

第二章 基本方程式與理論分析

本研究主要探討球型的膠體粒子懸浮於對稱電解質 (NaCl) 溶液中，受到離子濃度梯度影響時所做的擴散泳研究。

描述膠體粒子於楔行管中的吸附行為是極為複雜的，本論文將考慮膠體的布朗運動吸附軌跡行為，使用了加上膠體粒子布朗運動的 Langevin 方程式來描述膠體粒子在流場中吸附的過程，其原理係以作用於膠體粒子上的力平衡關係來建立膠體粒子的吸附軌跡方程式。

本論文將以下五節來介紹此軌跡吸附分析的方法，分別為：() 楔型管模型內的流場分佈，() DLVO 理論，() 布朗運動，() 擴散泳和() 減速效應。

2-1 楔型管模型內的流場分佈

對於過濾床的流場分佈，常常要考慮到收集器的幾何構造及彎曲度等造成的效應。為了避免過濾床內複雜的幾何構造所造成研究上的困難，我們做了以下的假設：過濾器內的收集器具有一均勻的幾何形狀，並且均勻分佈於過濾器內，則過濾器可視由多個基本單位 (UBE, unit bed element) 串聯所組成的單元。一般而言，可以將 UBE 分為三類：毛細管型、球型及楔行管型，本論文採用楔行管型，其主要的

形狀有三種：PCT(parabolic constricted tube)(Payatakes et al., 1973^[13,14]; Neira & Payatakes, 1978^[28])、SCT(sinusoidal constricted tube)(Fedkiw & Newman, 1977^[29], 1979^[30])和 HCT(hyperbolic constricted tube)(Venlatesan & Rajagopalan, 1980^[31])，我們的幾何形狀可利用下列方程式加以描述

PCT：

$$r_w = r_c + 4(r_{\max} - r_c) \left(0.5 - \frac{z}{l_f}\right)^2 \quad (2.1a)$$

SCT：

$$r_w = \frac{r_c + r_{\max}}{2} \left[1 + \left(\frac{r_{\max} - r_c}{r_{\max} + r_c}\right) \cos\left(2p \frac{z}{l_f}\right)\right] \quad (2.1b)$$

HCT：

$$r_w = (1 - z_0^2)^{1/2} \left[a_0^2 + \frac{(z/l_f - 0.5)^2}{z_0^2} \right]^{1/2} \quad (2.1c)$$

其中

$$r_c = \frac{d_c}{2} = 0.175d_f \quad (2.2a)$$

$$r_{\max} = \frac{d_{\max}}{2} = \frac{1}{2} \left[\frac{e(1 - S_{wi})}{1 - e} \right]^{1/3} d_f \quad (2.2b)$$

$$z_0 = \left\{ 4r_c^2 \left[\left(\frac{r_{\max}}{r_c} \right)^2 - 1 \right] + 1 \right\}^{-1/2} \quad (2.2c)$$

$$\mathbf{a}_0 = \frac{\left\{4r_c^2 \left[\left(\frac{r_{\max}}{r_c} \right)^2 - 1 \right] + 1 \right\}^{1/2}}{2 \left[\left(\frac{r_{\max}}{r_c} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}} \quad (2.2d)$$

在(2.1)至(2.5)式中, r_w 為楔型管管壁到中心軸的距離; z 為楔型管內徑向的位置; r_c 為楔型管的最窄半徑; d_c 為楔型管的最窄直徑; r_{\max} 為楔型管的入口半徑; d_{\max} 為楔型管的入口直徑; l_f 為楔型管的長度; d_f 為收集器的直徑; e 為過濾床的孔隙度; S_{wi} 為過濾床的不可還原飽和度, 可由壓力飽和圖得之, 對於較為常見的過濾床, 則是玻璃珠濾床 $S_{wi}=0.111$ 和砂濾床 $S_{wi}=0.127$ (Payatakes et al., 1973^[13])。

我們假定流體的密度與黏度是一定值, 而流體為不可壓縮之牛頓流體 (incompressible Newtonian fluid), 並假定流體的流速非常緩慢視為潛流 (creeping flow, 即雷諾數很小時), 且在 $0 \leq r \leq r_w$ 的範圍內, 流場分布情形可由軸對稱緩的流擬穩態四階微分方程式表示之:

$$E^4 \mathbf{y} = E^2 (E^2 \mathbf{y}) = 0 \quad (2.3)$$

其中 \mathbf{y} 為 stokes 流體狀函數。流體狀函數的物理重要行為, 當 \mathbf{y} 等於常數的曲線便是流線 (stream line), 在穩定狀態時流體的質點將沿此曲線運動。

