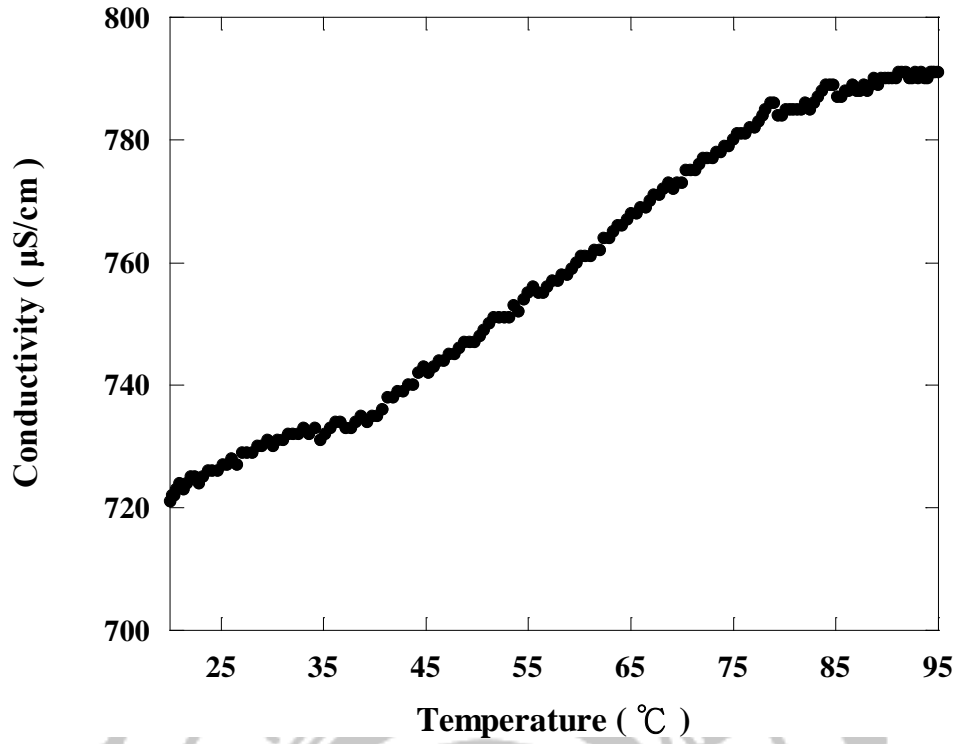
附圖 2-10 GSN02 在 0.5 CMC 導電度對溫度變化



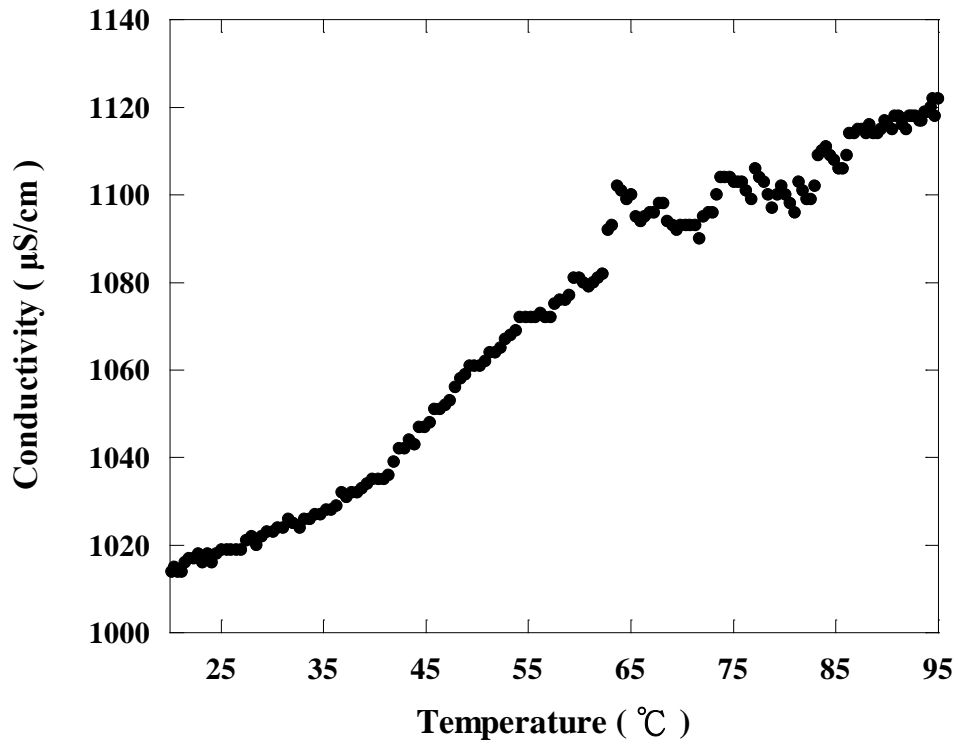
附圖 2-11 Saponin 在 1 CMC 導電度對溫度變化



