第 二 章 文獻回顧

本論文研究主要是探討具布朗運動行為的膠體粒子，在楔型管流場中通過楔型管收集器時的收集效率，並探討膠體粒子楔型管收集器表面上進行多層吸附時的現象。為了得到膠體粒子合理的吸附模擬結果，我們必須了解在楔型管收集器中流場的分佈情形，以及膠體粒子和收集器間的凡得瓦爾力和電荷排斥力，對其膠體粒子進行多層吸附時的影響。因此本章分成幾個部份來討論（1）楔型管收集器周圍的流場分佈，（2）Langevin 方程式，（3）DLVO 理論，（4）遮蔽效應。

2-1 楔型管收集器模型內的流場分佈

為了描述楔型管收集器周圍流場的分佈情形，本文中做了以下假設：楔型管收集器可視為一個基本單位（UBE，unit bed），即一個楔型管，其膠體粒子進入此楔型管的系統示意圖如圖(2-1)所示。令此楔型管的入口半徑與直徑分別為 r_{max} 和 d_{max}，最窄半徑與直徑為 r_c 和 d_c。而其中的r_{max} 和 r_c 可表示為(Pendse & Tien,1982[1])

$$r_c = \frac{dc}{2} = 0.175 d_f \qquad (2\text{-}1)$$

$$r_{\max} = \frac{d_{\max}}{2} = \frac{1}{2}\left[\frac{\varepsilon(1-s_{wi})}{1-\varepsilon}\right]^{1/3} d_f \tag{2-2}$$

S_{wi}為過濾床的不可還原飽和度，可由壓力飽和圖求得。一般而言，玻璃珠濾床為0.111，砂濾床為0.127(Payatakes et al., 1973[2])。ε則為過濾床的孔隙度。

至於本論文所用的兩種楔型管管型為： PCT (parabolic constricted tube)(Payatakes et al,1973[2,3]; Neira & Payatakes, 1978[4])以及SCT(sinusoidal constricted tube) (Fedkiw & Newman, 1977[5], 1979[6])。這兩種model的幾何形狀可用下列的方程式加以描述（如圖2-2、2-3）

PCT：

$$r_w = r_c + 4(r_{\max} - r_c)\left(0.5 - \frac{z}{l_f}\right)^2 \tag{2-3}$$

SCT :

$$r_w = \frac{r_c + r_{\max}}{2}\left[1 + \left(\frac{r_{\max} - r_c}{r_{\max} + r_c}\right)\cos\left(2\pi\frac{z}{l_f}\right)\right] \tag{2-4}$$

l_f ：楔型管長

PCT和SCT楔型管都是入口的管徑比最寬，中端的管徑最窄，但是當膠體粒子在PCT收集器進行多層吸附時，PCT收集器會有入口效應，也就是膠體粒子吸附的位置有可能在入口處，所以在PCT收集器中，從入口到中端都是膠體粒子的吸附範圍。而在SCT收集器中，膠體粒子在進行吸附時，只會吸附在SCT收集器的中端區域，所以膠體粒子的多層吸附效應也發生在此。因為兩個收集器吸附範圍的不同，使得膠體粒子只吸附在中端區域的SCT收集器，較易因為膠體粒子的多層吸附影響而阻塞，因此阻塞後的吸附效率將大為提高。

在此楔型管中若假設流體的密度一定，並為不可壓縮的牛頓流體(incompressible Newtion fluid)，其流力線函數可表示為

$$E^4\psi = 0 \qquad (2\text{-}5)$$

若速度分量以軸對稱的二維圓柱座標系表示，則

$$u_r = \frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial z} \qquad (2\text{-}6)$$

$$u_z = -\frac{1}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} \qquad (2\text{-}7)$$

$$E^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (2\text{-}8)$$

若流體滿足在收集器表面不滑動且在管中央流速最大，則邊界條件為：

$$u_r = u_z = 0 \qquad \text{當} \quad r = r_w \tag{2-9}$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial r} = 0 \qquad u_r = 0 \qquad \text{當} \quad r = 0 \tag{2-10}$$