在二維圓柱座標下, stokesian 操作因子 E^2 之定義為

$$E^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

而流線函數 \mathbf{y} 與 r 和 z 方向分量的流動速度之關係為

$$u_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial z} \quad (2.5)$$

$$u_z = -\frac{1}{r} \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial r} \quad (2.6)$$

由(2.4)至(2.6)式，可以求得零階、一階及二階的拖曳力擾動解為

(Chow & Soda, 1972^[19])

$$\mathbf{y}^* = \frac{\mathbf{y}}{u_m r_m^2} = \mathbf{y}_0^* + R_m \mathbf{y}_1^* + R_m^2 \mathbf{y}_2^* \quad (2.7)$$

$$\mathbf{y}_0^* = 0.5(R^4 - 2R^2) \quad (2.8a)$$

$$\mathbf{y}_1^* = 0.25 N_{\text{Re},m} \frac{dR_w/dZ}{R_w} \left[\frac{1}{9} (R^8 - 6R^6 + 9R^4 - 4R^2) \right] \quad (2.8b)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{y}_2^* = & -0.5 \left[5 \left(\frac{dR_w}{dZ} \right)^2 - R_w \frac{d^2 R_w}{dZ^2} \right] \frac{(R^2 - 1)^2 R^2}{3} \\ & - 0.125 N_{\text{Re},m} \left(\frac{dR_w/dZ}{R_w} \right)^2 [32R^{12} - 305R^{10} + 750R^8 - 713R^6 + 236R^4] / 3600 \end{aligned} \quad (2.8c)$$

其中

$$r_m = \frac{1}{l_f} \int_0^{l_f} r_w dz \quad (2.9a)$$

$$Z = z/l_f \quad (2.9b)$$

$$R_w = r_w/r_m \quad (2.9c)$$

$$R = r/r_w \quad (2.9d)$$

$$R_m = r_m/l_f \quad (2.9e)$$

$$N_{Re,m} = \frac{u_m r_m \mathbf{r}_f}{\mathbf{m}} \quad (2.9f)$$

在(2.4)至(2.9f)式中， u_r 為楔型管內軸向的流體速度； u_z 為楔型管內徑向的流體速度； u_m 為楔型管內的流體平均速度； r 為楔型管內軸向的位置； r_m 為楔型管的平均半徑； Z 為無因次楔型管內徑向的位置； R_w 為無因次楔型管管壁到軸的距離； R 為無因次楔型管內軸向的位置； R_m 為無因次楔型管內的平均半徑； $N_{Re,m}$ 為平均雷諾數； \mathbf{m} 為流體的黏度。

假設流體在收集器表面不產生滑動的情形(no-slip condition)，且在管中央的流速為最大時，則此流場的邊界條件為

$$u_r = u_z = 0 \quad \text{at } r = r_w \quad (2.10)$$

$$u_r = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (2.11)$$

利用(2.10)、(2.11)兩式的邊界條件，可以求得軸方向與徑方向的流體速度分佈(Chiang & Tien, 1985^[33])為

$$u_r = u_m \left(u_{r0}^* + R_m u_{r1}^* + R_m^2 u_{r2}^* \right) \frac{r_m^2}{r_w l_f} \quad (2.12)$$

$$u_{r0}^* = -2 \frac{dR_w/dZ}{R_w} (R^3 - R) \quad (2.13a)$$

$$u_{r1}^* = \frac{0.25}{R} N_{Re,m} \left\{ F \left[\frac{d^2 R_w/dZ^2}{R_w} - \left(\frac{dR_w/dZ}{R_w} \right)^2 \right] + \frac{dF}{dZ} \frac{dR_w/dZ}{R_w} \right\} \quad (2.13b)$$