附圖 2-12 Saponin 在 2 CMC 導電度對溫度變化



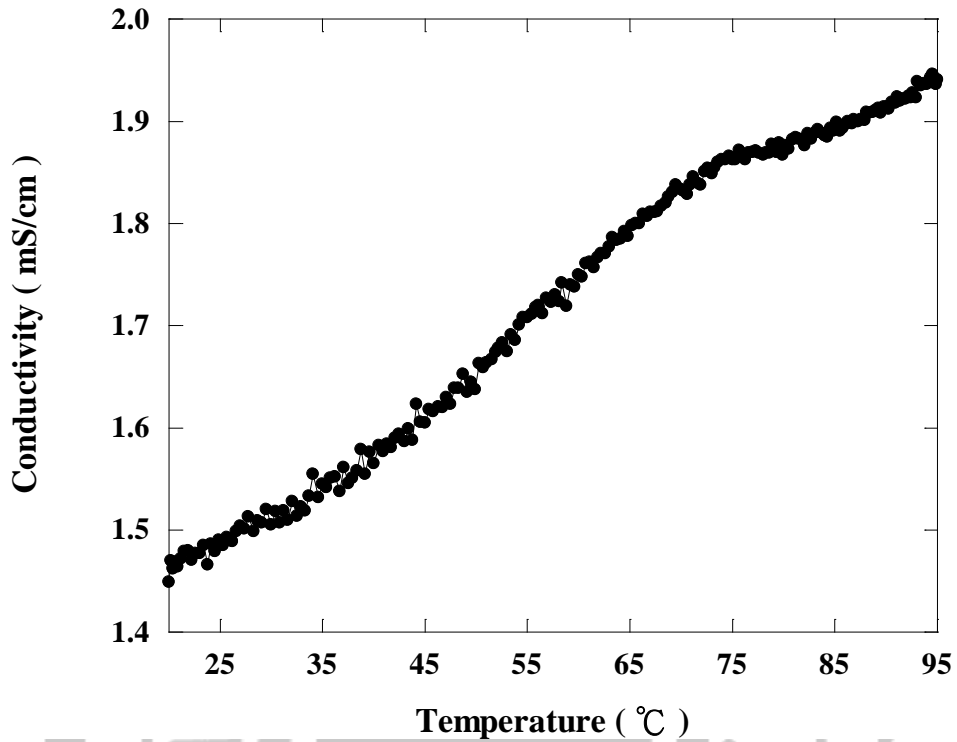
附圖 2-13 Saponin 在 4 CMC 導電度對溫度變化



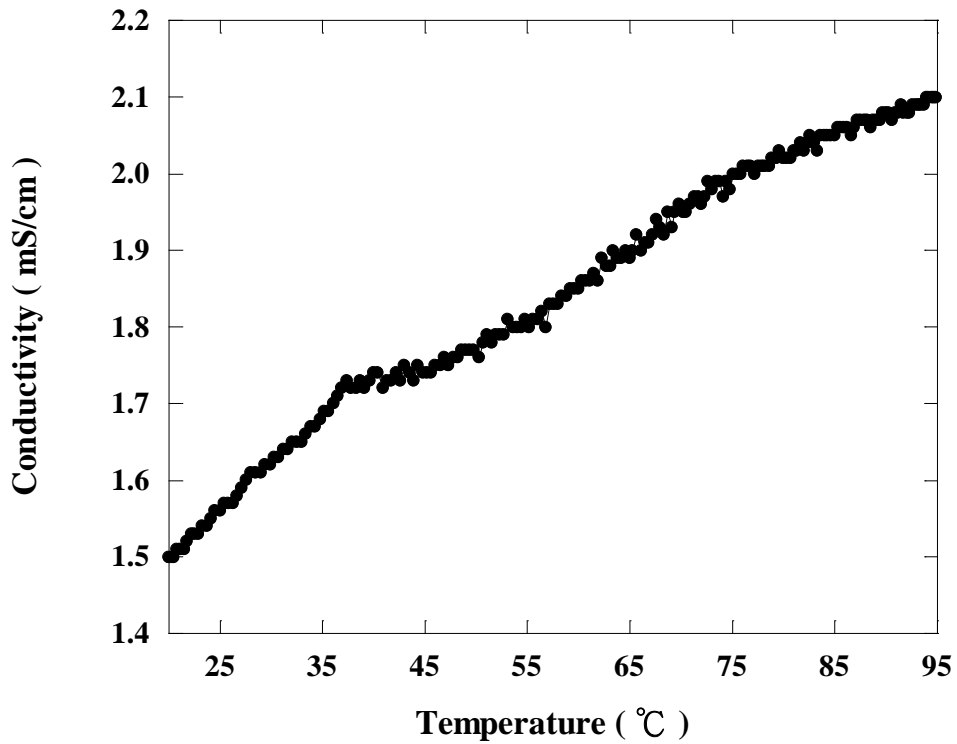
附圖 2-14 Saponin 在 6 CMC 導電度對溫度變化