則可解得此楔型管中零階、一階及二階流力線的擾動解為(Chow & Soda, 1972[7])

$$\psi_0^* = 0.5(R^4 - 2R^2) \tag{2-11}$$

$$\psi_1^* = 0.25 N_{\mathrm{Re},m} \frac{dR_W / dZ}{R_W} \left[\frac{1}{9} (R^4 - 6R^6 + 9R^4 - 4R^2 \right] \tag{2-12}$$

$$\psi_2^* = -0.5 \left[5 \left(\frac{dR_W}{dZ} \right)^2 - R_w \frac{d^2 R_W}{dZ^2} \right] \frac{(R^2 - 1)^2 R^2}{3}$$

$$-0.125 N_{\mathrm{Re},m} \left(\frac{dR_w / dZ}{R_W} \right)^2 \left[32R^{12} - 305R^{10} + 750R^8 - 713R^6 + 236R^4 \right] / 3600 \tag{2-13}$$

$$\psi^* = \frac{\psi}{u_m r_m^2} = \psi_0^* + R_m \psi_1^* + R_m^2 \psi_2^* \tag{2-14}$$

其中

$$Z = z / l_f \tag{2-15}$$

$$R_W = r_W / r_m \tag{2-16}$$

$$R = r / r_w \tag{2-17}$$

$$R_m = r_m / l_f \tag{2-18}$$

$$r_m = \frac{1}{l_f}\int_0^{l_f} r_W \, dz \tag{2-19}$$

$$N_{\mathrm{Re},m} = \frac{u_m r_m \rho_f}{\mu} \tag{2-20}$$

利用(2-9)、(2-10)兩式，可求得r 方向與z 方向的楔型管速度分佈為(Chiang &Tien, 1985[8])

$$u_{r0}^{*} = -2\frac{dR_W / dZ}{R_W}(R^3 - R) \tag{2-21}$$

$$u_{r1}^{*} = \frac{0.25}{R} N_{\mathrm{Re},m}\left\{F\left[\frac{d^2R_w / dZ^2}{R_w} - \left(\frac{dR_W / d_Z}{R_W}\right)^2\right] + \frac{dF}{dZ}\frac{dR_W / d_Z}{R_W}\right\} \tag{2-22}$$

$$u_{r2}^{*} = -0.5\left\{\left(9\frac{dR_W}{dZ}\frac{d^2R_W}{dZ^2} - R_W\frac{d^3R_W}{dZ^3}\right)\frac{G}{R} + \left[5\left(\frac{dR_W}{dZ}\right)^2 - R_W\frac{d^2R_W}{dZ^2}\right]\frac{dG}{RdZ}\right\}$$

$$-0.125N_{\mathrm{Re},m}\left\{2\frac{dR_W / dZ}{R_W}\left[\frac{d^2R_W / dZ^2}{R_W} - \left(\frac{dR_W / dZ}{R_W}\right)^2\right]\frac{E}{R} + \left(\frac{dR_W / dZ}{R_W}\right)^2\frac{dE}{RdZ}\right\}$$

$$\tag{2-23}$$

$$u_{z0}^{*} = 2\left(2 - R^2\right) \tag{2-24}$$

$$u_{z1}^{*} = -\frac{0.25}{R} N_{\mathrm{Re},m} \frac{dF}{dR} \frac{dR_W / dZ}{R_W} \tag{2-25}$$

$$u_{z2}^{*} = 0.5\left[5\left(\frac{dR_W}{dZ}\right)^2 - R_W \frac{d^2 R_W}{dZ^2}\right]\frac{dG}{RdR} + 0.125 N_{\mathrm{Re},m}\left(\frac{dR_W / dZ}{R_W}\right)^2 \frac{dE}{RdR} \tag{2-26}$$

$$u_r = u_m\left(u_{r0}^{*} + R_m u_{r1}^{*} + R_m^2 u_{r2}^{*}\right)\frac{r_m^2}{r_w l_f} \tag{2-27}$$

$$u_z = u_m\left(u_{z0}^{*} + R_m u_{z1}^{*} + R_m^2 u_{z2}^{*}\right)\frac{r_m^2}{r_w^2} \tag{2-28}$$

其中

$$F = \left(R^8 - 6R^6 + 9R^4 - 4R^2\right)/9 \tag{2-29}$$

$$G = \left(R^2 - 1\right)R^2 / 3 \tag{2-30}$$

$$E = \left(32R^{12} + 305R^{10} + 750R^8 - 713R^6 + 236R^4\right)/3600 \tag{2-31}$$

