

利用牡蠣殼粉等溫吸附磷之研究

The Study of Adsorption Isotherm by Using Oyster Shell Powder Adsorbs Phosphorus

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

國立台灣大學
生物環境系統工程學系
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，三種粒徑的牡蠣殼粉(0.42~0.84 mm)，透過 Langmuir 等溫吸附實驗設計，求取牡蠣殼對磷的最大吸附量，並與其他吸附材料做比較。希望藉由以上研究，建立牡蠣殼吸附磷的能力和相關參數，供日後牡蠣殼移除污水中磷之應用。

其結果顯示，牡蠣殼對磷的吸附與 Langmuir Isotherm 的假設接近。粒徑為 0.42 mm, 0.59 mm, 0.84 mm，其最大吸附量(q_m)分別為：200 mg/kg, 166.67 mg/kg, 125 mg/kg，最大吸附量隨著粒徑減小而增加。和不同種類的土壤和常用於吸附磷的材料比較，牡蠣殼也能夠成為吸附磷的介質，其效果相似。

關鍵詞：牡蠣殼，磷，Langmuir 等溫吸附。

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 reduce not only the amount of wasted oyster shell, but also both the concentration of phosphorus and eutrophication problem.

*通訊作者，國立台灣大學生物環境系統工程學研究所碩士班研究生，41265 台中縣大里市永興路 205 巷 19 號，r97622013@ntu.edu.tw

This study is aim to use three different particle sizes of oyster shell powder between 0.42~0.84 mm under the experimental design of Langmuir Isotherm to obtain the maximum capacity of oyster shell of absorbing phosphorus, and compare the results with other adsorbents. Through these studies, this research might establish phosphorus adsorption capacity and related parameters of oyster shell while applying oyster shell on removing phosphorus in the future.

The results showed that adsorption of phosphorus by using oyster shell were similar with the assumptions of Langmuir Isotherm: the maximum adsorption capacity of three particle sizes of oyster shell powder 0.42 mm, 0.59 mm and 0.84 mm were 200 mg/kg, 166.67 mg/kg, and 125 mg/kg. The maximum adsorption capacity increased with the decreasing of particle sizes. Compared with different types of soil and materials, the phosphorus adsorption ability of oyster shell was similar to them.

Keywords: Oyster shell, Phosphorus, Langmuir Isotherm.

一、緒 論

近年來，現地處理成爲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，因此現地處理成爲近年來相當盛行的污水處理方法。

牡蠣爲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，成爲當地相當嚴重的廢棄物問題。若可利用牡蠣殼成爲現地處理，礫間接觸之介質，吸附污水中的磷，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，也可降低水中磷的濃度，進而改善優養化。

1.1 研究目的

牡蠣養殖爲台灣西南部沿海重要的漁產業，台灣大部分的牡蠣爲太平洋牡蠣(*Crassostrea gigas*)，在分類上爲鶯蛤目(Pterioidea)，牡蠣科(Ostreidae)。其養殖方式有三種：浮筏式、簡易垂下式、平掛式(梁明煌，1981)。

台灣養蚵業中，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爲 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爲淨化污水過程中，吸附磷的介質，其成本不僅低廉，亦可解決當地廢棄物和環境衛生的問題。

綜合以上所述，由於 Freundlich Isotherm 並無法推估牡蠣殼吸附磷的最大值，因此本研究將透過 Langmuir Isotherm 可推得牡蠣殼吸附磷最大量。本研究主要探討不同粒徑間，三種粒徑的牡蠣殼粉(0.42~0.84 mm)，透過 Langmuir 等溫吸附實驗設計，求取牡蠣殼對磷的最大吸附量，並與其他吸附材料做比較。

希望藉由以上研究，建立牡蠣殼吸附磷的能力和相關參數，供日後牡蠣殼移除污水中磷之應用。

1.2 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)。牡蠣殼的密度約爲 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，可與磷螯合成錯離子，因此可用於吸附磷的吸附劑。牡蠣殼含有大量的碳酸鈣，不但可以吸附磷，也能使污水呈鹼性，有利於污水的前處理；另外牡蠣殼對磷的吸附在 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)。

根據研究，經磨碎的牡蠣殼，可用於作為重金屬的吸附劑，其實驗結果顯示，在粒徑為 37 μm 時，對 50 ppm 的 Cd、Cr 標準液，分別有 96% 以上和接近 100% 的移除率(林雅雯，2006)。

另外，經過高溫處理後的牡蠣殼，可吸附 SO₂/NO_x，改善空氣汙染，且吸附效果比石灰岩(limestone)佳(Jung *et al.*, 2007)。牡蠣殼也能夠應用在移除水中的 Pb²⁺，對 Pb²⁺ 具有吸附的能力(Odoemelam and Eddy, 2009)。

