

水溶液中磷酸鹽於牡蠣殼介質孔隙間 傳輸之研究

The Study of Phosphate Solution Transport through Porous Medium by Using Oyster Shell

國立台灣大學生物環境系統工程學系

碩士班研究生

林巧雯

Chiao-Wen Lin

教授

張文亮

Wen-Lian Chang

摘要

牡蠣為台灣西南沿海常見的養殖生物，其副產物牡蠣殼卻造成相當嚴重的廢棄物問題。若可利用牡蠣殼成為現地處理中，吸附污水中磷酸鹽的介質，不但可減少牡蠣殼過多的數量問題，也可降低水中磷酸鹽的濃度，改善水質優養化。

本研究主要探討不同粒徑間，三種粒徑的牡蠣殼(0.42~0.84mm)，以混合取代(Miscible Displacement)的實驗，研究磷酸鹽在三種粒徑的牡蠣殼孔隙中動力傳輸的情形，並計算磷酸鹽在三種粒徑的牡蠣殼的延散係數(Dispersion Coefficient)。

根據混合取代理論，求得磷在牡蠣殼的延散係數為 0.42mm：17.05 cm²/s；0.59mm：0.90 cm²/s；0.84mm：0.21 cm²/s，隨著粒徑減小有增大的趨勢。

希望藉由以上研究，建立磷酸鹽在牡蠣殼傳輸的相關參數，供日後牡蠣殼移除污水中磷酸鹽之應用。

關鍵詞：牡蠣殼，混合取代理論，延散係數

Abstract

Oyster is a common marine-cultural product at the southwest coast of Taiwan; but the by-product, oyster shell, often caused serious waste problem. If oyster shell could be used at on-site treatment as a medium material to adsorb phosphorus in wastewater, it might not only reduce the waste of oyster shell, but also reduce both the concentration of phosphate and eutrophication problem.

This study is aim to use three different particle sizes of oyster shell between 0.42~0.84 mm and apply miscible displacement experiments to study the movement of phosphate through three different particle sizes of oyster shell and calculate each dispersion coefficients.

According to miscible displacement, the dispersion coefficient of phosphorus in the oyster shell were 0.42mm: 17.05 cm²/s, 0.59mm: 0.90 cm²/s, 0.84mm: 0.21 cm²/s. Dispersion Coefficient increased with the decreasing of particle sizes.

Through the study, this research might establish phosphate movement capacity and related parameters of oyster shell.

Keywords : oyster shell , miscible displacement , dispersion coefficient

一、前言

近年來，現地處理成為污水處理主要方式之一，其成本花費比污水處理場低，利用自然處理便能有淨化水質的功效，且可在污水排放處就地淨化污水，因此現地處理成為近年來相當盛行的污水處理方法。

牡蠣為台灣西南沿海常見的養殖生物，其副產物牡蠣殼，由於數量相當多，成為當地相當嚴重的廢棄物問題。若可利用牡蠣殼成為現地處理，礫間接觸之介質，吸附污水中的磷酸鹽，不但可降低場址建造的成本和減少當地牡蠣殼過多的問題，改善環境衛生，也可降低水中磷酸鹽的濃度，進而改善優養化。

1.1 文獻回顧

牡蠣殼成分主要含有 37.4% 的鈣，和其他微量金屬：鈉(0.594%)、鎂(0.269%)、鉀(0.012%)、鐵(0.034%)等組成(Kwon *et al.*, 2004)。牡蠣殼的密度約為 2.41 g/cm³ (Yoon *et al.*, 2004)，密度大於水，且具有耐熱、耐壓的性質，使得牡蠣殼有再利用的特性。

磨碎的牡蠣殼可應用在取代混凝土中的細骨材(aggregate)，且混凝土的壓縮強度(compressive strength)不會減小(Yang *et al.*, 2005)。

