











$$\frac{d(C_1/C_0)}{dp} = \frac{1}{2(\pi D/vL)^{1/2}} = s \quad (33)$$

式(33)整理後，可得 D(延散係數)

$$D = \frac{vL}{4\pi s^2} \quad (34)$$

在本研究中，符號的單位分別為 D：cm<sup>2</sup>/s，v：cm/s，L：cm。

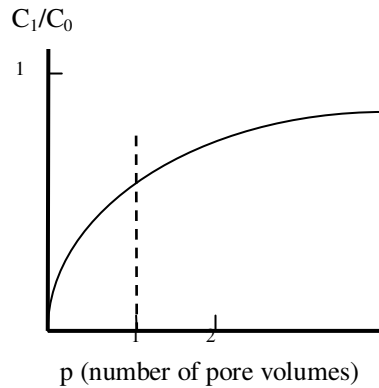


圖 2-1 突破曲線

### 三、研究方法

#### 3.1 實驗步驟

本研究以定水頭實驗的裝置進行混合取代實驗。

A. 先以水淋洗，並求孔隙率( $\alpha$ )

1. 量土柱容器之重量( $W_{t1}$ )、長度 L、直徑 d。

2. 將水加入土柱容器中，稱重( $W_{t2}$ )。

3. 用衛生紙拭乾土柱容器後，取濾紙覆蓋土壤容器的底部，將牡蠣殼(粒徑為 0.42mm、0.59mm、0.84mm)裝入土柱容器內，以重力的方式壓密，可用一根棒子輔助，將牡蠣殼分三~四層，每層各夯約 25 下，使牡蠣殼之間能緊密結合；重覆的加入牡蠣殼，然後壓密，直至牡蠣殼滿出容器口，以刮刀刮去多餘的牡蠣殼，用蓋子將土柱容器蓋住，量測土柱容器加上牡蠣殼的重量( $W_{t3}$ )。

4. 定水頭管裝滿水，並將下方的水管用夾子夾住，且將定水頭管固定在支架上。

5. 將土柱容器固定於支架上，上下移動定水頭管，使裡面管子的底部高於土柱容器的頂部，並量測裡面管子的底部與土柱容器頂部的距離，為水頭差 $\Delta H$ ，本實驗的水頭差固定於 2~4 cm。

6. 定水頭管下方水管和土柱容器連接。

7. 將定水頭管下方水管的夾子鬆開，讓水流到土柱容器，水會逐漸上升，水會從土柱容器頂部的水管流出，此時將土柱容器上方的小孔打開，以排除牡蠣殼粉孔隙中的空氣，讓土柱容器內的水達飽和後，在關閉土柱容器上方的小孔。

8. 量測土柱容器包含牡蠣殼和水的重量( $W_{t4}$ )。

9. 計算孔隙率( $\alpha$ )：

$$\alpha = (W_{t4} - W_{t3}) / (W_{t2} - W_{t1}) \quad (35)$$

B.接著以 20 mg/L( $C_0$ )的磷酸鹽溶液淋洗

1.將定水頭管中的水倒掉，倒入 20 mg/L 的磷酸鹽溶液。

2.同 A 的步驟 4~6。

3.將定水頭管下方水管的夾子鬆開，讓磷酸鹽溶液流至土柱容器，磷酸鹽溶液會從土柱容器頂部的水管流出，拿一量筒裝流出來的磷酸鹽溶液，開始計時，當磷酸鹽溶液在量筒的刻度至 40ml 時，記錄時間，以計算流量  $Q$ ，並將量筒內的磷酸鹽液收集至採樣瓶，採樣重複 50 次。

4.將採樣瓶的溶液，以水中磷檢測方法—分光光度計／維生素丙法(NIEA W427.52B)，分析溶液中磷酸鹽的濃度( $C_1$ )。

### 3.2.2 繪製突破曲線

1.從式(20)，可求得達西速率  $v_d$  (Darcy's velocity)

2.根據  $C_1$  和  $C_0$  的比值，和孔隙體積的個數  $p$ (從式(21)和式(25)求得)，繪製突破曲線，以求  $D$  延散係數(式(34))。