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。

二、研究理論

2.1 Langmuir 等溫吸附模式(Langmuir Isotherm)

等溫吸附模式有數種，常見的有：Langmuir 等溫吸附模式、Freundlich 等溫吸附模式、BET

等溫吸附模式…等。本研究使用的為 Langmuir 等溫吸附模式。

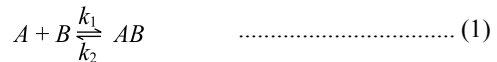
Langmuir 等溫吸附模式為 Irving Langmuir 在 1918 年提出，最初是應用於固體吸附氣體，後來被廣泛應用於固體吸附液體的研究中。

其假設包含：

1. 在吸附劑上有許多個吸附位置，一個吸附位置只能吸附單一的吸附質。
2. 在吸附劑上所有的吸附位置具有相同的吸附能力。
3. 最大吸附量為吸附劑表面上所有吸附位置皆有吸附物質，且為單層吸附。
4. 吸附劑與吸附物質沒有反應，吸附劑上每個吸附位置不會互相影響。

Langmuir 等溫吸附模式之方程式推導如下：

今有一吸附反應式為：



式(1)中，A 為被吸附物質，B 為吸附劑，k₁、k₂ 分別為吸附(adsorption)與脫附(desorption)之速率常數。

令吸附速率為

$$r_{ads} = k_1(q_m - q)C \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(2)中，r_{ads}：吸附速率(mg/hr)

q_m：吸附劑表面最大的吸附量(mg/kg)

q：吸附劑表面之吸附量(mg/kg)

C：被吸附物質的初始濃度(mg/L)

脫附速率為

$$r_{des} = k_2q \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(3)中，r_{des}=脫附速率(mg/hr)

反應達到平衡時，吸附速率=脫附速率。

$$r_{ads} = r_{des} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$k_1(q_m - q)C = k_2q \quad \dots\dots\dots (5)$$

將式(5)移項並整理，可得

$$q = q_m \frac{k_1 C}{k_1 C + k_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

將式(6)右項同除 k₂，可得

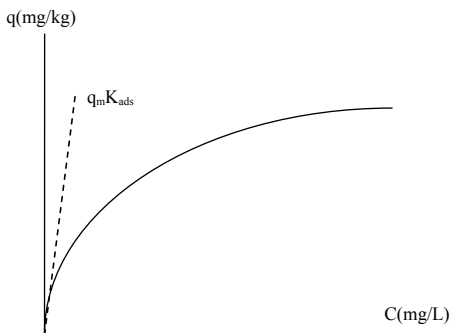


圖 1 Langmuir 等溫吸附模式中 q 和 C 的關係圖

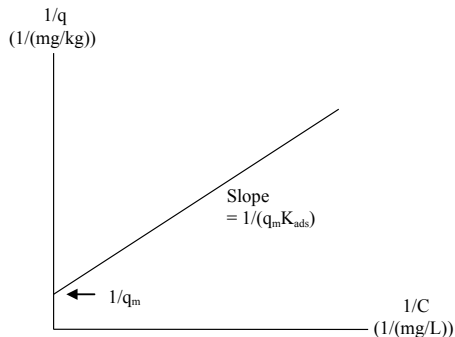


圖 2 線性回歸的 Langmuir 等溫吸附模式

$$q = q_m \frac{\frac{k_1 C}{k_2}}{\frac{k_1 C}{k_2} + 1} \quad \dots\dots\dots(7)$$

假設

$$K_{ads} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots\dots\dots(8)$$

可得

$$q = q_m \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad \dots\dots\dots(9)$$

式(9)即為 Langmuir 等溫吸附模式常見的表示法，其中 K_{ads} 為吸附劑和被吸附物質的結合能量(binding energy)或親合性(affinity)，單位為 L/mg。

從圖 1 中，可發現隨著 C 增大，q 會趨近定值，說明 Langmuir 等溫吸附模式為單層吸附。

將式(9)移項，可得式(10)：

$$\frac{1}{q} = \frac{1 + K_{ads} C}{q_m K_{ads} C} \quad \dots\dots\dots(10)$$

根據式(10)，將其線性化，可推得式(11)：

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_{ads}} \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{q_m} \quad \dots\dots\dots(11)$$

由式(11)，C、q 為已知，可作 1/C 和 1/q 關係圖，如圖 2，可從截距和斜率，得到 q_m 和 K_{ads} 。

三、材料與方法

3.1 Langmuir 等溫吸附實驗

3.1.1 牡蠣殼

本研究使用的牡蠣殼是取自嘉義縣東石鄉的現場，已曝曬數日的牡蠣殼。牡蠣殼經自來水沖洗，刷掉其上附著的泥砂後，風乾使其自然乾燥。將乾燥的牡蠣殼放入粉碎機(Chin Kang Industry CO., LTD., CK-125)磨碎。磨碎後的牡蠣殼，進行篩分析，篩號為#40 (0.42 mm~0.59 mm)、#30 (0.59 mm~0.84 mm)、#20 (0.84 mm~2 mm)，為了簡化，分別以 0.42 mm、0.59 mm、0.84 mm 代表三種粒徑的牡蠣殼粉。