如此，我們便可得到 PCT 和 SCT 楔型管中流場的分佈，並可更深入的了解膠體粒子在此流場中運動吸附時的各種物理現象。圖(2-4)為 PCT 的流場圖，圖(2-5)為 SCT 的流場圖。

2-2 Langevin 方程式

因為以往大多是採用對流擴散(convective-diffusion)方程式，來分析膠體粒子在收集器表面的吸附現象。但由於此方程式是建立在 Eulerian 座標系統上，所以無法解釋膠體粒子的隨機布朗運動行為。為了模擬膠體粒子隨機布朗運動的吸附軌跡，我們利用 Langevin 方程式(Ramarao et al., 1994[9]; Chang & Whang, 1997[10], 1998[11])敘述作用於膠體粒子上的力平衡現象。

Langevin 方程式如下：

$$m_p \frac{dV}{dt} = F_d + F_r + F_e \tag{2-32}$$

其中

m_p：膠體粒子的質量

V：膠體粒子的速度

t ：時間

F_d：流體拖曳力

F_r：隨機碰撞力

F_e：外力

外力 F_e 包含有浮力、重力、膠體粒子與收集器間的內部作用力（interaction force）。在本文中所討論的膠體粒子比重假設與水的比重相同，故浮力與重力項並不于考慮。

外力 F_e 可表示如下：

$$F_e=F_{LO}+F_{DL} \tag{2-33}$$

流體拖曳力 F_d 可表示如下：

$$F_d = m_p \beta (U - V) \tag{2-34}$$

其中

U：流體速度

V：膠體粒子速度

β：磨擦係數

對於一球型膠體粒子，在低雷諾數下可將 β 表示為：

$$\beta = \frac{6\pi r_p \mu}{C_s m_p} \tag{2-35}$$

其中

μ：流體黏度

r_p：膠體粒子半徑

C_s：Cunningham 修正因子

（在水溶液中，膠體的 C_s 值一般為 1.0）

膠體粒子隨機碰撞力 F_r 則表示如下：

$$F_r = m_p A(t) \tag{2-36}$$

其中

A(t)：隨機布朗加速度（Random Brownian Acceleration）

布朗運動是膠體系統的一大特徵，今日所謂的布朗運動，是 Robert Brown 使用光學顯微鏡觀察花粉時，發現這些花粉粒子不斷的重複複雜與不規則的運動。要瞭解這個運動的源由是十九世紀到二十世紀初物理界的一大問題，在 1828 年 Robert Brown 有系統性的描述他在顯微鏡下看到小粒子做不規則的運動，之後 Gouy 很仔細的排除各種外在原因如液體蒸發，顯微鏡晃動，而確認布朗運動是微小粒子的自發現象，但是沒有好的微觀解釋。直到 1905 年，愛因斯坦(Albert Einstein)寫下他被引用最多的論文，由微觀的角度並量化解釋這個現象，粒子在液體的不規則運動事實上是來自於液體分子隨意的撞擊。

一般而言，對於較大之膠體粒子（直徑 5μm 以上），布朗運動並不明顯，但若是考慮小膠體粒子（即直徑 5μm 以下），則布朗運動所引起的吸附效應

就不能忽略。而因為布朗運動的性質特殊，這麼多年來已經成為純數學和應用數學所積極探討的對象。在本文的理論模式中，假定 A(t)獨立於膠體粒子速度 V(t)外，另外視膠體的布朗運動為一隨機過程。

其 A(t)可表示如下：

$$\begin{cases} <A(t)>=0 \\ <A(t)A(t+\tau)>=K_1\delta(t-\tau) \end{cases} \tag{2-37}$$

其中 δ(t-τ)為一脈衝函數（impulse function），τ 則為一極短時間。

2-3 DLVO 理論

本文根據 Ruckenstein & Prieve(1976)[12]，Rajagopalan & Kim(1981)[13]的論文，在進行軌跡分析時加入內部作用力的考量，而在此內部作用力上，我們採用 DLVO 理論來描述。