### 3.2.3 計算導水係數(K)

根據 Darcy's Law

$$v_d = K \frac{\Delta H}{L} \quad (36)$$

已知  $v_d$ 、 $\Delta H$ 、 $L$ ，即可求出牡蠣殼導水係數  $K$ (cm/s)。

## 四、結果與討論

將混合取代實驗中，出流濃度( $C_1$ )和初始濃度( $C_0=20$  mg/L)的比值，與  $p$  (孔隙體積個數)繪成突破曲線圖，如圖 4-1。圖中三個方程式，在  $x$  項的係數即為  $p$  (孔隙體積個數)為 1 時，突破曲線之斜率  $s$ 。

根據式(34)和式(36)，可推得延散係數(Dispersion coefficient)和導水係數( $K$ )，其結果為表 4.1。

表 4.1 牡蠣殼在不同研磨粒徑之混合取代實驗結果

牡蠣殼粉粒徑	0.42 mm	0.59 mm	0.84 mm
L (土柱容器長度, cm)	10		
$v$ (平均孔隙流速, cm/s)	$1.05 \times 10^{-3}$	$7.46 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-2}$
在 $p=1$ ，突破曲線斜率 $s$	0.007	0.081	0.217
$v_d$ (達西速率, cm/s)	$5.10 \times 10^{-4}$	$3.72 \times 10^{-3}$	$6.82 \times 10^{-3}$
$\Delta H$ (水頭高, cm)	3.7	2.3	4
$\alpha$ (孔隙率, %)	48.5	49.9	55.0
$K$ (導水係數, cm/s)	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$
$D$ (延散係數, $\text{cm}^2/\text{s}$ )	17.05	0.90	0.21

從表 4.1 可得到隨著粒徑減小，延散係數有增加的趨勢。

根據研究，平均孔隙流速和粒徑大小(*particle size*)的乘積與延散係數成正比 (Passioura and Rose, 1971)。從表 4.1 的數據，其結果與 Passioura and Rose 的推論不同，推測可能是延散係數的計算，與突破曲線的斜率有關，而圖 4-1，三種粒徑的突破曲線的斜率隨著粒徑減小有明顯降低的現象，使得延散係數反而增大。

隨著粒徑減小，而突破曲線的斜率也降低的原因，可能是磷酸鹽在牡蠣殼移動時，因為主要是受到吸附作用影響，使得  $C_1/C_0$  的值，增加的非常緩慢，甚至維持一定值，而使得突破曲線的斜率因此降低，影響延散係數的計算。

根據研究，如表 4.2，*Astatula* 細砂，在 13.7 cm 的土柱中，土壤的粒徑為小於 2mm，磷酸鹽溶液流經土壤的平均孔隙流速為  $3.42 \times 10^{-3}$  cm/s，延散係數為  $4.28 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s (Mansell *et al.*, 1985)。

砂壤土在粒徑小於 2 mm，磷酸鹽溶液流經砂壤土的平均孔隙流速為  $1.77 \times 10^{-5}$  cm/s，延散係數為  $6.71 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s；slag 在粒徑小於 0.06 mm，磷酸鹽溶液流經 slag 的平均孔隙流速為  $3.53 \times 10^{-3}$  cm/s，延散係數為  $1.58 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s (Lee *et al.*, 1997)。

Aiken soil，主要含量為高嶺土(*kaolinitic*)，磷酸鹽溶液流經粒徑小於 2 mm 的 Aiken soil，其平均孔隙流速為  $6.11 \times 10^{-4}$  cm/s，延散係數為  $8.33 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s (De Camargo *et al.*, 1979)。

Slag 的 dust 和 cake 在粒徑介於 18  $\mu$ m~2 mm，其平均孔隙流速為  $3.53 \times 10^{-3}$  cm/s，延散係數為  $2.71 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s (Lee *et al.*, 1997)。