牡蠣殼的表面呈多孔性，且含有鈣，可與磷酸鹽螯合成錯離子，因此可用於吸附磷酸鹽的吸附劑。牡蠣殼含有大量的碳酸鈣，不但可以吸附磷酸鹽，也能使污水呈鹼性，有利於污水的前處理；另外牡蠣殼對磷酸鹽的吸附在 pH 範圍為 5.0~10.5 時，是沒有影響的(Namasivayam *et al.*, 2005)。

在牡蠣殼的粒徑為 4.76 mm 時，以 Freundlich Isotherm 去推估其吸附常數 K 為 0.74；沸石(zeolite)在 22 mm，其 K=0.08，K 代表的是吸附劑與磷酸鹽吸附能力的常數，若 K 值越高，其吸附能力也越強，因此牡蠣殼的吸附能力較沸石高(Jung *et al.*, 2006)。

牡蠣殼應用於礫間處理人工濕地的基質，人工濕地在經過了 240 天的操作，對於污水中的 BOD₅、氮、磷、總懸浮固體(TSS)的移除率分別為 89.5%、68.8%、99.4%、89.9% (Park, 2009)。

在台灣，台北縣二重疏洪道，有一牡蠣殼應用於礫間接觸材料之場址，其牡蠣殼槽體，對於 BOD₅、懸浮固體、氨態氮、硝酸態氮、氨態氮+硝酸態氮、總磷、正磷之去除量分別可達到 13.80、51.75、7.20、0.96、4.53、0.53、0.33 g/day·m²(郭正翔, 2009)。因此，牡蠣殼能成為礫間接觸的基質，並淨化水質。

1.2 研究目的

牡蠣養殖為台灣西南部沿海重要的漁產業，台灣大部分的牡蠣為太平洋牡蠣(*Crassostrea gigas*)，在分類上為鰓蛤目(Pterioidea)，牡蠣科(Ostreidae)。

台灣養蚶業中，嘉義縣東石鄉牡蠣的產量佔了約全台的七成(潘文欽, 2003)。根據調查，台灣的牡蠣平均年生產量約為 20,000 公噸，所產生的牡蠣殼數量也相當多，如果以 12% 的剝殼率計算，則每年的空殼重量高達 160,000 公噸以上(黃培安等, 2006)。

因此，若能利用東石鄉廢棄的牡蠣殼作為淨化污水過程中，吸附磷酸鹽的介質，其成本不僅低廉，亦可解決當地廢棄物和環境衛生的問題。

本研究主要探討磷酸鹽溶液在牡蠣殼孔隙中的傳輸移動情形，以混合取代

(Miscible Displacement)的實驗，研究磷酸鹽在三種粒徑(0.42~0.84 mm)的牡蠣殼粉孔隙中動力傳輸的情形，並計算磷酸鹽在三種粒徑的牡蠣殼粉的延散係數(Dispersion Coefficient)。

希望藉由以上研究，建立磷酸鹽在牡蠣殼傳輸的相關參數，供日後牡蠣殼移除污水中磷酸鹽之應用。

二、理論

混合取代理論是用來說明一種溶液在一個多孔隙介質中，取代另一種溶液的過程。常見的例子為在土壤受到雨水(含有鹽分或者其他溶質)的淋洗，取代土壤中的水分的過程。

Nielsen 和 Biggar 在 1961~1963 年，針對混合取代作了一系列有關飽和、未飽和、不同溶質傳輸的實驗，並研究突破曲線(Breakthrough Curve)的不同(Nielsen and Biggar, 1961; Biggar and Nielsen, 1962a; Nielsen and Biggar, 1962b; Nielsen and Biggar, 1963a; Biggar and Nielsen, 1963b)。

以不同的溶質作混合取代實驗的例子相當多，包含 Cl-36 (Biggar and Nielsen, 1964)、鉻(丁健原, 1987)、鎘(楊松岳, 1999)等研究，並從突破曲線推得延散係數(Dispersion Coefficient)。