DLVO 理論是由 Deryagin、Landau、Verwey 及 Overbeek 等四人所提出研究發展出的理論，取各姓氏第一字母的縮寫即謂之 DLVO 理論。DLVO 理論的主要內容為描述膠體之間作用能量與其間隔距離變化的關係，而此作用能量係由電荷排斥力（electrical double-layer repluive force）和凡得瓦爾吸引力（van der waals force）所加成在一起的。

凡得瓦爾吸引力是由於膠體間分子的電偶極（dipole moment）相互作用所引起的吸引力。電荷排斥力則為膠體和膠體間的電荷擴散層相互交疊所造成的排斥力。依據 Rajagopalan&Kim[13]的論文，無因次凡得瓦爾作用力能量（V_{LO}）可表示如下:

$$V_{LO} = -N_{LO}\left[\frac{2(H+1)}{H(H+2)} + \ln H - \ln(H+2)\right] \tag{2-38}$$

其中

$$N_{LO} = \frac{A}{6k_B T} \tag{2-39}$$

$$H = h / r_p \tag{2-40}$$

h：膠體粒子表面到收集器表面的距離（cm）

r_p：膠體粒子半徑（cm）

A：Hamaker 常數（erg）

k_B：波茲曼常數（Boltzmann constant，1.38048×10^{-16} erg/k）

T：絕對溫度（K）

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

$$F_{LO}=\frac{(k_BT)dV_{LO}}{dh}=\frac{A}{3r_p}\left[\frac{2}{(H^2+2H)^2}\right] \tag{2-41}$$

同理，根據 Rajagopalan&Kim[13]無因次電荷排斥力能量（V_{DL}）可表示如下：

$$V_{DL}=N_{E1}\left\{N_{E2}\ln\left[\frac{1+\exp(-x)}{1-\exp(-x)}\right]+\ln[1-\exp(-2x)]\right\} \tag{2-42}$$

其中

$$N_{E1}=\frac{\nu r_p\left(\varphi_1^2-\varphi_2^2\right)}{4k_BT} \tag{2-43}$$

$$N_{E2}=\frac{2\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)}{\left[1+\left(\frac{\varphi_1}{\varphi_2}\right)^2\right]} \tag{2-44}$$

$$X=N_{DL}H \tag{2-45}$$

$$N_{DL}=\kappa r_p \tag{2-46}$$

而

v：流體介電常數

φ_1：膠體粒子的表面電位

φ_2：收集器的表面電位

k ：電雙層厚度的倒數

同理, 將無因次電荷排斥力能量(V_{DL})對 h 微分可求得電荷排斥力(F_{DL})如下：

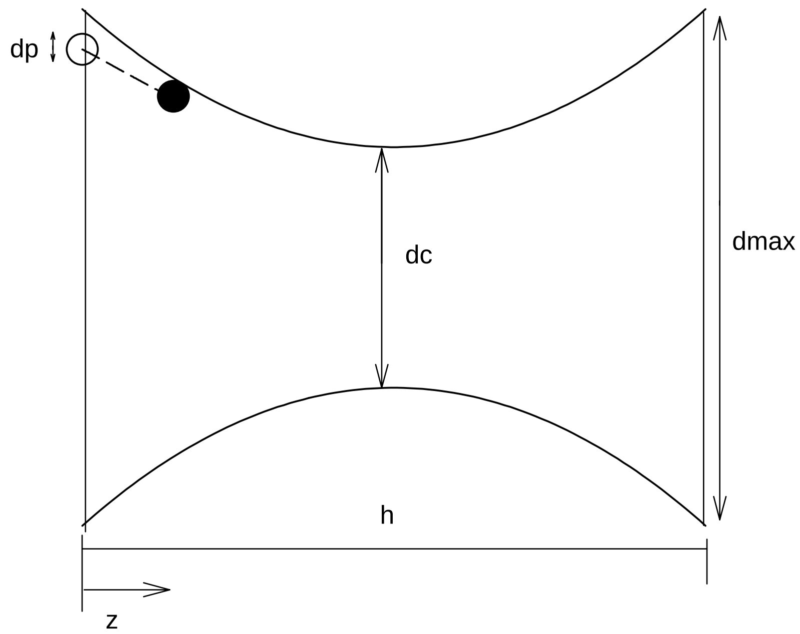
$$
\begin{aligned}
F_{DL} &= \frac{(k_B T)dV_{DL}}{dh} = \frac{(k_B T)dV_{DL}}{r_p dH} \\
&= \frac{2k_B T N_{E1}}{r_p}\left[\frac{N_{DL}\exp(-N_{DL}H)}{1-\exp(-2N_{DL}H)}\right]\left[N_{E2}-\exp(-N_{DL}H)\right]
\end{aligned}
\tag{2-47}
$$