3.1.2 磷溶液的配製

在 1,000 ml 的定量瓶內，取 0.2197 g 的無水磷酸二氫鉀(KH_2PO_4)溶解於蒸餾水中，稀釋至刻度，此溶液中，磷的濃度為 50 mg/L。再將 50 mg/L 的磷溶液，稀釋至實驗所需的濃度，分別為 20 mg/L、15 mg/L、10 mg/L、5 mg/L、1 mg/L。

3.1.3 實驗步驟

1. 在錐形瓶中，放入牡蠣殼 10 g (粒徑為 0.42 mm、0.59 mm、0.84 mm)，以及 150 ml KH_2PO_4 溶液。磷的初始濃度分別為 20 mg/L、15 mg/L、10 mg/L、5 mg/L、1 mg/L。
2. 使用封口膜將錐形瓶的瓶口封住。
3. 將錐形瓶置放於等溫震盪器(Hotech Instruments Corp., Shaker Bath Model 903 和 YIH DER, BT-350)，以 100 rpm 震盪，震盪時間有 2、4、8、12、16、24 小時，定溫在 25°C，如圖 3。
4. 由於震盪後的牡蠣殼和 KH_2PO_4 溶液呈白色混濁(圖 4)，因此需使用過濾裝置將牡蠣



圖 3 錐形瓶置放於等溫震盪器



圖 5 過濾裝置過濾牡蠣殼溶液



圖 4 混濁的牡蠣殼溶液

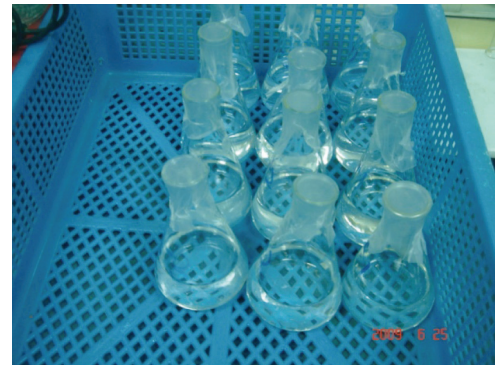


圖 6 透明無色的 KH_2PO_4 溶液

殼和 KH_2PO_4 溶液過濾分離，如圖 5。

5. 將過濾後，透明無色的 KH_2PO_4 溶液(圖 6)，進行水中磷檢測方法—分光光度計/維生素丙法(NIEA W427.52B)，分析震盪後溶液中磷的濃度 C' (mg/L)。
 6. 此實驗為三重覆的試驗。
- 3.1.4 牡蠣殼釋放的磷

在實驗過程中，由於牡蠣殼本身含有磷，其表面有可能會釋放磷，進而影響牡蠣殼對磷吸附的效果。因此，將蒸餾水和牡蠣殼依據 3.1.3 的實驗步驟，進行試驗，以分析牡蠣殼釋放的磷。

四、結果與討論

4.1 Langmuir 等溫吸附實驗

4.1.1. 三種粒徑的牡蠣殼粉對磷的吸附量(q)和初始濃度(C)的關係

將吸附前後磷的濃度相減，乘以 150 ml 實

驗用溶液，並計算牡蠣殼本身可能釋出磷的量，可求得被吸附磷的重量。將被吸附磷的重量除以實驗用的牡蠣殼重量(10 g)，即求得牡蠣殼對磷的吸附量(q)。

取 q 和 C 作圖，可得圖 7、圖 8、圖 9，分別為 0.42 mm、0.59 mm、0.84 mm，在 2 hr~24 hr， q 與 C 關係圖。

從圖 7~圖 9 可知，在固定的濃度下，三種粒徑的牡蠣殼對磷的吸附量，隨著反應時間增加而提高。

單一的反應時間可顯示，隨著初始濃度升高，牡蠣殼對磷的吸附量也有增加的趨勢，但並不是無限制的增加。初始濃度約在 10 mg/L 以後，牡蠣殼對磷的吸附量雖然增加，但是增加趨勢漸於緩慢。

從圖可知，在 1 mg/L~10 mg/L 對 q 的斜率大於 10 mg/L~20 mg/L 對 q 的斜率，其趨勢類似於圖 1，說明了此實驗接近 Langmuir 等溫吸附的

假設。

4.1.2 三種粒徑的牡蠣殼粉在不同時間下的最大吸附量(q_m)和 K_{ads}

以原本磷的初始濃度(C)：20 mg/L、15 mg/L、10 mg/L、5 mg/L、1 mg/L 和牡蠣殼對磷的吸附量(q)取倒數，並繪圖，即得到三種粒徑的 Langmuir Isotherm 線性回歸圖和方程式，如圖 10、圖 11、圖 12。