為了分析在流經多孔隙介質後，溶液中溶質濃度的變化，因此繪製了突破曲線(Breakthrough curve)。突破曲線的縱座標為 C_1/C_0 ，橫坐標為流出多孔隙介質孔隙體積的個數(p , number of pore volumes)， C_1 為流出多孔隙介質的液體中溶質濃度(mg/L)， C_0 為初始濃度(mg/L)，從突破曲線可以推得延散係數(Dispersion Coefficient) (Kirkham and Powers, 1972)。

其推導如下，式(1)為固定的座標系統，假設

$$x' = x + vt \quad (1)$$

x' 為固定座標的方向軸， x 為距離變數(在此 x 不僅可代表水平流方向，假設溶液有相同的密度和黏性，且多孔隙的介質為均質，也可表示為垂直流方向)， v 為平均孔隙流速， t 為時間變數。

一維的延散方程式為

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \right) \quad (2)$$

式(2)中， C_1 為流出多孔隙介質的液體中溶質濃度， D 為延散係數。

式(2)的一般解為

$$C_1(x, t) = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} f(u) e^{-(x-u)^2/(4Dt)} du \quad (3)$$

$C_1(x, t)$ 代表 C_1 是 x 和 t 的函數， $f(u)$ 為 u 的函數， u 為虛擬變數。假設其邊界條件為

$$f(u) = C_1(x, t) = C_0, \text{ 當 } x < 0, -\infty < x < 0, t = 0 \quad (4)$$

$$f(u) = C_1(x, t) = 0, \text{ 當 } x > 0, t = 0 \quad (5)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_1(x, t) = 0, \text{ 當 } 0 < x < \infty \text{ 和 } 0 < t < \infty \quad (6)$$

根據式(4)(5)(6)，則式(3)，

$$C_1(x, t) = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^0 C_0 e^{-(x-u)^2/(4Dt)} du \quad (7)$$

將指數 e 的次方項開根號，可得新變數

$$(x-u)/[2(Dt)^{1/2}] \quad (8)$$

為了將式(8)帶入式(7)，將式(7)的積分項上標 $u=0$ 和下標 $u=-\infty$ 分別替代為 $u=x/[2(Dt)^{1/2}]$ 和 $u=\infty$ ，而 du 替代為 $d\{(x-u)/[2(Dt)^{1/2}]\}$

則可得

$$d\left[\frac{x-u}{2(Dt)^{1/2}}\right] = -\frac{du}{2(Dt)^{1/2}} \quad (9)$$

將式(8)和式(9)代入式(7)，整理後可推得

$$C_1(x,t) = -\frac{2(Dt)^{1/2}}{2(\pi Dt)^{1/2}} \int_{\infty}^{x/[2(Dt)^{1/2}]} C_0 e^{-\frac{(x-u)^2}{4Dt}} d\left[\frac{x-u}{2(Dt)^{1/2}}\right] \quad (10)$$

假設

$$\beta = (x-u)/[2(Dt)^{1/2}] \quad (11)$$

β 為取代虛擬變數的方程式。

將式(11)代入式(10)，可得式(12)

$$C_1(x,t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_{x/[2(Dt)^{1/2}] }^{\infty} C_0 e^{-\beta^2} d\beta \quad (12)$$

根據積分法則，式(13)：

$$\int_a^b = \int_0^b - \int_0^a \quad (13)$$

可推得

$$C_1(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \left[\frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{x/[2(Dt)^{1/2}]} e^{-\beta^2} d\beta \right] \quad (14)$$

式(14)有部分 error function 的形式：

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-\beta^2} d\beta \quad (15)$$

$\text{erf}(z)$ 為變數 z 的 error function。

error function 具有以下特性：

$$\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z), \quad \text{erf}(\infty) = 1, \quad \text{erf}(0) = 0 \quad (16)$$

將式(15)代入式(14)，可推得

$$C_1(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \left\{ \text{erf}(\infty) - \text{erf}\left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right] \right\} \quad (17)$$