$$u_{r2}^* = -0.5 \left\{ \left(9 \frac{dR_w}{dZ} \frac{d^2 R_w}{dZ^2} - R_w \frac{d^3 R_w}{dZ^3} \right) \frac{G}{R} + \left[5 \left(\frac{dR_w}{dZ} \right)^2 - R_w \frac{d^2 R_w}{dZ^2} \right] \frac{dG}{RdZ} \right\} \\ - 0.125 N_{Re,m} \left\{ 2 \frac{dR_w/dZ}{R_w} \left[\frac{d^2 R_w/dZ^2}{R_w} - \left(\frac{dR_w/dZ}{R_w} \right)^2 \right] \frac{E}{R} + \left(\frac{dR_w/dZ}{R_w} \right)^2 \frac{dE}{RdZ} \right\} \quad (2.13c)$$

$$u_z = u_m \left(u_{z0}^* + R_m u_{z1}^* + R_m^2 u_{z2}^* \right) \frac{r_m^2}{r_w^2} \quad (2.14)$$

$$u_{z0}^* = 2(1 - R^2) \quad (2.15a)$$

$$u_{z1}^* = -\frac{0.25}{R} N_{Re,m} \frac{dF}{dR} \frac{dR_w/dZ}{R_w} \quad (2.15b)$$

$$u_{z2}^* = 0.5 \left[5 \left(\frac{dR_w}{dZ} \right)^2 - R_w \frac{d^2 R_w}{dZ^2} \right] \frac{dG}{RdR} + 0.125 N_{Re,m} \left(\frac{dR_w/dZ}{R_w} \right)^2 \frac{dE}{RdR} \quad (2.15c)$$