我們可以藉由作圖，來討論 DLVO 內部作用力能量對膠體粒子膠凝吸附的影響。圖（2-6)、（2-7)、（2-8)、（2-9）為內部作用力能量 Vt 與距離 H 之關係圖，其中 V_{LO} 與 V_{DL} 分別只考慮凡得瓦爾吸引力或電荷排斥力的情形， V_t 則為 V_{LO} 與 V_{DL} 之總合 (即 $V_t=V_{LO}+V_{DL}$)。圖 (2-6) 有很大的 primary maximum，對膠體粒子而言是很大的吸附能障，而在 secondary minimum 的位置會有粒子積聚(accumulation)的現象，此兩能障為影響膠體收集效率的主要因素。圖（2-7）的曲線有 primary maximum，但在 secondary minimum 並不顯著。圖 (2-8) 的曲線無 primary maximum，但有 secondary minimum。圖（2-9）的曲線為膠體粒子與收集器間沒有電荷排斥力的情形（即

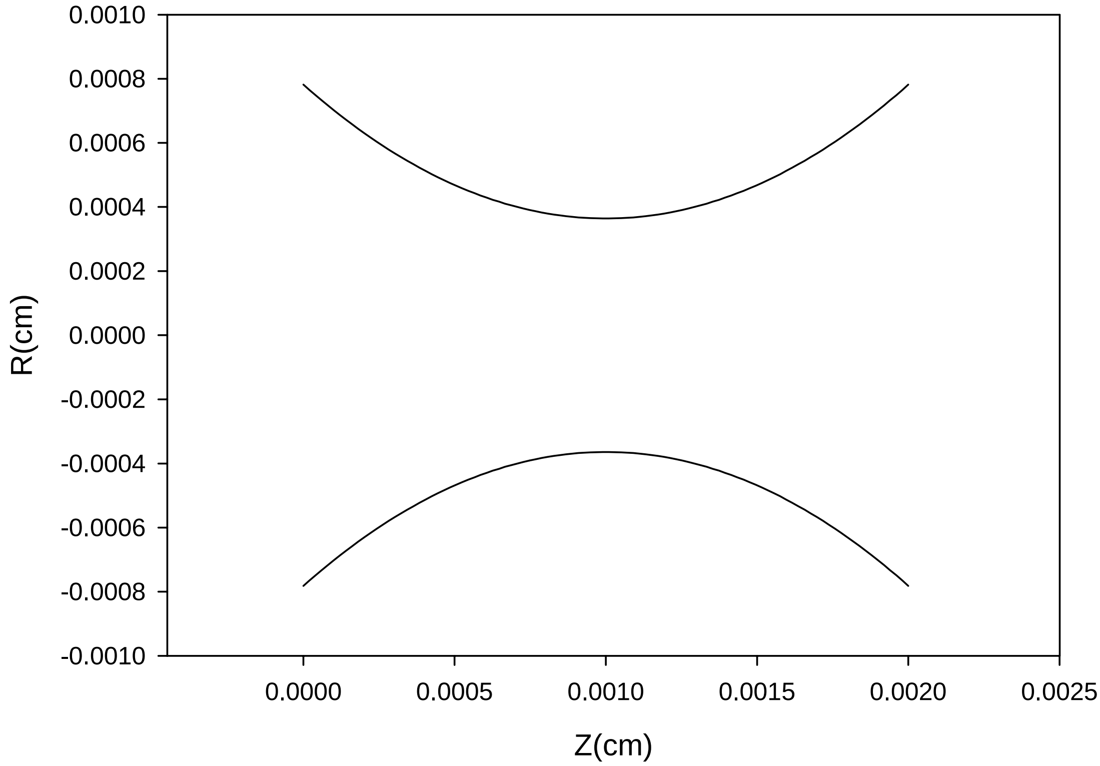
$V_t=V_{LO}$)，故無 primary maximum 與 secondary minimum，因此凡得瓦爾吸引力為其影響收集效率的主要因素。