將式(16)代入式(17)，

$$C_1(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \left\{ 1 - \text{erf}\left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right] \right\} \quad (18)$$

將式(1)代入式(18)，整理後可得式(19)，

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \text{erf}\left[\frac{x'-vt}{2(Dt)^{1/2}}\right] \right\} \quad (19)$$

C_1 為 $C_1(x,t)$ 的縮寫。

式(19)為突破曲線中 C_1/C_0 的方程式。

接著是突破曲線中的孔隙介質孔隙體積的個數(p, number of pore volumes)。

假設溶液流出的流量為 Q, 裝有多孔隙介質的柱體容器, 截面積為 A', 從達西定律(Darcy's Law)中達西速率 v_d (Darcy's velocity)

$$v_d = Q/A' \quad (20)$$

$$\text{則 } v(\text{平均孔隙流速}) = v_d/\alpha \quad (21)$$

式(21)的 α 為孔隙率(%)。

假設 V 為裝有多孔隙介質的柱體容器的體積, 孔隙體積為 V_0 , 則 V 與 V_0 的關係為

$$V_0 = \alpha V \quad (22)$$

則孔隙介質孔隙體積的個數(p, number of pore volumes)為

$$p = Qt / V_0 \quad (23)$$

將式(22)代入式(23), 並將右項分子分母同除 A',

$$p = \left(\frac{Qt}{A'}\right) / \left(\frac{\alpha V}{A'}\right) \quad (24)$$

由於 $V/A' = L$, L 為裝有多孔隙介質的柱體容器的長度, 並將式(20)代入式(24)

$$p = vt/L \quad (25)$$

為了知道液體流經柱體容器的長度(L)後 C_1/C_0 的關係, 將式(30)的 x' 替換為 L, 並以式(25)代入式(19)

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{(1-p)}{2[Dp/(vL)]^{1/2}} \right] \right\} \quad (26)$$

從式(25), 可將式(26)轉換為

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^{\frac{(1-p)}{2[Dp/(vL)]^{1/2}}} e^{-\beta^2} d\beta \quad (27)$$

根據常態機率分佈積分式, $N(z)$ 為常態機率分佈積分的函數。

$$N(z) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^z e^{-\omega^2} d\omega \quad (28)$$

將 $\beta^2 = \omega^2/2$ 和式(28)代入式(27)

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{2} - \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^{\frac{(1-p)}{2[Dp/(vL)]^{1/2}}} e^{-\omega^2/2} d\omega \quad (29)$$

將 C_1/C_0 對 p 微分, 可得突破曲線的斜率。

假設式(29)積分項的上部等於 q' , q' 為溶質通量的密度。則

$$\frac{d(C_1/C_0)}{dp} = \frac{d(C_1/C_0)}{dq'} \frac{dq'}{dp} \quad (30)$$

式(30)右項可分為兩部分

$$\frac{d(C_1/C_0)}{dq'} = -\frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{-(1-p)^2/(4Dp/vL)} \quad (31)$$

$$\frac{dq'}{dp} = \frac{-(2Dp/vL)^{1/2} - (1/2)(1-p)(2D/vL)/(2Dp/vL)^{1/2}}{2Dp/vL} \quad (32)$$

將式(31)和式(32)相乘, 當 $p=1$ 時, 突破曲線(圖 2-1)的斜率為 s

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

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：cm²/s，v：cm/s，L：cm。

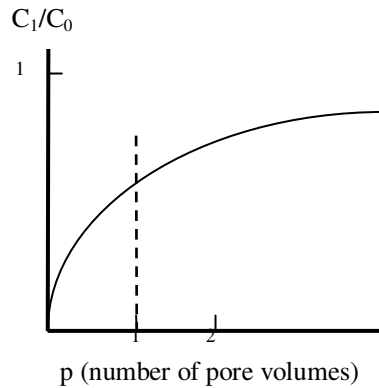


圖 2-1 突破曲線

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(α)