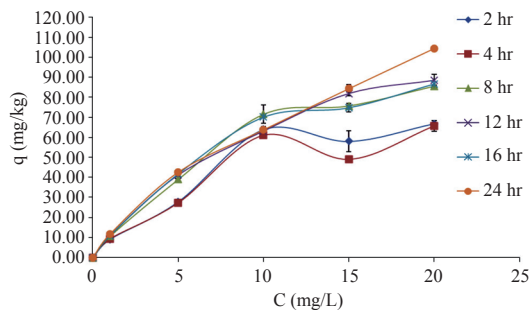


圖 8 0.59 mm 2 hr~24 hr q 與 C 關係圖

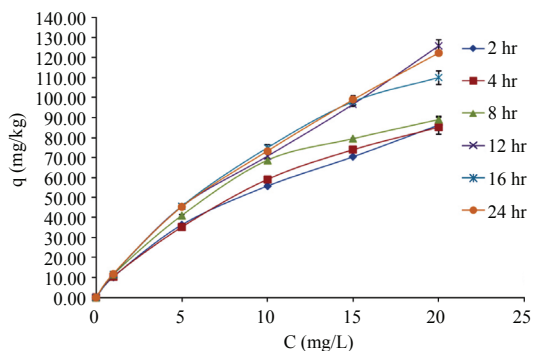


圖 7 0.42 mm 2 hr~24 hr q 與 C 關係圖

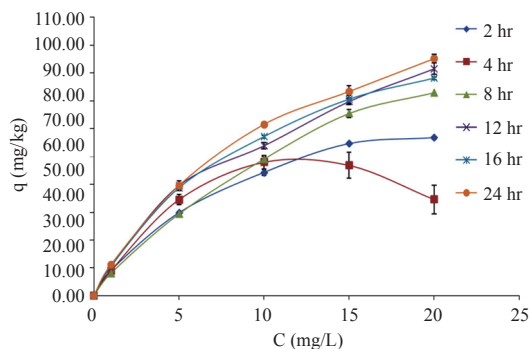


圖 9 0.84 mm 2 hr~24 hr q 與 C 關係圖

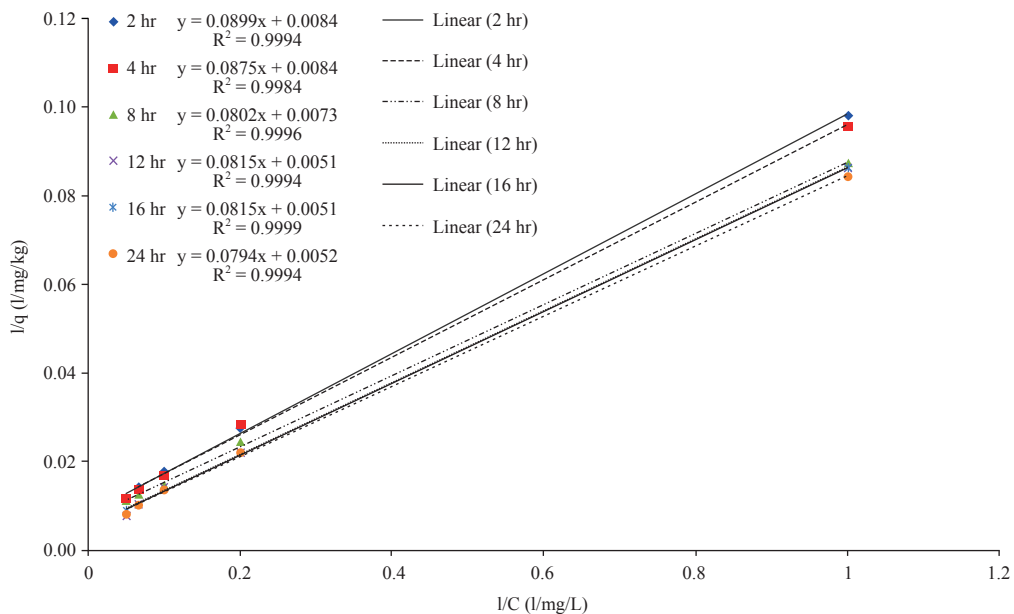


圖 10 0.42 mm 2 hr~24 hr Langmuir Isotherm 線性回歸圖

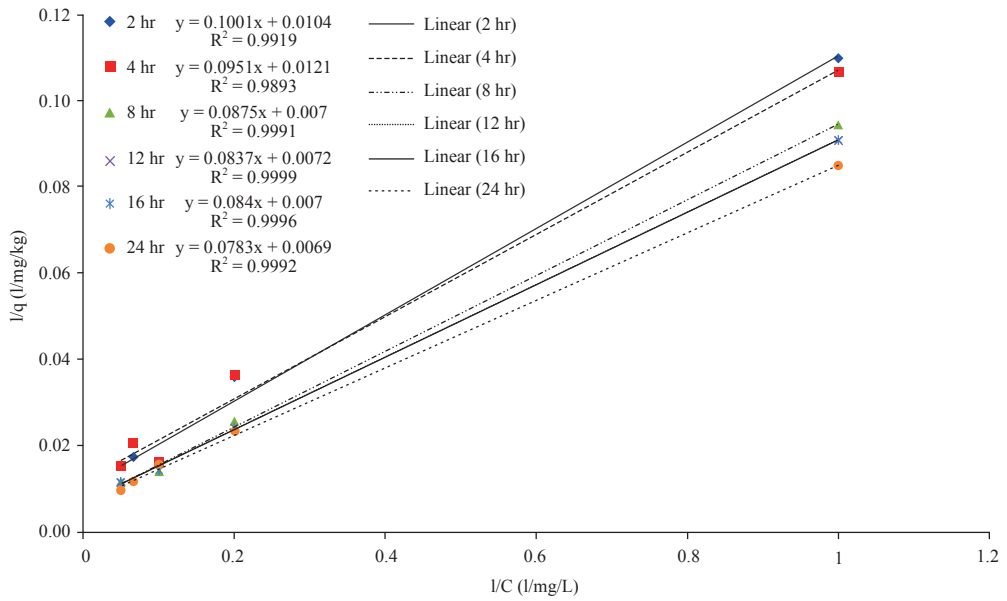


圖 11 0.59 mm 2 hr~24 hr Langmuir Isotherm 線性回歸圖

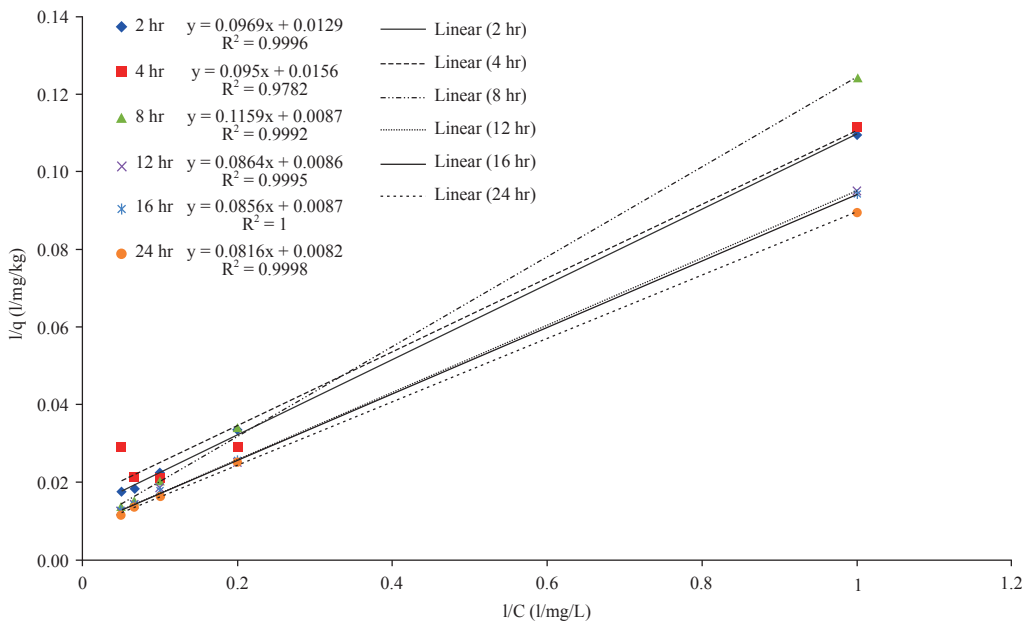


圖 12 0.84 mm 2 hr~24 hr Langmuir Isotherm 線性回歸圖

將圖 10~圖 12 中的線性回歸方程式和式 (11), $\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_{ads}} \left(\frac{1}{C}\right) + \frac{1}{q_m}$ 作比較, 線性回歸方程式中, y 代表 $1/q$, x 代表 $1/C$, 斜率 = $\frac{1}{q_m K_{ads}}$,

截距 = $\frac{1}{q_m}$, 可推得 q_m 和 K_{ads} , 其結果如表 1。

從表 1, 可得知在相同的吸附時間, 最大吸附量(q_m)隨著粒徑減小而增加, 其原因可能為, 粒徑越小, 牡蠣殼吸附磷的表面積越大, 可使較

表 1 牡蠣殼在不同研磨粒徑不同時間的 q_m 和 K_{ads} 值

t(hr)	0.42 mm		0.59 mm		0.84 mm	
	q_m (mg/kg)	K_{ads} (L/mg)	q_m (mg/kg)	K_{ads} (L/mg)	q_m (mg/kg)	K_{ads} (L/mg)
2	125.00	0.090	100.00	0.100	83.33	0.125
4	125.00	0.092	83.33	0.126	66.67	0.158
8	142.86	0.088	142.86	0.080	125.00	0.070
12	200.00	0.062	142.86	0.084	125.00	0.093
16	200.00	0.062	142.86	0.083	125.00	0.094
24	200.00	0.063	166.67	0.077	125.00	0.099