2-4 遮蔽效應（Shadow Effect）

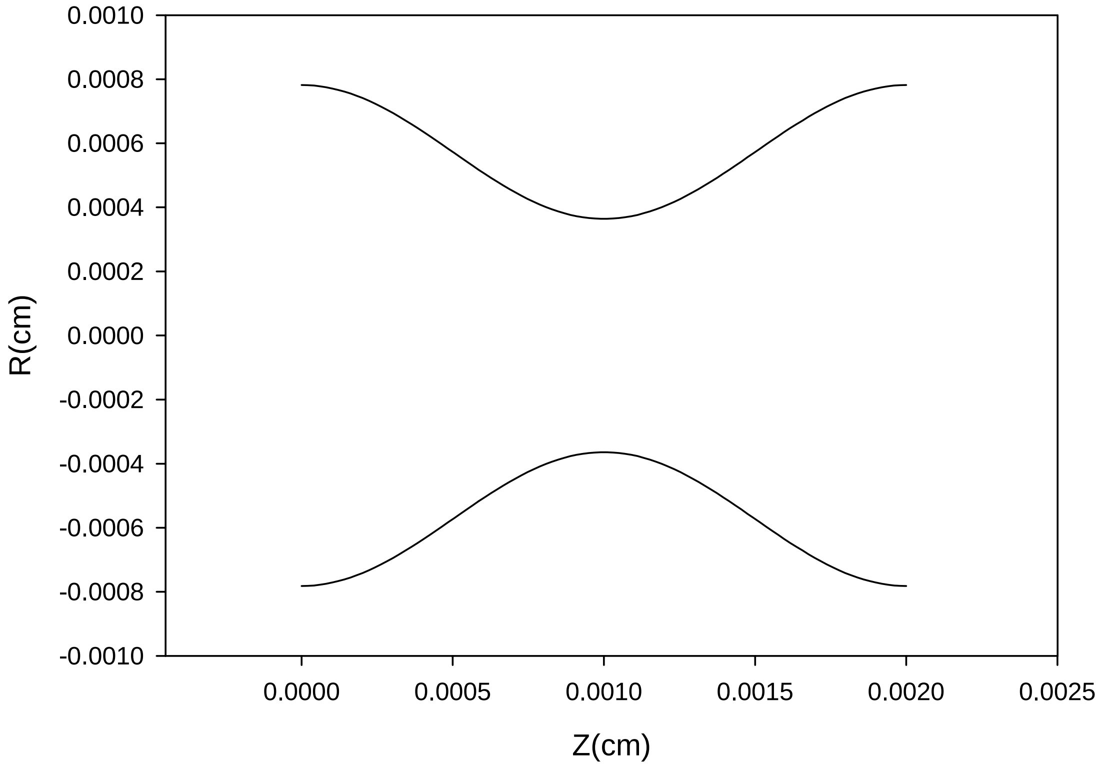
在 Tien&Wang(1977)的論文中提到，在膠體粒子吸附過程中有一個特別的效應是需要考慮的，即是已吸附的膠體粒子對後續膠體吸附時所產生的遮蔽效應（shadow effect)。故在本論文中，亦將此膠體粒子吸附時所造成的遮蔽效應考慮在電腦模擬的過程中。（如圖 2-10 所示）假設一膠體粒子 A 吸附於收集器上之 B 點，則此膠體在 B 點處所產生的陰影(斜線部分，即 $B'BB''$）區域內，無法再次吸附其他的後至膠體粒子，隨後而至的膠體粒子只能不被吸附或者吸附於膠體粒子 A 之上，因此將會形成多層吸附之型態(如圖 2-11)。本論文所探討的題目正是膠體粒子在楔型管收集器上的多層吸附現象。