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，秤重(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 ΔH ，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(α):

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

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 、 ΔH 、 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)	1.05×10^{-3}	7.46×10^{-3}	1.24×10^{-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)	5.10×10^{-4}	3.72×10^{-3}	6.82×10^{-3}
ΔH (水頭高, cm)	3.7	2.3	4
α (孔隙率, %)	48.5	49.9	55.0
K (導水係數, cm/s)	1.4×10^{-3}	1.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}
D (延散係數, cm^2/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 3.42×10^{-3} cm/s，延散係數為 4.28×10^{-3} cm²/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 1.77×10^{-5} cm/s，延散係數為 6.71×10^{-6} cm²/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 3.53×10^{-3} cm/s，延散係數為 1.58×10^{-4} cm²/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 6.11×10^{-4} cm/s，延散係數為 8.33×10^{-4} cm²/s (De Camargo *et al.*, 1979)。

Slag 的 dust 和 cake 在粒徑介於 18 μ m~2 mm，其平均孔隙流速為 3.53×10^{-3} cm/s，延散係數為 2.71×10^{-4} cm²/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。

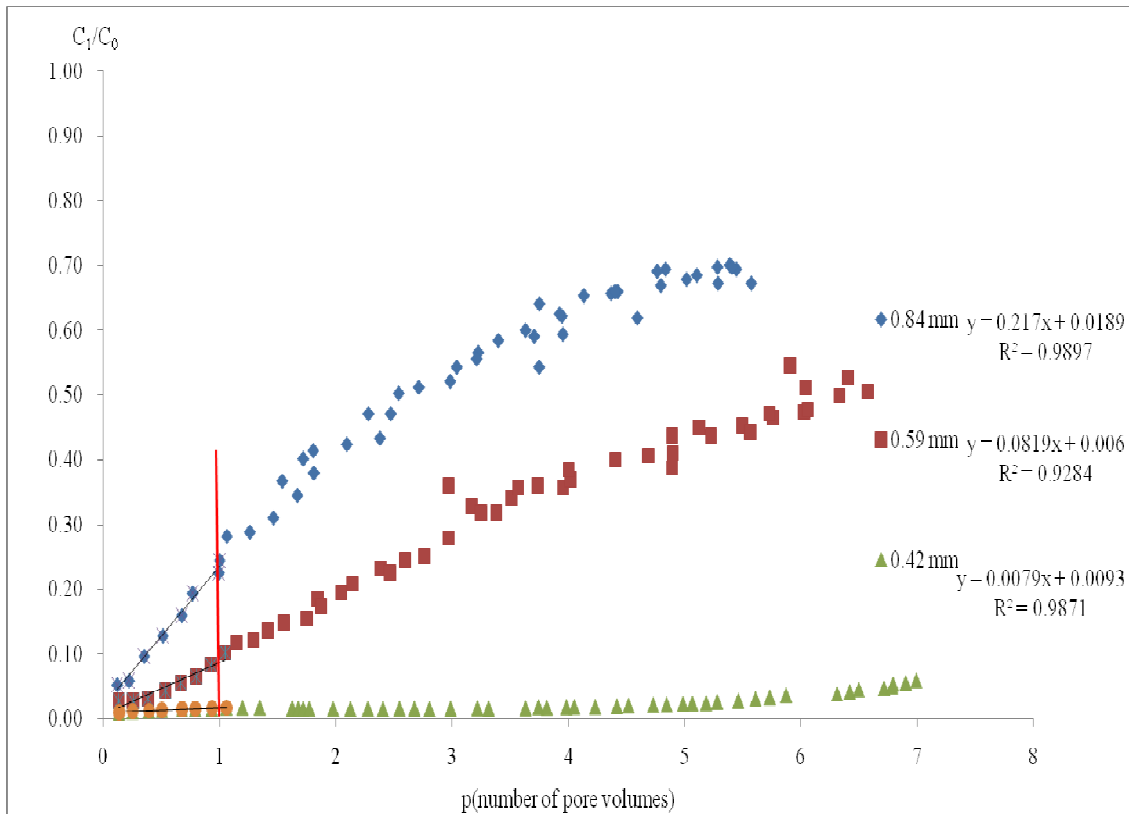


圖 4-1 三種粒徑牡蠣殼的突破曲線圖

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	3.42×10^{-3}	4.28×10^{-3}	(Mansell <i>et al.</i> , 1985)
砂壤土	<2mm	1.77×10^{-5}	6.71×10^{-6}	(Lee <i>et al.</i> , 1997)
slag	<0.06 mm	3.53×10^{-3}	1.58×10^{-4}	
Aiken soil	<2mm	6.11×10^{-4}	8.33×10^{-4}	(De Camargo <i>et al.</i> , 1979)
slag 的 dust 和 cake	18µm~2 mm	3.53×10^{-3}	2.71×10^{-4}	(Lee <i>et al.</i> , 1997)