附錄三

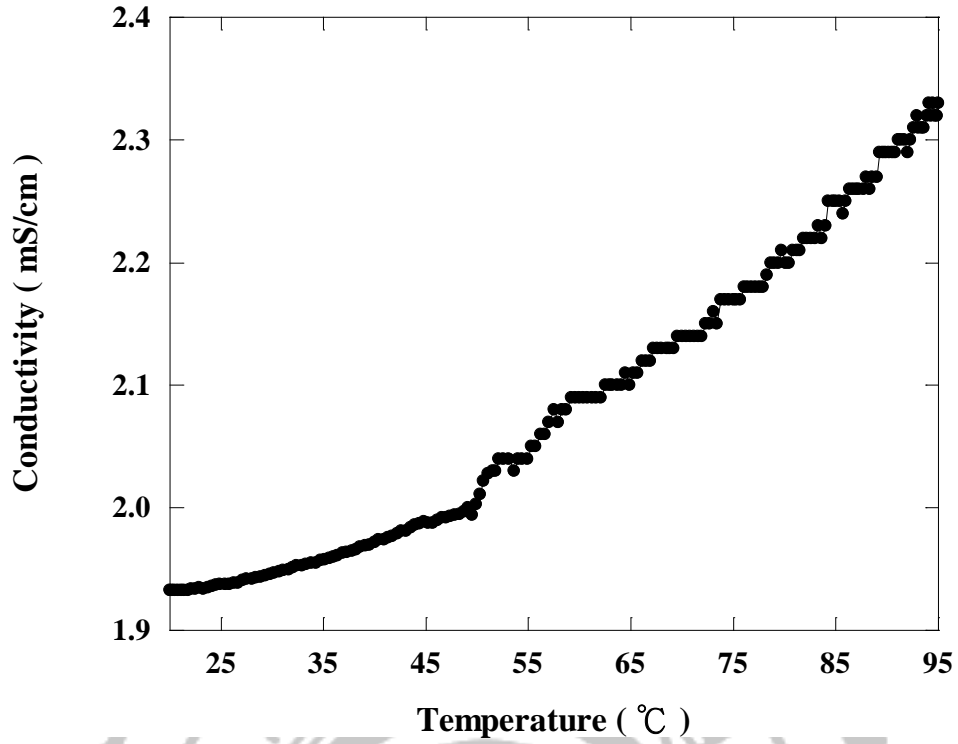
鹽類影響界面活性劑相反轉加熱實驗



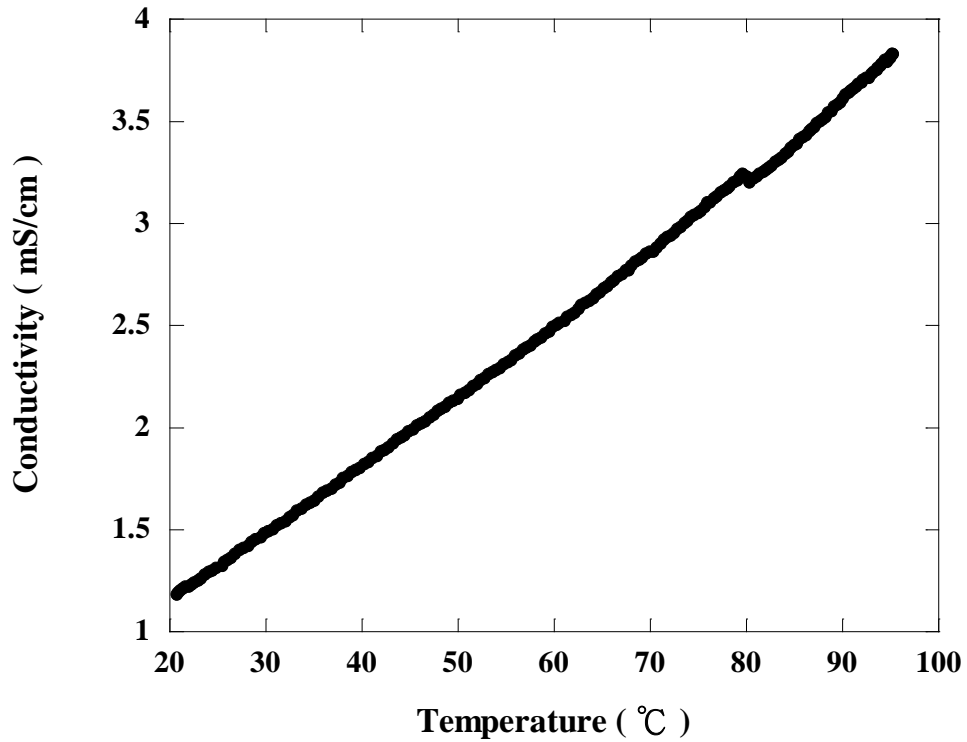
附圖 3-1 SDS 在 1 CMC 添加 0.01 M NaCl 之導電度對溫度變化