其中

$$F = (R^8 - 6R^6 + 9R^4 - 4R^2)/9 \quad (2.16a)$$

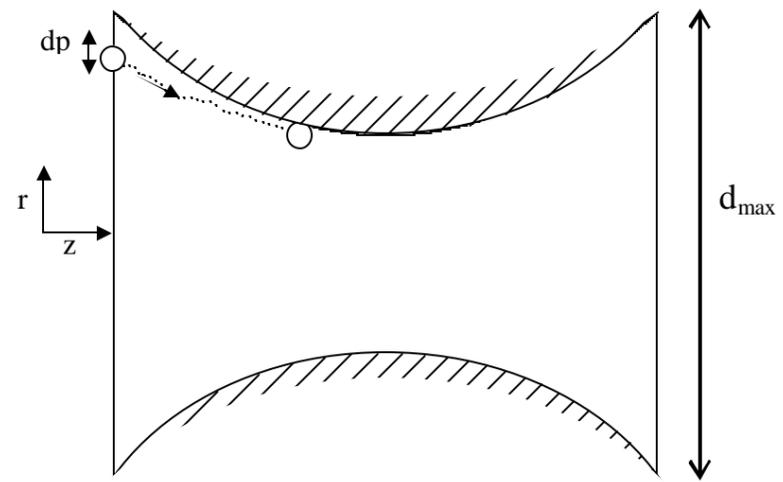
$$G = (R^2 - 1)R^2/3 \quad (2.16b)$$

$$E = (32R^{12} + 305R^{10} + 750R^8 - 713R^6 + 236R^4)/3600 \quad (2.16c)$$

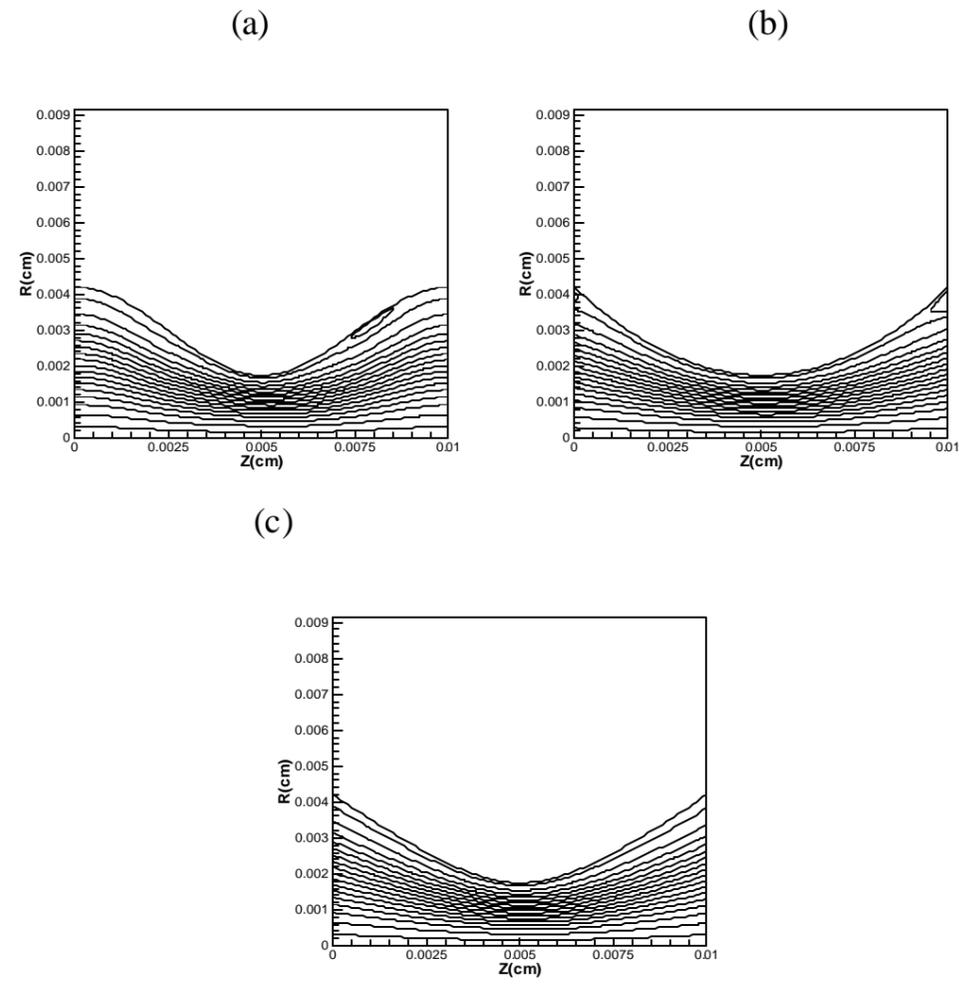
在此可藉由楔型管的管壁形狀，描述出膠體粒子進入此楔型管中時的流場分佈情形。圖(2-1)表示膠體粒子在楔型管中吸附軌跡的示意圖。

另外，藉由 SCT、PCT、HCT 的流場圖(圖(2-2-a)、圖(2-2-b)及圖(2-2-c))來瞭解不同的楔型管模型中的流體流速差異性，並藉此差

異性瞭解其對膠體粒子在收集器中的吸附與輸送現象的影響。由於在以往的論文中 SCT、PCT 及 HCT 的幾何形狀對吸附效率的比較已被詳盡的探討過(鄭偉佑, 2006^[2]), 本論文僅只採 PCT 來做探討。



圖(2-1) 膠體粒子在楔型管中的吸附軌跡示意圖。



圖(2-2) 楔型管管壁形狀及流場的示意圖($N_{RE}=1.0$)：(a)SCT；
(b)PCT；(c)HCT。

2-2 DLVO 理論

本文根據 Ruckenstein & Prieve(1976)^[21] , Rajagopalan & Kim(1981)^[22]及 Bhattacharjee et al.(1998)^[23]等人的論點，在進行軌跡分析時加入內部作用力的考量，而內部作用力則採用 DLVO 理論來描述。

此理論是研究在膠體溶液中加入電解質時，引起疏媒性膠體粒子接近時，所發生的相互作用能量及其整個膠體溶液穩定度的變化現象，為分別由 Derjaguin 和 Landau^[34]及 Verwey 和 Overbeek^[35]在 1941 年所發表的理論，故取其字首命名為 DLVO 理論。主要內容在探討膠體粒子與粒子相互靠近時的內部作用力，而根據這個理論，可知膠體粒子間主要的內部作用力有二：一為凡得瓦爾吸引力，又稱為倫敦力，是由於膠體粒子間電偶極相互作用所產生的吸引力；二為靜電排斥力，是粒子間電雙層互相重疊所造成的排斥力。

凡得瓦爾吸引力(V_{Lo})是由 van der Waals 氏提出，為描述兩個中性化學飽和分子(neutral chemically saturated molecules)間的吸引力，可以用來解釋非理想氣體(non-ideal gas)間的作用力。

而分子間的作用力可以分為三種形式：

1. 具永久性偶極分子間的相互配向(mutually orientated each other)所導致的分子間吸引力。

2. 偶極分子誘導(induce)其他分子偶極化，而產生的分子間作用力。

3. 非偶極分子間所產生的吸引力。

London 曾在 1930 年提出分子因不規則振動(fluctuations)所造成分子間的萬有吸引力，其力與分子間距離的六次方成反比關係，對分子集團而言，此吸引力具有可加成性。