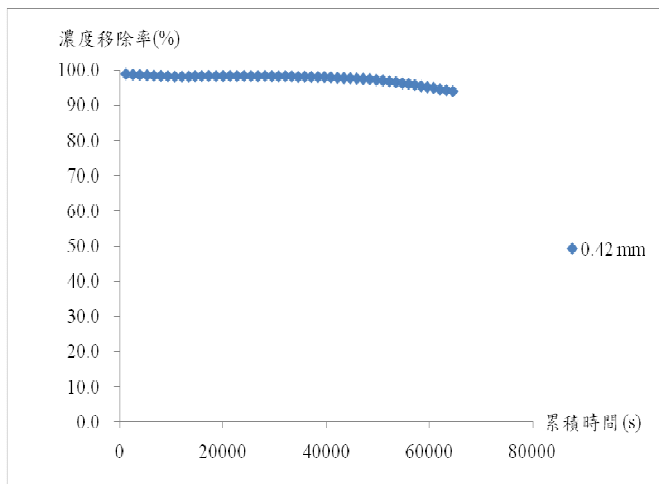


圖 4-2 0.42 mm 濃度移除率和累積時間關係圖

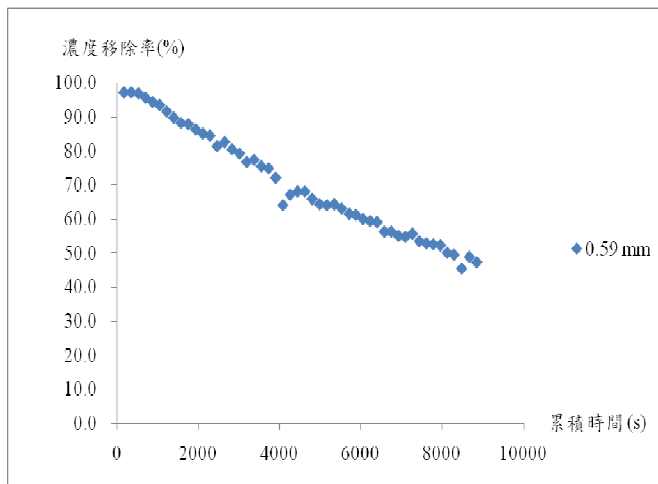


圖 4-3 0.59 mm 濃度移除率和累積時間關係圖

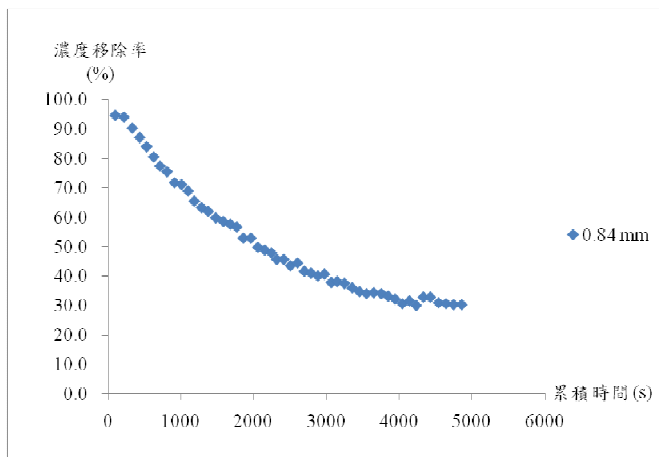


圖 4-4 0.84 mm 濃度移除率和累積時間關係圖

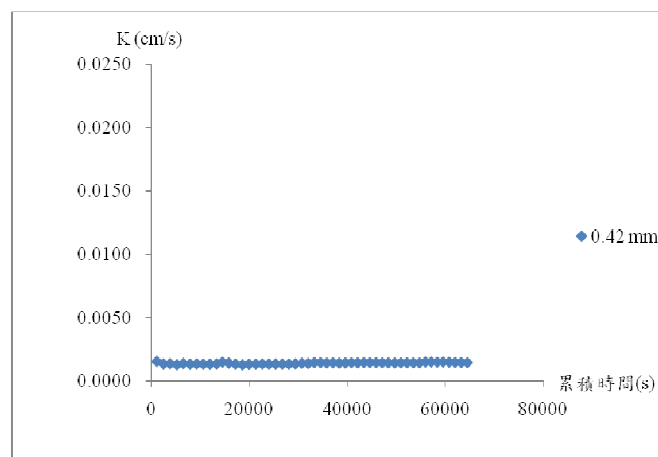


圖 4-5 0.42 mm 導水係數(K)和累積時間關係圖