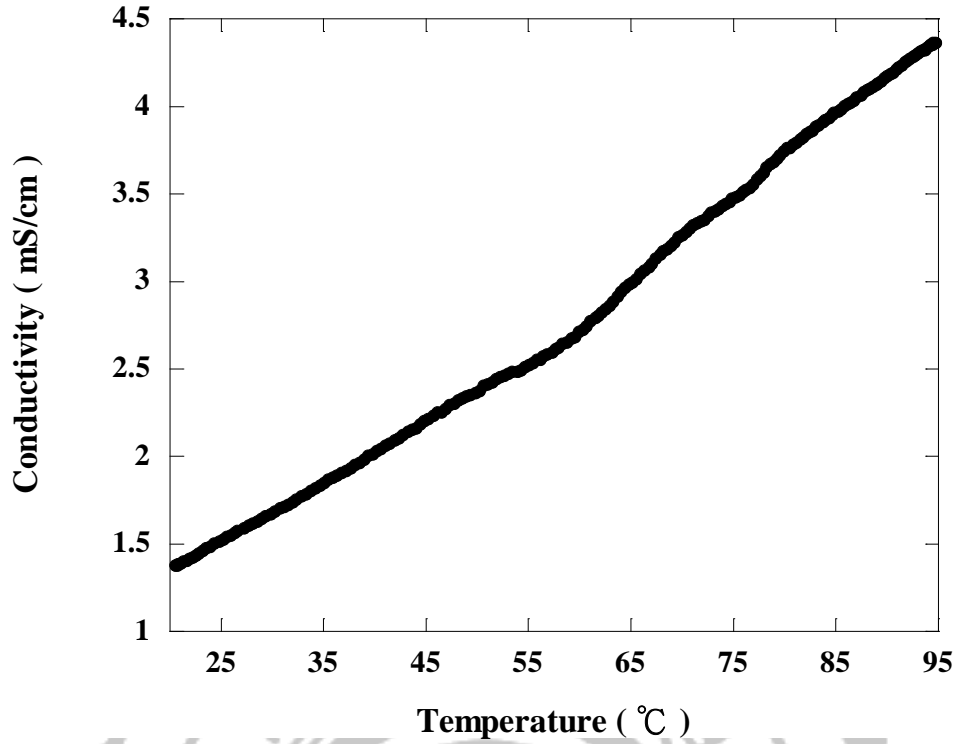
附圖 3-2 SDS 在 1 CMC 添加 0.01 M KCl 之導電度對溫度變化



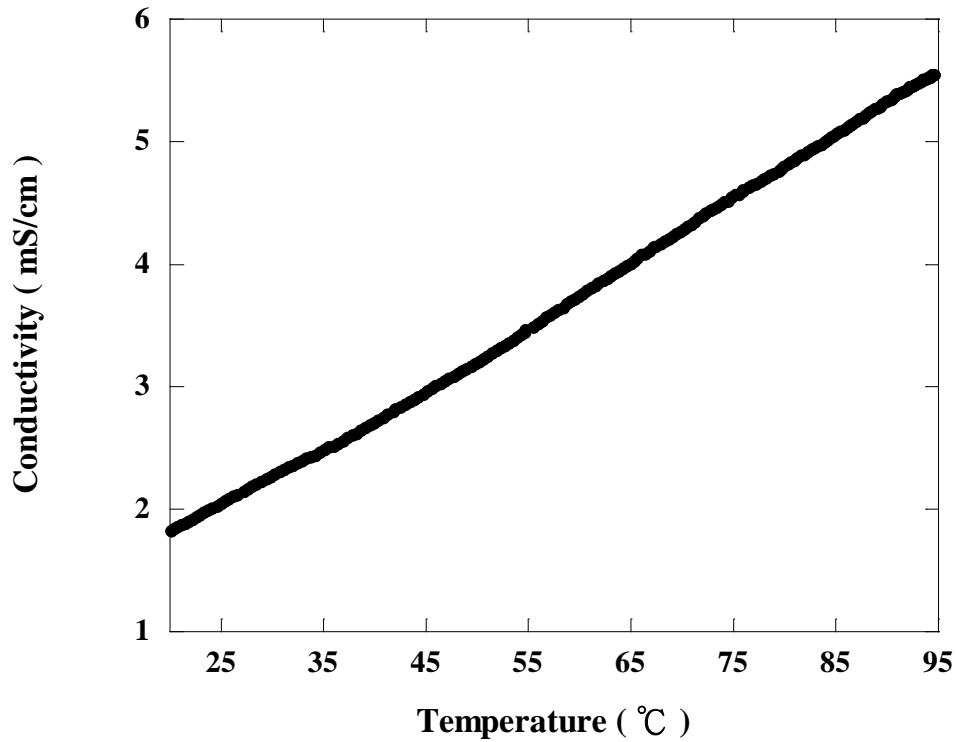
附圖 3-3 SDS 在 1 CMC 添加 0.01 M CaCl₂ 之導電度對溫度變化



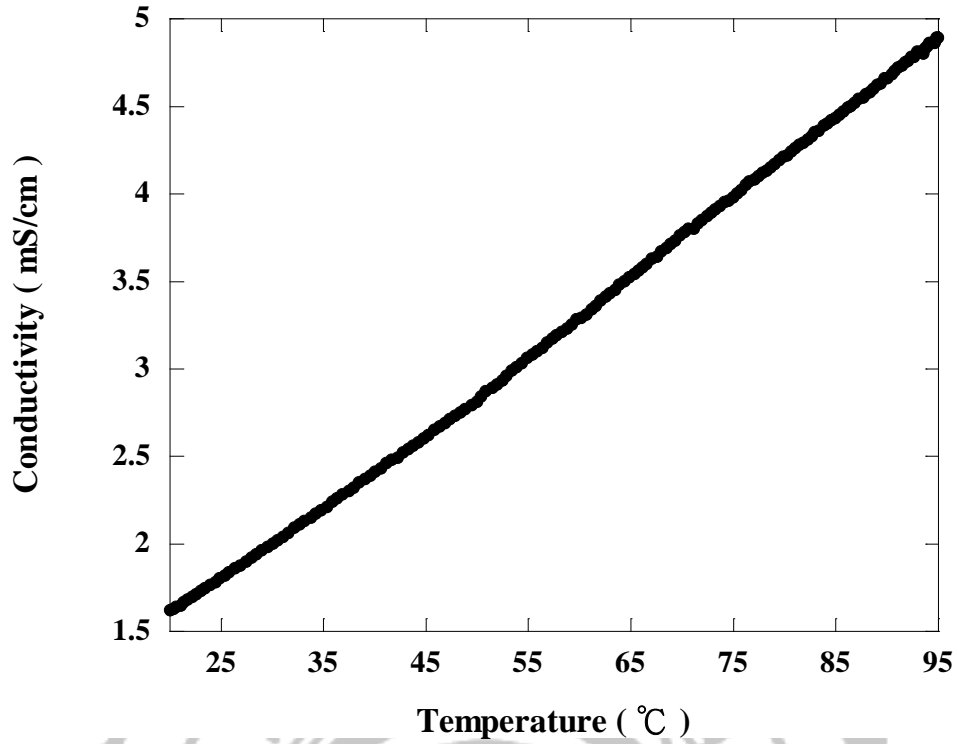
附圖 3-4 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.01 M NaCl 之導電度對溫度變化