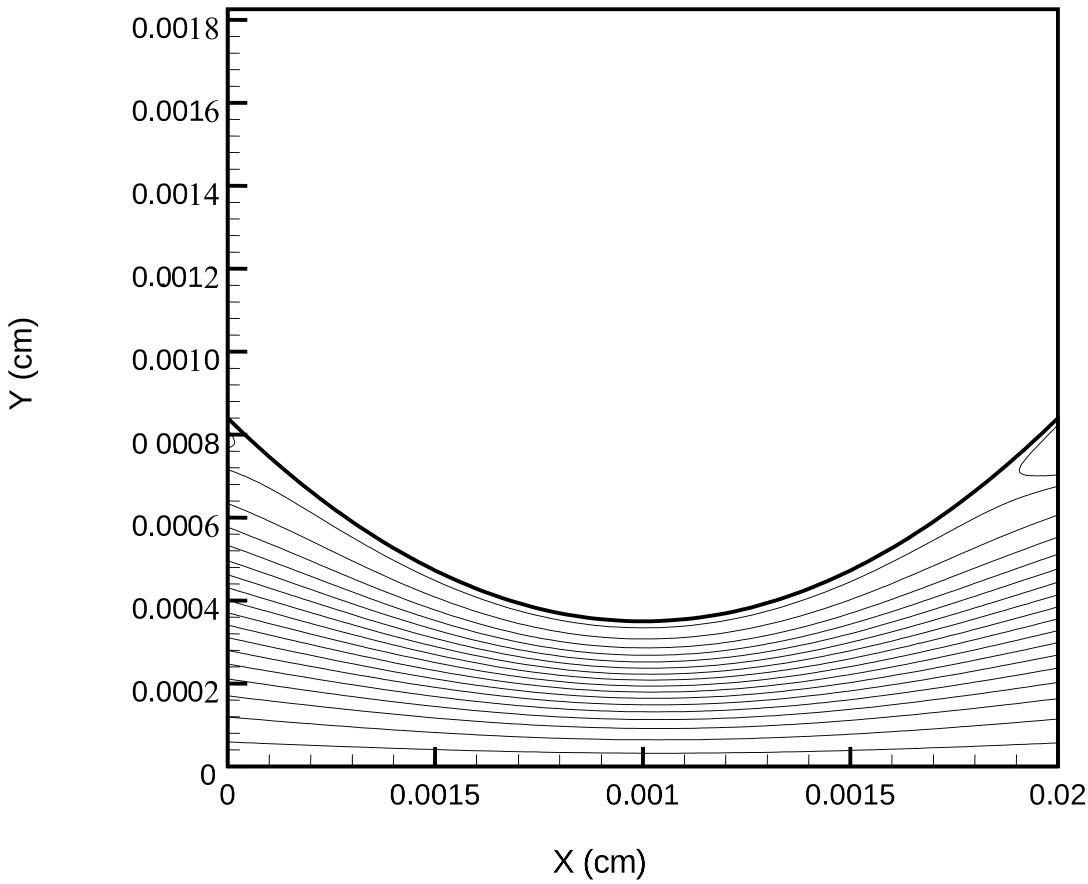
圖（2-1）膠體粒子進入 PCT 楔型管時的吸附系統示意圖



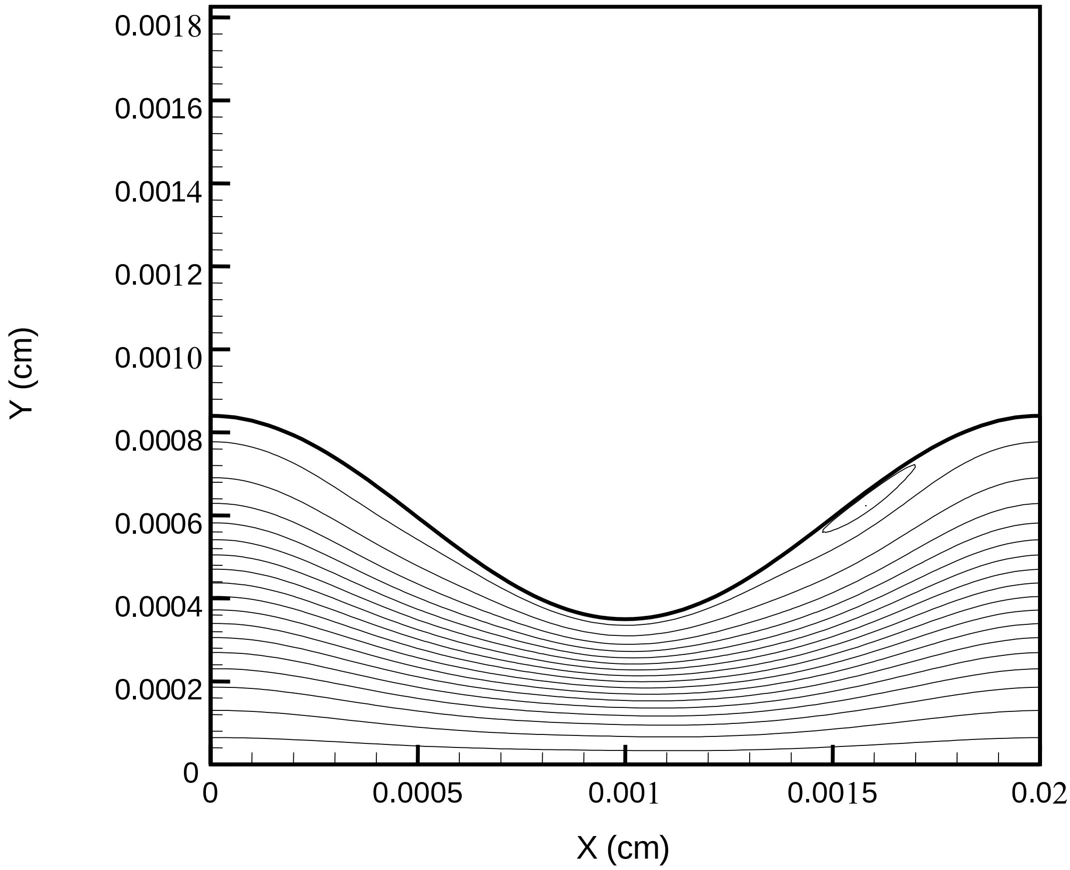