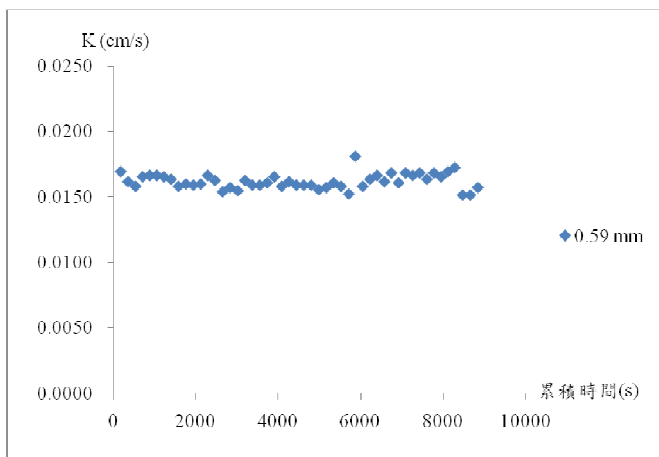


圖 4-6 0.59 mm 導水係數(K)和累積時間關係圖

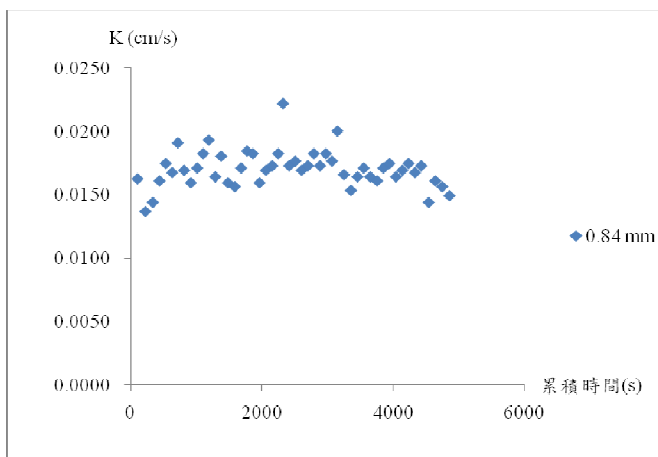


圖 4-7 0.84 mm 導水係數(K)和累積時間關係圖

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 cm²/s；0.59mm：0.90 cm²/s；0.84mm：0.21 cm²/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.