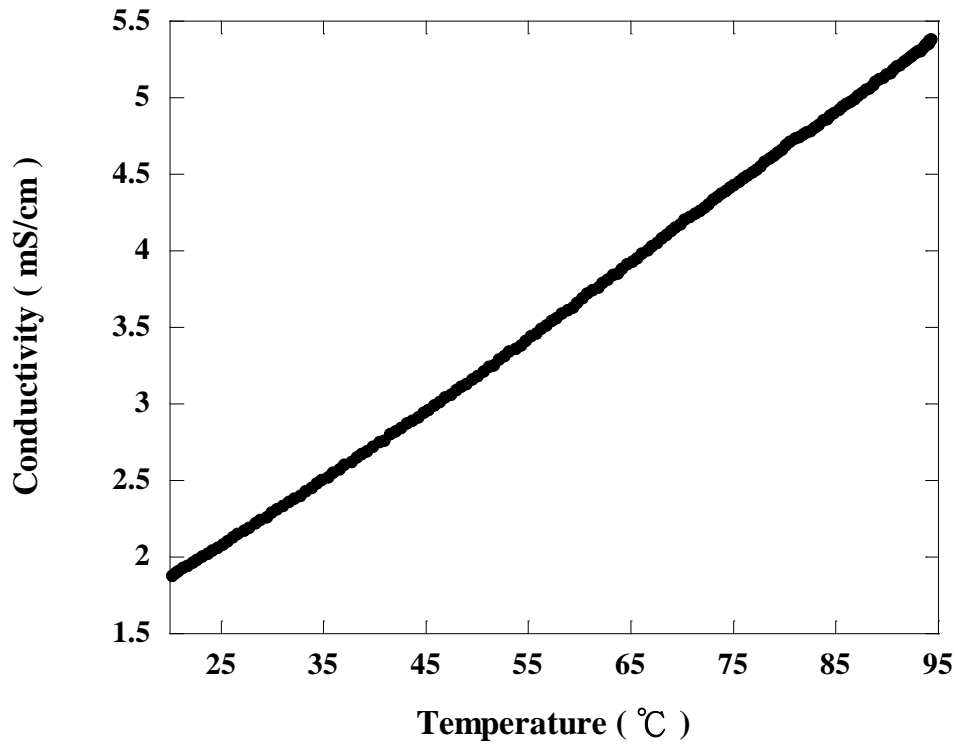
附圖 3-5 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.01 M KCl 之導電度對溫度變化



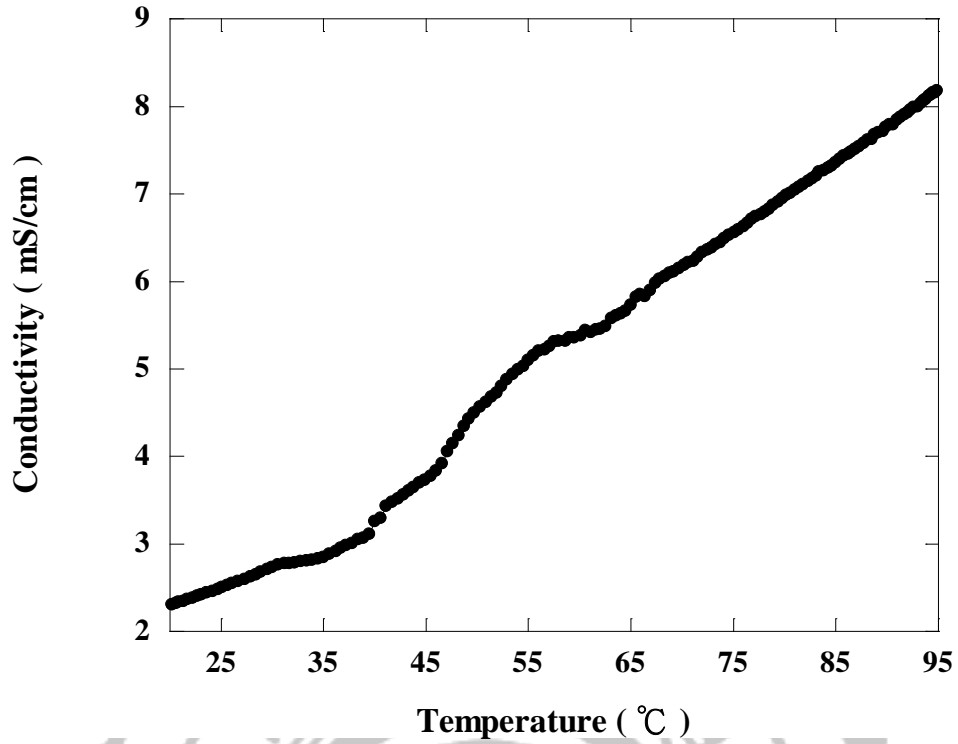
附圖 3-6 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.01 M CaCl₂ 之導電度對溫度變化