多的磷被吸附在牡蠣殼上，因此在相同的反應時間下，粒徑 0.42 mm 的最大吸附量最高。

在表 1 中，可得 0.42 mm 的 q_m 為 200 mg/kg 時，是三種粒徑最高的 q_m 值，且在 12 hr 以後皆相等。

在相同粒徑，不同時間下， q_m 會趨近於一定值，0.42 mm : 200 mg/kg ; 0.59 mm : 166.67 mg/kg ; 0.84 mm : 125 mg/kg，此結果接近 Langmuir Isotherm 的假設。

Langmuir Isotherm 的最大吸附量(q_m)及吸附劑和被吸附物質的結合能量(binding energy, K_{ads})並沒有辦法解釋吸附表面的物理和化學反應機制(Veith and Sposito, 1977)。

由表 1 可得，牡蠣殼和磷的 K_{ads} 隨著粒徑減小而減少，但隨著 q_m 增加而減少，推測由於牡蠣殼的粒徑減小，其吸附磷的表面積增加，表面帶電量(surface discharge)增加，但由於牡蠣殼表面可能存在陰離子，陰離子隨著也會增加變多，影響牡蠣殼與磷結合，使得牡蠣殼和磷 K_{ads} 減少。由於濃度取了倒數，所以使得原本圖 7、圖 8、圖 9 均勻分配的測點，在圖 10、圖 11、圖 12 大部分濃度倒數的測點都集中在前面。這很可能會使得回歸線變成由頭尾兩點來決定，中間點的值影響比重變得很小，因此建議可再增加介於中間濃度的實驗。

4.1.3 與其他材料比較 q_m 值

以牡蠣殼的粒徑 0.42 mm，震盪時間為 24 hr， q_m 為 200 mg/kg 和其他材料比較，探討牡蠣殼成為吸附磷的材料之可行性。

將牡蠣殼的 q_m 與常應用在人工濕地中的材料，如表 2，丹麥的 13 種砂粒，粒徑小於 2 mm，

磷的初始濃度為 2.5~20 mg/L，震盪時間為 20 小時， q_m 為 10~270 mg/kg (Bubba *et al.*, 2003)；礫石和砂岩，粒徑介於 0.7~7.5 mm，磷的初始濃度為 5~100 mg/L，震盪時間為 30 小時， q_m 為 20~170 mg/kg (Mann, 1997)；細骨材，粒徑介於 0.1~10 mm，磷的初始濃度為 2.5~320 mg/L，震盪時間為 24 小時， q_m 為 7~23 mg/kg (Seo *et al.*, 2005)；砂壤土、黏粒，粒徑 1 mm，磷的初始濃度為 3~30 mg/L，震盪時間為 24 小時， q_m 為 100~250 mg/kg (Olsen and Watanabe, 1957)，作比較，牡蠣殼吸附磷的效果比礫石、砂岩、細骨材高，與砂粒、砂壤土、黏粒相似。

牡蠣殼吸附磷的效果和上述材料相似甚至更好的原因，推測可能為：1. 牡蠣殼表面含有較多的吸附位置，因此可吸附較多的磷。2. 牡蠣殼的主要成分為鈣，鈣能與磷螯合成錯離子，所以能吸附磷。

與鋼鐵製品的副產物，如表 2，粒徑介於 0.012~15 mm，磷的初始濃度為 5~100 mg/L，震盪時間為 30 小時， q_m 為 60~630 mg/kg (Mann, 1997)；Fe-Mn 氧化物，粒徑介於 0.01~0.03 mm，磷的初始濃度為 2~40 mg/L，震盪時間為 2~40 小時， q_m 為 33,200 mg/kg (Zhang *et al.*, 2009)；明礬石(Alunite)，粒徑介於 0.09~0.15 mm，磷的初始濃度為 0~200 mg/L，震盪時間為 2 小時， q_m 為 118,000 mg/kg (Ozacar, 2003)；orange waste gel loaded with zirconium(銹)，粒徑介於 0.07~0.15 mm，磷的初始濃度為 20~260 mg/L，震盪時間為 24 小時， q_m 為 57,000 mg/kg (Biswas *et al.*, 2008) 相比，牡蠣殼吸附磷的效果皆比上述材料低。