根據 Ruckenstein & Prieve (1976) ^[21]，無因次凡得瓦爾作用的能量(V_{LO})可表示如下

$$V_{LO} = -N_{LO} \left[\frac{2(H+1)}{H(H+2)} + \ln H - \ln(H+2) \right] \quad (2.18)$$

其中

$$N_{LO} = \frac{A}{6k_B T} \quad (2.19a)$$

$$H = h/r_p \quad (2.19b)$$

在(2.18)至(2.19b)式中， N_{LO} 為無因次凡得瓦爾力參數； h 為膠體粒子表面到收集器表面的距離； A 為 Hamaker 常數； k_B 為波茲曼常數； T 為絕對溫度。

將無因次凡得瓦爾作用能量(V_{LO})對 h 微分可以求得凡得瓦爾作用力(F_{LO})如下

$$F_{LO} = \frac{k_B T dV_{LO}}{dh} = \frac{k_B T dV_{LO}}{r_p dH} = \frac{A}{6r_p} \left[\frac{1}{(H^2 + 2H)^2} \right] \quad (2.20)$$

靜電排斥力(V_{DL})，為兩帶電膠體粒子靠近至某一距離時，膠體粒子表面的電子雲會發生重疊現象(overlap)，而產生一巨大的電荷排斥力，使得此兩膠體粒子無法再繼續靠近。根據 Ruckenstein & Prieve (1976)^[21]，無因次電荷排斥作用能量(V_{DL})可表示如下

$$V_{DL} = N_{E1} \left\{ N_{E2} \ln \left[\frac{1 + \exp(-X)}{1 - \exp(-X)} \right] + \ln [1 - \exp(-2X)] \right\} \quad (2.21)$$

其中

$$N_{E1} = \frac{n r_p (j_1^2 + j_2^2)}{4k_B T} \quad (2.22a)$$

$$N_{E2} = \frac{2 \left(\frac{j_1}{j_2} \right)}{\left[1 + \left(\frac{j_1}{j_2} \right)^2 \right]} \quad (2.22b)$$

$$X = N_{DL} H \quad (2.22c)$$

$$N_{DL} = k r_p \quad (2.22d)$$

在(2.21)至(2.22d)式中， N_{DL} 為無因次電雙層參數； N_{E1} 為無因次第一電力參數； N_{E2} 為無因次第二電力參數； n 為流體的介電常數； j_1 為膠體粒子表面的電位； j_2 為收集器的表面電位； k 為電雙層厚度的倒數。

將無因次電荷排斥作用能量(V_{DL})對 h 微分可以求得電荷排斥作用力(F_{DL})如下

$$F_{DL} = \frac{k_B T dV_{DL}}{dh} = \frac{k_B T dV_{DL}}{r_p dH} = -\frac{2N_{E1} k_B T}{r_p} [N_{DL} \exp(-N_{DL} H)] \left[\frac{-N_{E2} + \exp(-N_{DL} H)}{1 - \exp(-2N_{DL} H)} \right] \quad (2.23)$$