將上述材料與牡蠣殼的延散係數比較，發現牡蠣殼的延散係數明顯較大，其原因可能為，與材料的孔隙率有關，而牡蠣殼和土壤比較，一般情況下，土壤的孔隙率是小於牡蠣殼。至於材料粒徑的均質與否，對於平均孔隙流速和延散係數影響很小。另外，吸附作用會影響突破曲線的斜率，因此，材料對於磷酸鹽的吸附性質和粒徑大小應分別討論，才能相互比較。

Korte 進行了 11 種溶質在土柱移動的混合取代實驗，並繪製突破曲線，歸納出三種結果：a. 完全突破(*complete breakthrough*)：柱底流出溶液的濃度，與初始的入流濃度相等。b. 穩定狀態(*steady state*)：柱底流出溶液的濃度較初始的入流濃度低，且濃度變化很慢。c. 溶質被多孔隙介質長期且連續吸附，柱底流出溶液的濃度相當低，且流出濃度和初始濃度的比值低於 0.1 (Korte *et al.*, 1976)。

從圖 4-1 中，粒徑 0.84 mm 和 0.59 mm 根據 Korte 的研究，是屬於穩定狀態的突破曲線；粒徑 0.42 mm，由於  $C_1$  和  $C_0$  的比值小於 0.1 是屬於溶質被多孔隙介質長期且連續吸附的吸附曲線，也說明了在粒徑為 0.42 mm，牡蠣殼對磷酸鹽的吸附成效最好。

將初始濃度( $C_0=20$  mg/L)減去出流濃度( $C_1$ )，並除以初始濃度，可得濃度移除率(%)。將濃度移除率和累積時間製圖，可得圖 4-2、圖 4-3、圖 4-4，分別為三種粒徑的濃度移除率和累積時間關係圖。由圖可知，在粒徑 0.42 mm，濃度移除率的變化為 99 %至 94 %；0.59 mm，濃度移除率的變化為 97 %至 47 %；在 0.84 mm，濃度移除率的變化為 94 %至 30 %，濃度移除率隨著累積時間增加而下降，其原因為牡蠣殼的吸附效果隨著累積時間增加而降低。在粒徑 0.42 mm 時，由於其濃度移除率降低幅度較小，因此吸附效果最佳。

根據研究，在礫間接觸的人工濕地中，水頭控制曝氣牡蠣殼的槽體對磷酸鹽的濃度移除率為 6.2 % (郭正翔, 2009)。由於槽體中使用的為整片牡蠣殼，未經



過研磨，因此其濃度移除率低於經過研磨的牡蠣殼。

將導水係數(K)與累積時間製圖，可得圖 4-5、圖 4-6、圖 4-7，分別為三種粒徑的導水係數(K)和累積時間關係圖。由圖可知，在 0.42 mm，導水係數的變化，比起 0.59 mm 和 0.84 mm 較為穩定。其原因為 0.59 mm 和 0.84 mm 的牡蠣殼，在土柱容器中，其孔隙率較高，可能含有較多氣泡，所以導致導水係數較不穩定。在 0.42 mm，由於導水係數穩定，因此磷酸鹽溶液的流動接近於均勻流(laminar flow)，流速慢，接觸時間長，所以吸附效果佳。