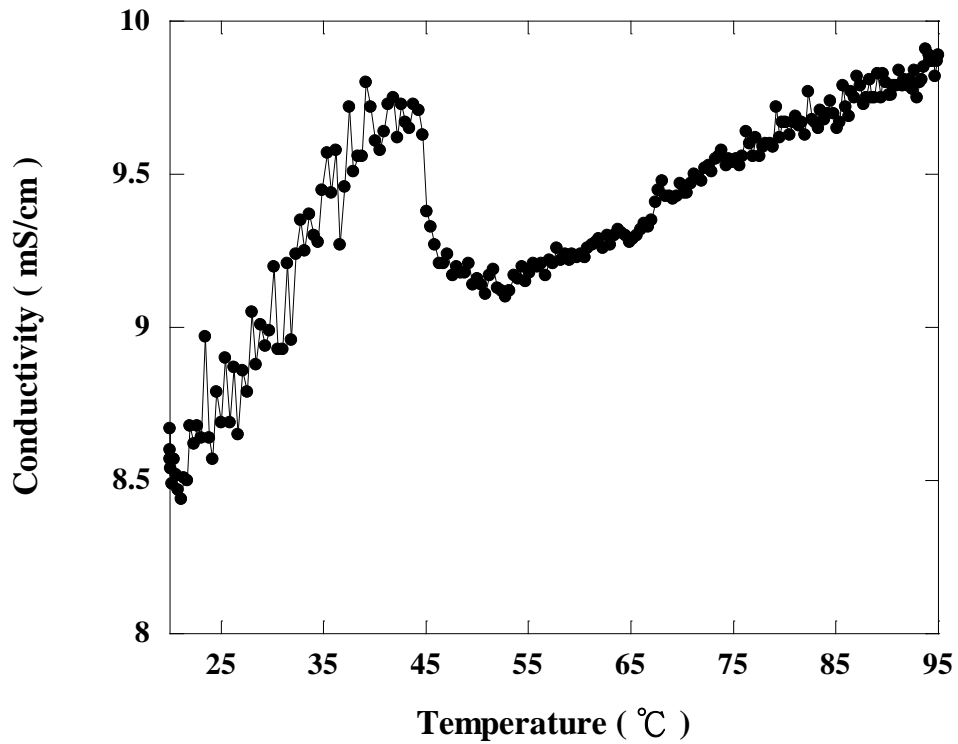
附圖 3-7 Saponin 在 2 CMC 添加 0.01 M NaCl 之導電度對溫度變化



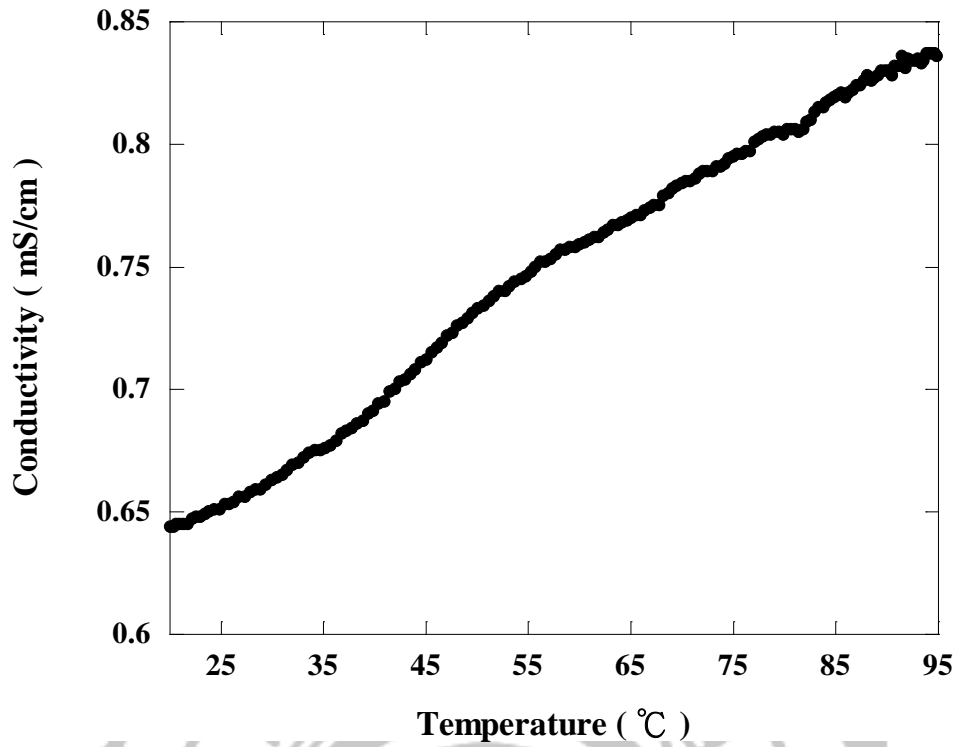
附圖 3-8 Saponin 在 2 CMC 添加 0.01 M KCl 之導電度對溫度變化