則總能量(V_t)，總作用力(F_t)分別為

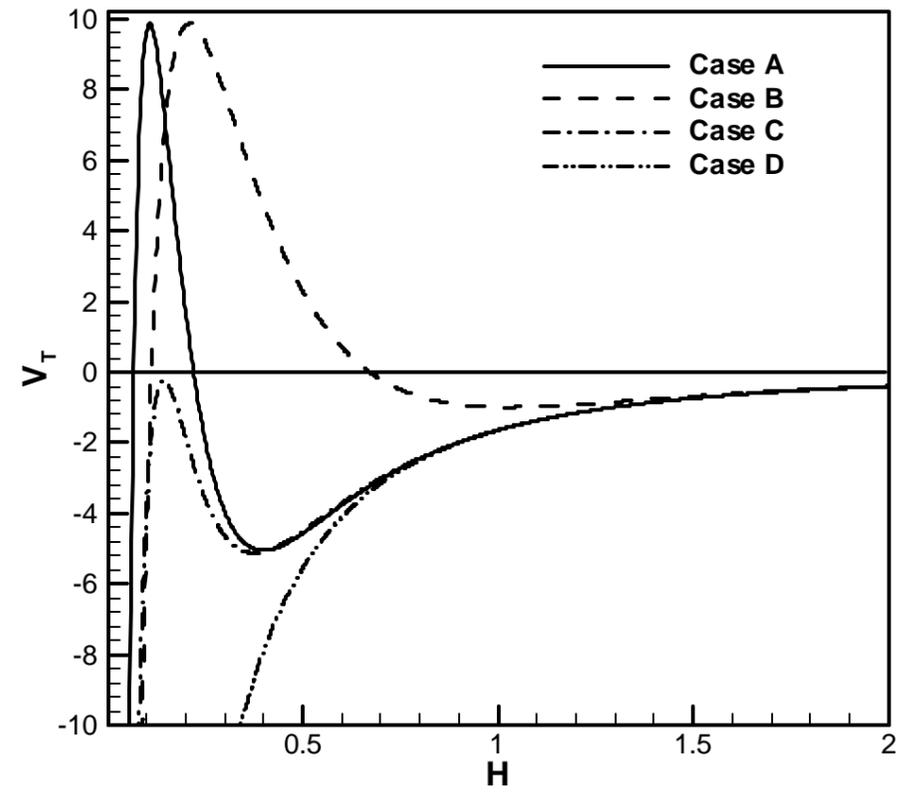
$$V_t = V_{LO} + V_{DL}$$

$$F_t = F_{LO} + F_{DL}$$

我們可以藉由 DLVO 能量圖來討論此 DLVO 內部作用能量對膠體粒子吸附行為的影響及膠體溶液的穩定度。膠體粒子在第一最大能障(primary maximum)的位置上會遇到很大的吸附障礙(energy barrier)，則此膠體溶液將呈現穩定的狀態;而在第二最小能障(secondary minimum)的位置上系統中的膠體會有絮凝(flocculation)的現象，所以 primary maximum 的高度與 secondary minimum 的深度將對膠體粒子的吸附行為產生很重要的影響。影響這兩個能量障礙的高度和深度需視 z (zeta 電位, potential)及電雙層的厚度(及 $1/k$ ，溶液的離子強度)值得大小。

從圖(2-3)可以發現，曲線 A 具有很大的 primary maximum，並同時具備 secondary minimum，故膠體粒子之收集效率會同時受此兩能障相對高度和深度的影響。與曲線 B、曲線 C、曲線 D 相較之下，這兩個陡峭能障的斜率變化將非常不利於膠體粒子的吸附。曲線 B 具有很大的 primary maximum，但其 secondary minimum 並不顯著，所

以膠體粒子只有在接近 primary maximum 的位置時才會遇到吸附阻礙，換言之靜電排斥力主導此能障。曲線 C 無 primary maximum，但有 secondary minimum，膠體粒子在 secondary minimum 的位置上會有絮凝的現象，所以影響膠體粒子之收集效率主要因素為 secondary minimum 的深度。此時若流體的剪切力過大，這些絮凝的膠體粒子反而會被沖走，而不會吸附於收集器的表面。曲線 D 則無所謂的 primary maximum 和 secondary minimum，表示當粒子與收集器間的凡得瓦爾吸引遠大於靜電排斥力，對於膠體粒子的吸附來說相當有利。



圖(2-3) DLVO 作用總能量 V_T 與 H 之關係圖。

2-2.1 電雙層理論

當大部分物質接觸到極性介質時，會經由其表面的離子化(ionization)、離子吸附(ion adsorption)、離子分解(ion dissolution) . . . 等反應機制，而產生表面電荷(surface electric charge)。當極性溶液接近表面帶有電荷的膠體粒子時，會影響此膠體周圍溶液中電荷離子的分佈情形。與膠體粒子表面相反的電荷離子會被吸引至膠體表面附近，但是具有相同電荷的離子則反而會游離擴散於溶液中，此種膠體表面電荷的分佈現象稱之為電雙層電荷分佈現象。

電雙層可視為由兩種電荷分佈區域所組成，包括靠近膠體表面包含吸附電荷離子之內電荷層及電荷離子藉由電場力及隨機熱運動分佈在溶液中之擴散區(diffuse region)。1910年 Gouy 及 1913年 Chapman 分別利用不同的簡化步驟及近似解法發展出描述電雙層中電荷擴散區電荷分佈的理論，其理論模式依據為：