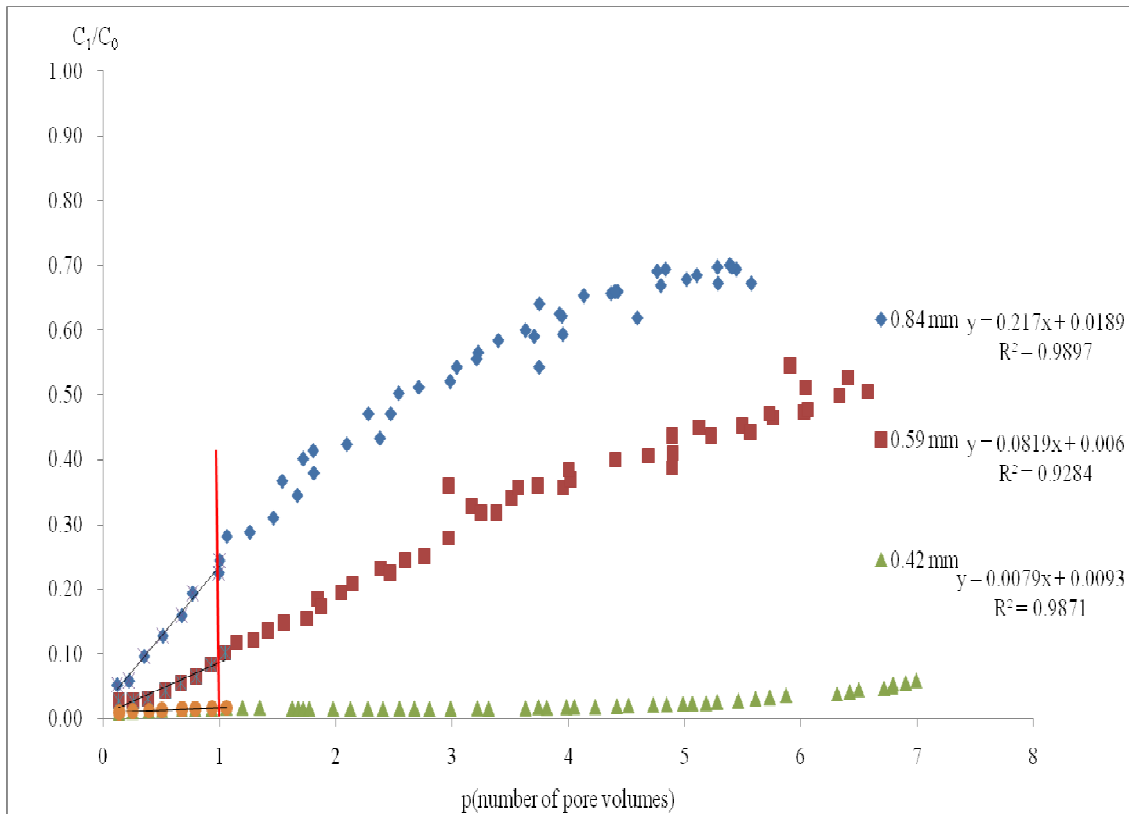


圖 4-1 三種粒徑牡蠣殼的突破曲線圖

表 4.2 牡蠣殼與其他材料平均孔隙流速和延散係數的比較

材料	粒徑 (mm)	平均孔隙流速 (cm/s)	延散係數 (cm²/s)	來源
Astatula 細砂	<2mm	$3.42 \times 10^{-3}$	$4.28 \times 10^{-3}$	(Mansell <i>et al.</i> , 1985)
砂壤土	<2mm	$1.77 \times 10^{-5}$	$6.71 \times 10^{-6}$	(Lee <i>et al.</i> , 1997)
slag	<0.06 mm	$3.53 \times 10^{-3}$	$1.58 \times 10^{-4}$	
Aiken soil	<2mm	$6.11 \times 10^{-4}$	$8.33 \times 10^{-4}$	(De Camargo <i>et al.</i> , 1979)
slag 的 dust 和 cake	18µm~2 mm	$3.53 \times 10^{-3}$	$2.71 \times 10^{-4}$	(Lee <i>et al.</i> , 1997)