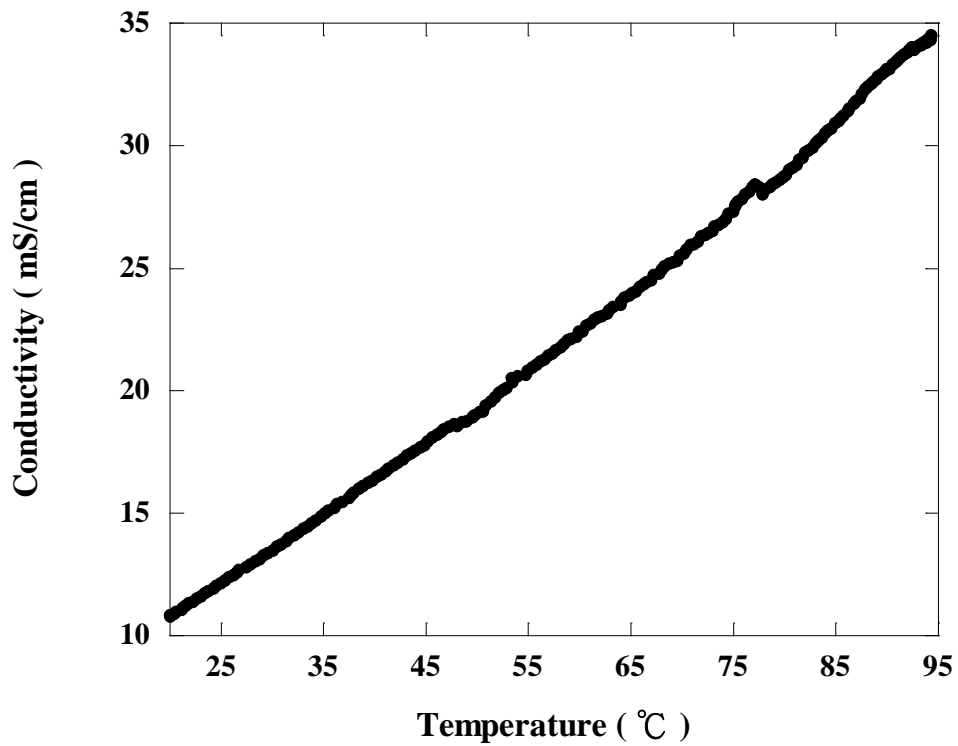
附圖 3-9 Saponin 在 2 CMC 添加 0.01 M CaCl₂ 之導電度對溫度變化



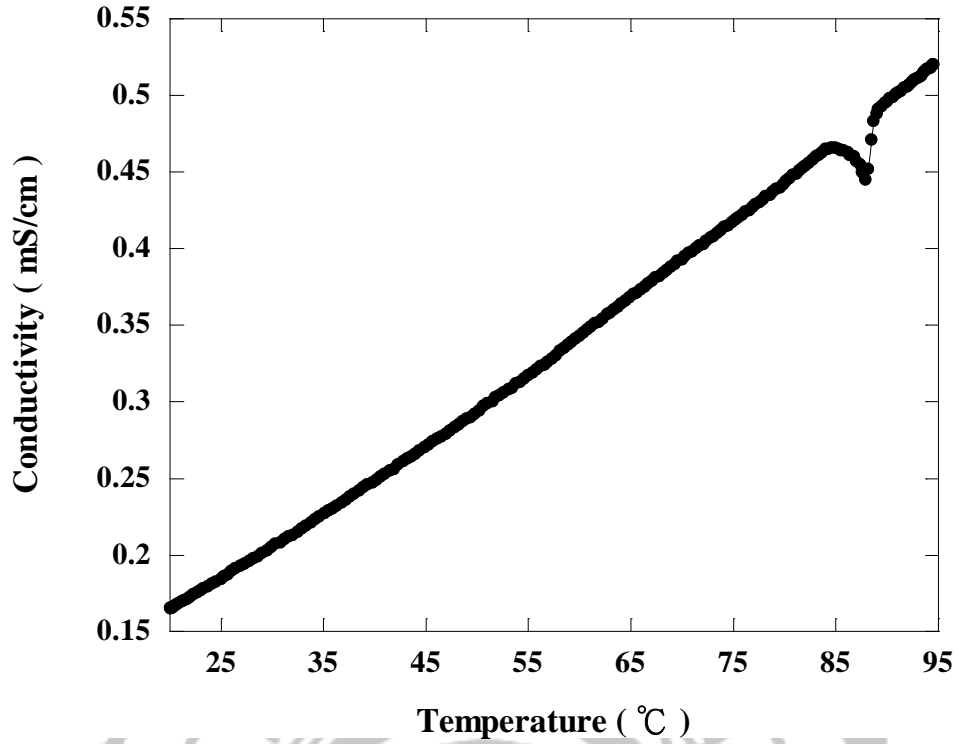
附圖 3-10 SDS 在 1 CMC 添加 0.1 M NaCl 之導電度對溫度變化