膠體的表面假定為平面狀且攜帶均勻的電荷。

1. 電雙層擴散區域部分的電荷離子為點電荷(point charge)，且按
2. Boltzmann 理論分佈。
3. 溶劑分子影響此電雙層中電荷分佈情形的唯一方式為其介電常數(dielectric constant)值的大小，此常數在內電荷區和擴散區均相同。
4. 電解質假定為單一對稱的電解質。

當膠體粒子的粒徑與電雙層厚度的倒數相乘積遠大於 1 的時候
($kr_p \gg 1$)，可以忽略擴散電雙層的厚度，即 $r_p \gg k^{-1}$ ， k 值可以表示
為

$$k = \left[\frac{8pe^2}{nk_B T} \left(\frac{N_A C_0}{10^3} \right) \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

在(2.24)式中， e 為電子的電荷數，其值為 $1.6 \times 10^{-19} \text{ coulombs}$ ； n 為
流體的介電常數，其值為 $89 \times 10^{-12} \text{ coulombs } V^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ； T 為絕對溫
度，其值為 $298.15K$ ； N_A 為 Avogadro's 常數，其值 $6.03 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ 。

經由計算， k 值可以表示為

$$k^{-1} = \frac{3.07 \times 10^{-8}}{\sqrt{C_0}} \quad (cm) \quad (2.25)$$

2-3 布朗運動

西元 1827 年，英國植物學家勞伯 布朗 (Robert Brown) 利用一般的顯微鏡觀察懸浮於水中的花粉粒時，發現這些花粉粒會做連續快速而不規則的隨機移動，這種移動稱為布朗運動 (Brownian motion)。布朗運動之所以產生，乃是因膠體粒子被其四周的分子連續不斷的撞擊所造成的一種運動(在溶液中於正常的情況下，對一特定的膠體粒子，每秒約受到 10^{20} 次的撞擊。)。

膠體粒子的粒徑在 $5\ \mu\text{m}$ 以上時，布朗運動的效應不顯著，但是當膠體粒子的粒徑小於 $5\ \mu\text{m}$ 時，其布朗運動現象則對膠體粒子的吸附行為有相當明顯的影響。本論文模擬膠體粒子粒徑為 $d_p=0.114\ \mu\text{m}$ ，它們的布朗運動行為對其吸附效率的影響甚大，其詳細解析將見於第四章。

膠體布朗運動是無規則性的，就單一膠體粒子而言，膠體粒子向各個方向運動的機率均相等。但是在膠體濃度較高的區域，由於單位溶液體積內的膠體粒子數較周圍多，因此必定會往濃度低的方向進行運動，所表現出因濃度差而產生的擴散現象，可以說是擴散式布朗運動的巨觀表現。

本論文將膠體布朗運動視為一個隨機的過程(又稱為 Gaussian white noise 過程)，並令 $A(t)$ 獨立於膠體粒子速度 $V(t)$ 外，則

$$\begin{cases} \langle A(t) \rangle = 0 \\ \langle A(t)A(t-t) \rangle = K_1 w(t-t) \end{cases} \quad (2.17)$$

其中 $w(t-t)$ 為脈衝函數(impulse function) , 而 t 為一極短暫的時間過程。

2-4 擴散泳

擴散泳(Diffusiophoresis),是膠體粒子受到溶液中巨觀溶質分子濃度的影響而進行的泳動。於巨觀的電解質濃度梯度(electrolyte gradient)中,假設其濃度僅只稍微呈不均勻分佈的情況下,則膠體粒子的擴散泳速度(v_{Diff})可表示為(Anderson, 1988^[7])

$$V_{Diff} = k_D \nabla \ln C_e \quad (2.26)$$

$$\nabla \ln C_e = \frac{1}{C_e} \nabla C_e \quad (2.27a)$$

$$\text{其中, } k_D = \frac{e}{8\pi h} \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \left[u_0 + (\mathbf{k}a)^{-1} u_1 \right] \quad (2.27b)$$

$$u_0 = 2\mathbf{b}z - 4\ln(1-r^2) \quad (2.27c)$$

$$u_1 = -6\mathbf{b}z - \frac{21}{8}z^2 - O(z)^3 \quad (2.27d)$$

$$\mathbf{b} = \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \quad (2.27e)$$

$$r = \tan\left(\frac{z}{4}\right) \quad (2.27f)$$

此處 C_e 為電解質濃度, u_0 、 u_1 分別都是 z 的函數(u_0 、 u_1 分別定義於(2.27c)、(2.27d)), D_{\pm} 為電解質離子的擴散係數。