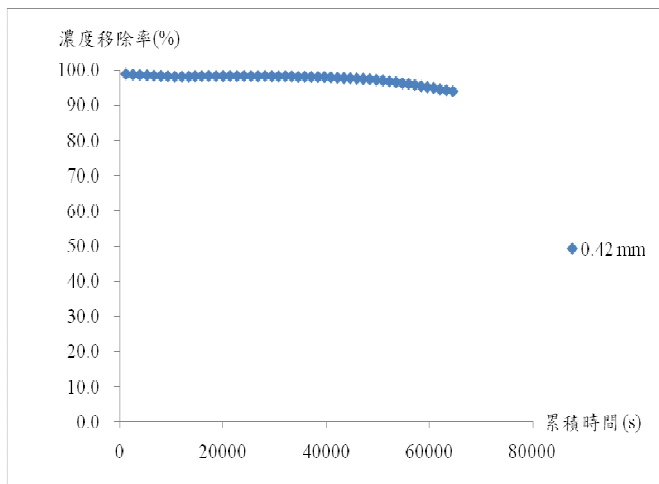


圖 4-2 0.42 mm 濃度移除率和累積時間關係圖

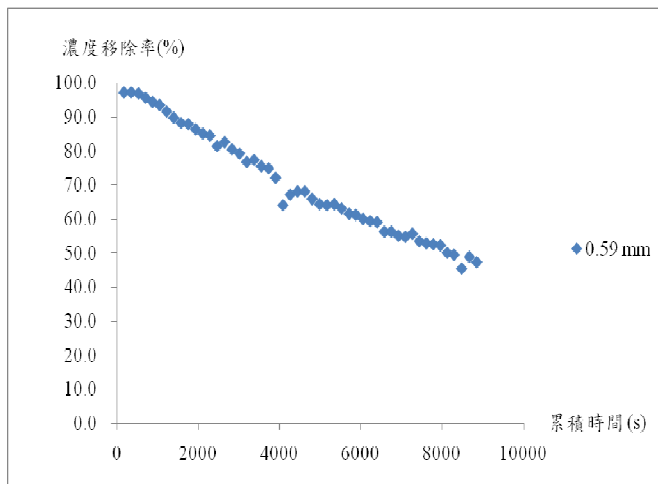


圖 4-3 0.59 mm 濃度移除率和累積時間關係圖

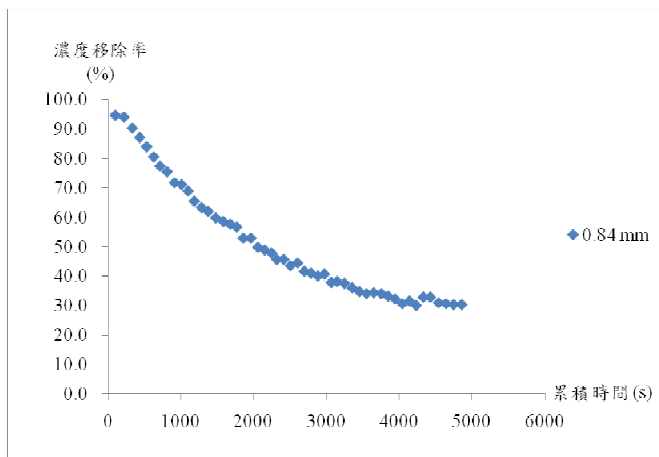


圖 4-4 0.84 mm 濃度移除率和累積時間關係圖

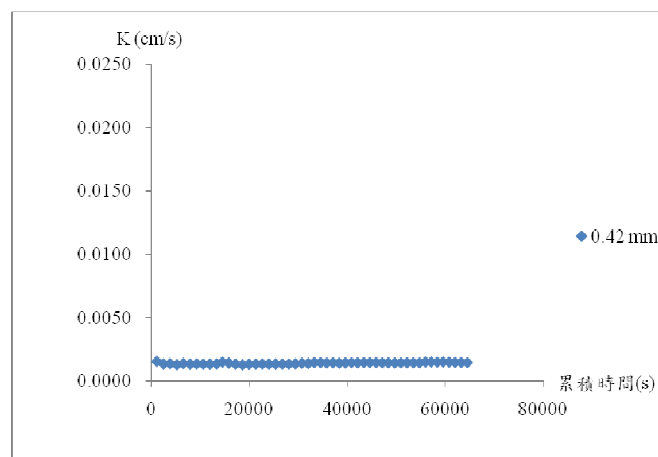


圖 4-5 0.42 mm 導水係數(K)和累積時間關係圖

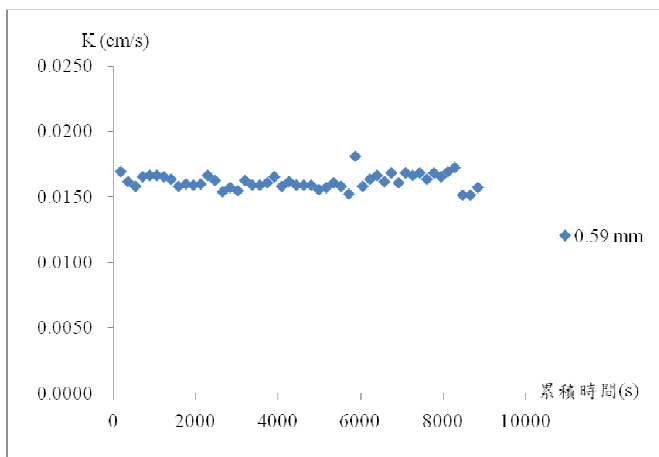


圖 4-6 0.59 mm 導水係數(K)和累積時間關係圖

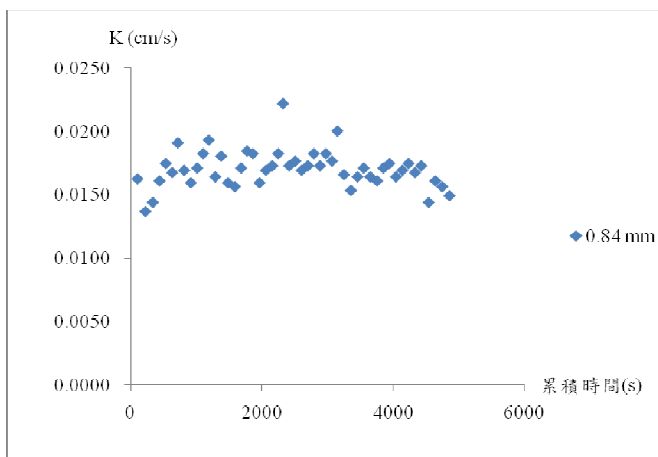


圖 4-7 0.84 mm 導水係數(K)和累積時間關係圖

## 五、結論與建議

1. 牡蠣殼對磷酸鹽的吸附，在粒徑為 0.42 mm，牡蠣殼對磷酸鹽的吸附成效最好，吸附能力隨著粒徑減小而增加。

2. 根據混合取代理論 (Miscible Displacement)，求得磷酸鹽在牡蠣殼的延散係數為 0.42mm：17.05 cm<sup>2</sup>/s；0.59mm：0.90 cm<sup>2</sup>/s；0.84mm：0.21 cm<sup>2</sup>/s，隨著粒徑減小有增大的趨勢。

3. 將混合取代(Miscible Displacement)的實驗時間延長，直至出流濃度和初始濃度的比值為 1 時，並分析所需時間和濃度的變化，以探討牡蠣殼對磷酸鹽的吸附極限。

4. 由於式(34)為簡化後延散係數的計算式，因此使得斜率的影響對於延散係數甚大，因此建議可從式(29)計算延散係數，並進行比較。

## 六、謝誌

感謝國科會在「應用牡蠣殼作為人工濕地水質淨化材質」計畫上的支持。感謝指導教授張文亮的的教導與提供研究的方向。感謝研究室的學長姊：瑞君、雅婷、淨卉學姊和栢岡、正翔學長，在研究過程中提供意見。也感謝尹婉、庭駿、奕良、琬婷學妹、恩澍、大肯、志成、興睿在實驗上的幫忙。