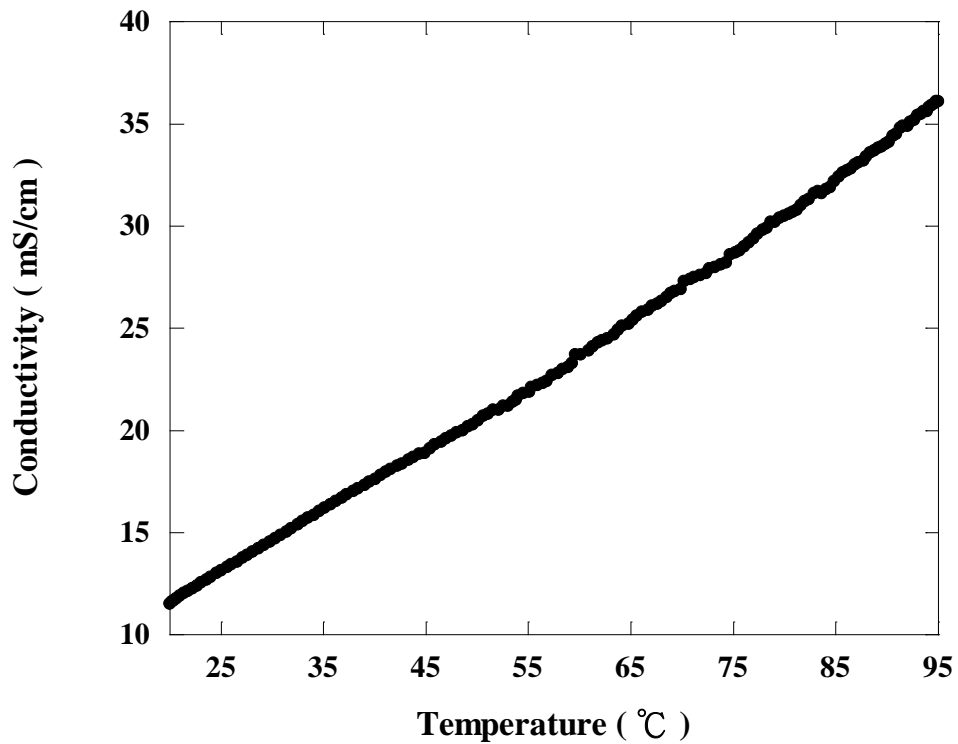
附圖 3-11 SDS 在 1 CMC 添加 0.001 M NaCl 之導電度對溫度變化



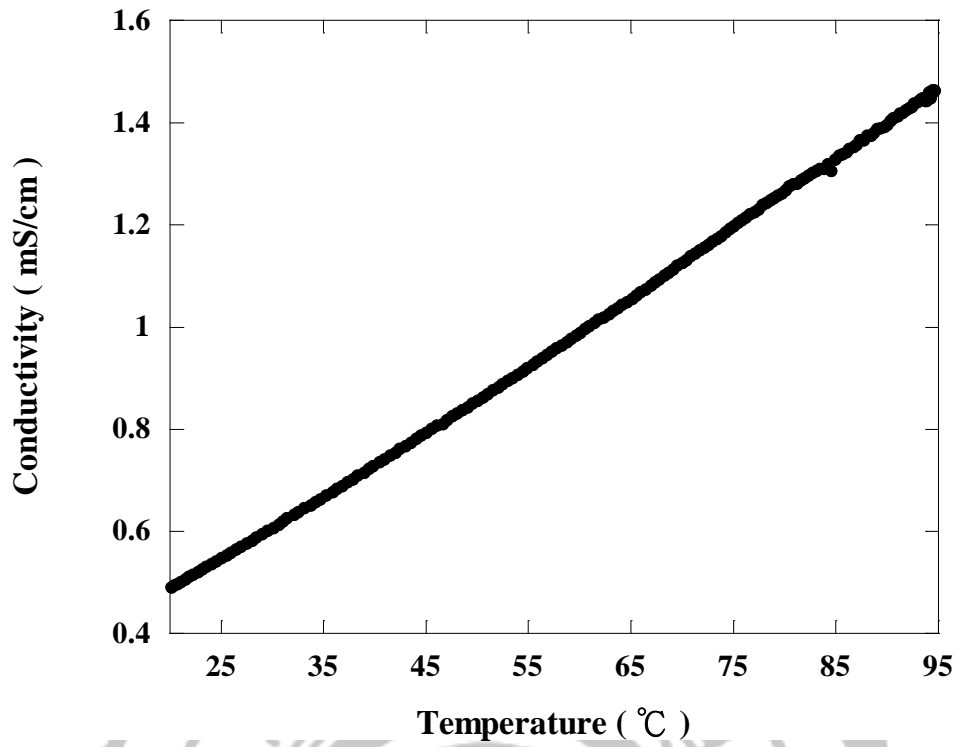
附圖 3-12 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.1 M NaCl 之導電度對溫度變化



附圖 3-13 GSN02 在 0.046875 CMC 添加 0.001 M NaCl 之導電度對溫度變化



附圖 3-14 Saponin 在 2 CMC 添加 0.1 M NaCl 之導電度對溫度變化



附圖 3-15 Saponin 在 2 CMC 添加 0.001 M NaCl 之導電度對溫度變化