(2.26)式顯示,擴散泳速度和膠體粒子的大小及形狀無關。然而,此結果的成立要基於以下列的假設:膠體粒子表面和溶質間作用的範圍侷限於以Debye遮蔽長度(Debye screening length)之內且電解質完全均勻的溶解於溶液中,視為理想溶液。而以Nernst-Planck equation描述電解質離子傳送,且溶質分子(diffuse solute species)

在 DLVO 交互作用層內由於不均勻的 ” 局部滲透流 ” (local osmotic flow) 所造成的極化效應或稱鬆弛效應 (relaxation effect) 現象可以被忽略。

本節係考慮一半徑為 r_p 的球型膠體粒子，在垂直其中心軸且平行於收集器表面方向的擴散泳運動，我們需校正球型膠體粒子垂直和平行於收集器表面之擴散泳運動速度 (Keh & Hsu (2000) ^[43])。其中，球型膠體粒子垂直於收集器表面之擴散泳運動速度可表示為

$$V_{D\text{diff}} = k_D \nabla \ln C e F_1(I) \quad (2.28)$$

其中

$$I = r_p/d \quad (2.29a)$$

$$F_1(I) = 15.095I^6 - 39.083I^5 + 38.002I^4 - 17.093I^3 + 2.3135I^2 - 0.2374I + 1.0006 \quad (2.29b)$$

球型膠體粒子平行於收集器表面之擴散泳運動速度可表示為

$$V_{D\text{diff}} = k_D \nabla \ln C e F_2(I) \quad (2.30)$$

$$F_2(I) = 1 - \frac{1}{16}I^3 + \frac{1}{8}I^5 - \frac{25}{256}I^6 \quad (2.31)$$

理論上，擴散泳由兩種效應促使膠體粒子移動，分別為(1)電泳 (electrophoresis)、(2)化學泳 (chemiophoresis)。其中電泳是由於電解質濃度梯度的存在，且因為陰陽離子的可動度不相等 (和 b 成正比)，為了使陰陽離子擴散通量相等以維持電中性，使得溶液中無靜電流出現，所產生的整體誘導電場而引起的泳動。化學泳則起源於和

膠體粒子表面帶相反電性之離子的吸引，使粒子表面受到靜電力不均勻的分佈而導致膠體粒子的泳動，此行為類似非電解質溶液中的擴散泳現象，擴散泳速度的總合為 $F(e)$ 和 $F(c)$ 的相加。

$$k_D = \frac{e}{8\pi h} \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 [bF^{(e)} + F^{(c)}]$$

此處 $F(e)$ 為 Zeta 電位的偶函數， $F(c)$ 為 Zeta 電位的奇函數。

$F(e)$ Zeta 電位的偶函數，意指的是當 f 和 Zeta 值為正負同號時，膠體粒子將會往高濃度的方向移動，反之，則向低濃度的方向移動。

$F(c)$ Zeta 電位的奇函數通常為正值；不過於近年來也有學者指出於某特定 z 和 ka 值下， $F(c)$ 為負值。

在電解質溶液 KCl 中，正負離子的擴散係數相等 ($b \approx 0$) 下，化學泳效應主控了膠體粒子的速度。另一個例子為電解質 LiCl，其正負離子的擴散係數 (b) 為很大的負值，主要描述膠體粒子的速度為電泳。本論文採取電解質 NaCl，其正負離子的擴散係數將不相等 ($b = -0.2$)，膠體粒子的擴散泳速度包含化學泳和電泳兩種效應，因此擴散泳速度並不會形成 Zeta 電位的偶函數或奇函數 (Anderson, 1988^[7])。

2-5 減速效應

根據 Spielman & Fitzpatrick (1973)^[10]的定義，在水溶膠中，當膠體粒子靠近一收集器表面時會產生一個減速的效應，稱之為 hydrodynamic retardation effect，包含三種減速因子(retardation factor)： $F_1(H)$ 、 $F_2(H)$ 、 $F_3(H)$ 。其中 H 的定義與(2.19b)式相同。而 $F_1(H)$ 、 $F_2(H)$ 、 $F_3(H)$ 分別為正向、拖曳力及切線方向的減速因子。