## 七、參考文獻

1. 丁健原，1987，重金屬鉻之土壤污染及其溶質吸附移動模擬研究，國立台灣大學農業工程學研究所碩士論文。
2. 郭正翔，2009，牡蠣殼礫間處理初期操作對都市污水之淨化，國立台灣大學生物環境系統工程學研究所碩士論文。
3. 黃培安，吳純衡，2006，牡蠣殼萃取物在抗氧化及抑制酪胺酸酶活性之研究，水產試驗所，pp. 1-3。
4. 楊松岳，1999，以熱力學觀點及有限混合分佈理論論重金屬鎘在土壤中之傳輸及污染分級，國立台灣大學農業工程學研究所碩士論文。
5. 潘文欽，2003，東石養蚵業的生產與勞動之研究，南華大學公共行政與政策所碩士論文。
6. Biggar, J. W. and Nielsen, D. R., 1962a. "Miscible Displacement: II. Behavior of Tracers.", Soil Science Society of America Proceedings, Vol. 26. pp. 125-128.
7. Biggar, J. W. and Nielsen, D. R., 1963b. "Miscible Displacement: V. Exchange Processes.", Soil Science Society of America Proceedings, Vol. 27. pp. 623-627.
8. Biggar, J. W. and Nielsen, D. R., 1964. "Chloride-36 Diffusion during Stable and Unstable Flow through Glass Beads.", Soil Science Society of America Proceedings, Vol. 28. pp. 591-595.
9. De Camargo, O. A., Biggar, J. W., Nielsen D. R., 1979. "Transport of Inorganic Phosphorus in an Alfisol.", Soil Science Society of America Proceedings, Vol.43. pp. 884-890.
10. Jung, Y. J., Koh, H. W., Shin, W. T., and, Sung, N. C., 2006. "A novel approach to an advanced tertiary wastewater treatment : Combination of a membrane bioreactor and an oyster - zeolite column.", Desalination, Vol. 190. pp. 243-255.

11. Kirkham D. and W. L. Powers, 1972, "Advanced Soil Physics", John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 379-427.
12. Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W. H., Niebla, E. E., Alesii, B. A., 1976. "Trace Element Movement in Soils: Influence of Soil Physical and Chemical Properties.", *Soil Science*, Vol. 122. pp. 350-359.
13. Kwon, H. B., Lee, C. W., Jun, B. S., Yun, J. D., Weon, S. Y., Koopman, B., 2004. "Recycling waste oyster shells for eutrophication control.", *Resources, Conservation & Recycling*, Vol.41. pp. 75–82.
14. Lee, S. H., Vigneswaran, S., Chung Y., 1997. "A Detailed Investigation of Phosphorus Removal in Soil and Slag Media.", *Environmental Technology*, Vol.18. pp. 699-710.
15. Lee, S. H., Vigneswaran, S., Moon, H., 1997. "Adsorption of phosphorus in saturated slag media columns.", *Separation and Purification Technology*, Vol.12. pp. 109-118.
16. Mansell, R. S., McKenna, P. J., Flaig, E., Hall, M., 1985. "Phosphate Movement in Columns of Sandy Soil From A Wastewater-Irrigated Site.", *Soil Science*, Vol. 140. pp. 59-68.
17. Namasivayam, C., Sakoda A., Suzuki M., 2005. "Removal of phosphate by adsorption onto oyster shell powder - kinetic studies.", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol.80. pp. 356–358.
18. Nielsen, D. R., and Biggar, J. W., 1961. "Miscible Displacement in Soils: I. Experimental Information.", *Soil Science Society of America Proceedings*, Vol. 25. pp. 1-5.
19. Nielsen, D. R., and Biggar, J. W., 1962b. "Miscible Displacement : III. Theoretical Considerations.", *Soil Science Society of America Proceedings*, Vol. 26. pp. 216-221.
20. Nielsen, D. R., and Biggar, J. W., 1963a. "Miscible Displacement: IV. Mixing in Glass Beads.", *Soil Science Society of America Proceedings*, Vol. 27. pp. 10-13.
21. Park, W. H., 2009. "Integrated constructed wetland systems employing alum sludge and oyster shells as filter media for P removal.", *Ecological Engineering*, Vol. 35. pp. 1275-1282.
22. Passioura, J. B. and Rose, D. A., 1971. "Hydrodynamic Dispersion in Aggregated Media: 2. Effects of Velocity and Aggregate Size.", *Soil Science*, Vol. 3. pp. 345-351.
23. Yang, E. I., Yi, S.T., Leem Y. M., 2005. "Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties.", *Cement & Concrete Research*, Vol. 35. pp. 2175-2182.
24. Yoon H., Park S., Lee K., Park J., 2004. "Oyster shell as substitute for aggregate in mortar.", *Waste Management & Research*, Vol. 22. pp. 158-170.