牡蠣殼吸附磷的效果比鋼鐵製品的副產物

表 2 牡蠣殼與吸附劑其他材料的比較

吸附劑材料	粒徑 (mm)	q _m (mg/kg)	磷初始濃度 (mg/L)	吸附時間 (hr)	備註	來源
牡蠣殼	0.42	200	1~20	24		本研究
Birkesig	<2	51	2.5~20	20	丹麥的砂粒	(Bubba <i>et al.</i> , 2003)
Vestergard		41				
Almind		104				
Bedsted 1		49				
Bedsted 2		42				
Bedsted 3		39				
Nymolle		266				
Aunsogard		110				
Logtved		35				
Soro		60				
Quartzsand		14				
Darup		<2				
Farum	<2	79	2.5~7.5	20	丹麥的砂粒	
Richmond 礫石	7.5	26	5~100	30		(Mann, 1997)
Griffth 礫石	4.0	48				
Hawkesbury 砂岩	0.7	167				
Granulated blast furnace slag	2.0	450	5~100	30	鋼鐵製品的副產物	(Mann, 1997)
Blast furnace slag	15.00	400				
Steel slag	15.00	380				
Fly ash	0.012	625				
Bottom ash	10.00	60				
Coal wash	15.00	70				
多孔隙過濾材料 A	4~10	7.7	2.5~320	24	韓國 Namhae 採石場的細骨材	(Seo <i>et al.</i> , 2005)
多孔隙過濾材料 B	2~4	11.6				
多孔隙過濾材料 C	0.1~2	22.5				
Quay 細砂壤土	1	105	3~30	24		(Olsen and Watanabe, 1957)
Owyhee 砂壤土		127				
Pierre 黏粒		246				
Fe-Mn 氧化物	0.01~0.03	33,200	2~40	24	Fe : Mn 為 6 : 1	(Zhang <i>et al.</i> , 2009)
明礬石(Alunite)	0.09~0.15	118,000	0~200	2	經過 800°C 30 分鐘鍛燒	(Ozacar, 2003)
orange waste gel loaded with zirconium (銻)	0.07~0.15	57,000	20~260	24		(Biswas <i>et al.</i> , 2008)

低的原因，可能為：1. 實驗用的材料，粒徑小於牡蠣殼的粒徑(0.42 mm)，例如：Fe-Mn 氧化物(0.01~0.03 mm)、明礬石(0.09~0.15 mm)、orange waste gel (0.07~0.15 mm)，因此牡蠣殼吸附的表

面積小於上述幾種材料。2. 材料經過高溫鍛燒，使得表面結構改變，因此吸附效果增加，例如：明礬石。3. 上述幾種材料與磷的結合能力非常高，且具有高度的選擇性。

表 3 10 g 牡蠣殼在不同研磨粒徑不同時間釋放的磷和所佔全部含磷量的比例

粒徑	time (hr)	牡蠣殼釋放的磷(mg)	牡蠣殼釋放磷的比例(%)
0.42 mm	2	0.02	0.22
	4	0.02	0.22
	8	0.02	0.22
	12	0.02	0.22
	16	0.02	0.22
	24	0.03	0.34
0.59 mm	2	0.01	0.11
	4	0.02	0.22
	8	0.03	0.34
	12	0.03	0.34
	16	0.03	0.34
	24	0.03	0.34
0.84 mm	2	0.02	0.22
	4	0.02	0.22
	8	0.02	0.22
	12	0.03	0.34
	16	0.02	0.22
	24	0.02	0.22

但是由於 Fe-Mn 氧化物為合成的材料，並非天然的材料，因此還需要耗費技術去合成；明礬石須經過高溫的鍛燒，才有如此高的吸附效果；與牡蠣殼相比，牡蠣殼在用來吸附磷時，其前處理比上述材料簡單且方便。

綜合以上所述，以牡蠣殼和其他材料比較，可知牡蠣殼可應用於吸附磷的介質，其效果比一般常用的土壤介質好，且為天然的材料不需經過複雜的前處理即可使用，也容易取得。

4.1.4 牡蠣殼釋放的磷

牡蠣殼的成分含有磷， P_2O_5 約 0.204% (Yoon *et al.*, 2003)。可推得 10g 的牡蠣殼，含有約 0.0204 g 的 P_2O_5 。 P_2O_5 的分子量為 142，由此，得到 10 g 的牡蠣殼約含有 8.91 mg 的磷。將 8.91 mg 除上 10 g 牡蠣殼釋放磷的量(由第三章材料與方法，3.1.4 的實驗方法求得)，以粒徑 0.42 mm，震盪時間 2 小時為例，10 g 牡蠣殼釋放的磷為 0.02 mg，將 8.91 mg 除上 0.02 mg，可得牡蠣殼釋放磷的比例為 0.22%，以此類推，可

得每種粒徑在不同時間，牡蠣殼釋放磷的比例(表 3)。從表 3 可知，10 g 牡蠣殼釋放磷的比例為全部含磷量的 0.1~0.4%。

由於牡蠣殼本身會釋放低濃度的磷，所以常用在吸附低濃度的磷，濃度低於約 1 mg/L 時，推測其吸附能力可能會較沒有成效。

五、結論與建議

5.1 結論

- 牡蠣殼對磷的吸附與 Langmuir Isotherm 的假設相近。粒徑為 0.42 mm，0.59 mm，0.84 mm，其最大吸附量(q_m)分別為：200 mg/kg，166.67 mg/kg，125 mg/kg，最大吸附量隨著粒徑減小而增加。
- 和不同種類的土壤和常用於吸附磷的材料比較，牡蠣殼也能夠成為吸附磷的介質，其效果相似，甚至更佳，且為天然的材料不需經過合成，也容易取得。
- 由於牡蠣殼本身會釋放低濃度的磷，釋放比例

約為 10g 牡蠣殼全部含磷量的 0.1~0.4%，所以當用在吸附低濃度的磷，推測其吸附能力可能會較沒有效果，甚至增加磷的濃度。

5.2 建議

1. 本研究使用磷的來源，是調配好的 KH_2PO_4 ，建議可採現地的污水，進行吸附實驗，探討在真實情況中，牡蠣殼對磷的吸附作用，使吸附研究更接近現實情況。
2. 由於本研究的牡蠣殼，為粒徑較小的牡蠣殼，因此需研究，如何將其應用於現地中，以及吸附飽和後該如何再利用或處理，探討牡蠣殼應用於肥料添加劑或土壤改良劑的可能性，讓牡蠣殼有一個全生命週期。
3. 將實驗用的牡蠣殼粒徑範圍的尺度擴大，研究粒徑更小或者是更大的牡蠣殼，甚至可混合不同粒徑的牡蠣殼，進行等溫吸附實驗，探討其最大吸附量和相關常數，使不同粒徑的牡蠣殼吸附磷的研究更完整。
4. 除了以不同粒徑的牡蠣殼討論對磷的吸附量，也可研究不同粒徑牡蠣殼的表面積對於磷的吸附量之差異，因為粒徑可能還包括了不同的形狀因子，因此可探討表面積這項因素。

六、謝 誌

感謝行政院國家科學委員會在「應用牡蠣殼作為人工濕地水質淨化材質」計畫上的支持，本文承蒙計畫經費支援方得以圓滿完成，在此謹表謝意。

參考文獻

1. 林雅雯，2006，以廢棄牡蠣殼製備懸浮性重金屬吸附劑之研究，屏東科技大學環境工程與科學系所碩士論文。
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. 梁明煌，1981，布袋養殖牡蠣之成長與著苗研究，國立台灣大學動物學研究所碩士論文。
4. 黃培安，吳純衡，2006，牡蠣殼萃取物在抗氧化及抑制酪胺酸活性之研究，水產試驗所，pp. 1-3。
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. Biswas, B. K., Inoue, K., Ghimire, K. N., Harada, H., Ohto, K., and Kawakita, H., 2008. "Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium," *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 8685-8690.
7. Bubba, M. D., Arias, C. A., and Brix, H., 2003. "Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm," *Water Research*, Vol. 37, pp. 3390-3400.
8. Jung, J. H., Yoo, K. S., Kim, H. G., Lee, H. K., and Shon, B. H., 2007. "Reuse of Waste Oyster Shells as a SO_2/NO_x Removal Absorbent," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 13(4), pp. 512-517.
9. 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.
10. Kwon, H. B., Lee, C. W., Jun, B. S., Yun, J. D., Weon, S. Y., and Koopman, B., 2004. "Recycling waste oyster shells for eutrophication control," *Resources, Conservation & Recycling*, Vol. 41, pp. 75-82.
11. Mann, R. A., 1997, "Phosphorus adsorption and desorption characteristics of constructed wetland gravels and steelworks by-products," *Australian Journal of Soil Research*, Vol. 35, pp. 375-384.
12. Namasivayam, C., Sakoda, A., and 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.
13. Odoemelam, S. A. and Eddy, N. O., 2009. "Studies

- on the Use of Oyster, Snail and Periwinkle Shells as Adsorbents for the Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solution,” *E-Journal of Chemistry*, Vol. 6(1), pp. 213-222.
14. Olsen, S. R. and Watanabe, F. S., 1957. “A Method to Determine a Phosphorus Adsorption Maximum of Soils as Measured by the Langmuir Isotherm,” *Soil Science Society of America Proceedings*, Vol. 21, pp. 144-149.
 15. Ozacar, M., 2003. “Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite,” *Chemosphere*, Vol. 51, pp. 321-327.
 16. 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.
 17. Seo, D. C., Cho, J. S., Lee, H. J., and Heo, J. S., 2005. “Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland,” *Water Research*, Vol. 39, pp. 2445-2457.
 18. Veith, J. A. and Sposito, G., 1977. “On the Use of the Langmuir Equation in the Interpretation of “Adsorption” Phenomena,” *Soil Science Society of America*, Vol. 41, pp. 697-702.
 19. Yang, E. I., Yi, S. T., and 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.
 20. Yoon, G. L., Kim, B. T., Kim, B. O., and Han, S. H., 2003. “Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell,” *Waste Management*, Vol. 23, pp. 825-834.
 21. Yoon, H., Park, S., Lee K., and Park, J., 2004. “Oyster shell as substitute for aggregate in mortar,” *Waste Management & Research*, Vol. 22, pp. 158-170.
 22. Zhang, G., Liu, H., Liu, R., and Qu, J., 2009. “Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 335, pp. 168-174.

收稿日期：民國 99 年 11 月 24 日
 修正日期：民國 100 年 1 月 19 日
 接受日期：民國 100 年 1 月 24 日