圖（2-2） PCT 收集器的幾何圖形示意圖



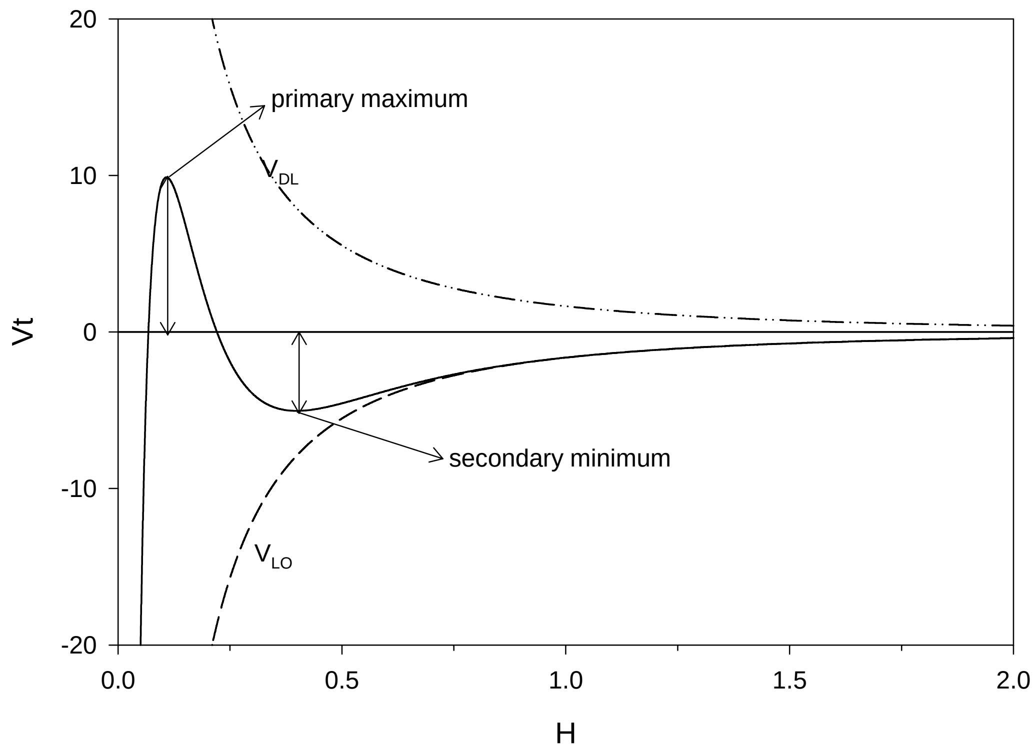
圖（2-3） SCT 收集器的幾何圖形示意圖



圖（2-4） PCT 流場的示意圖

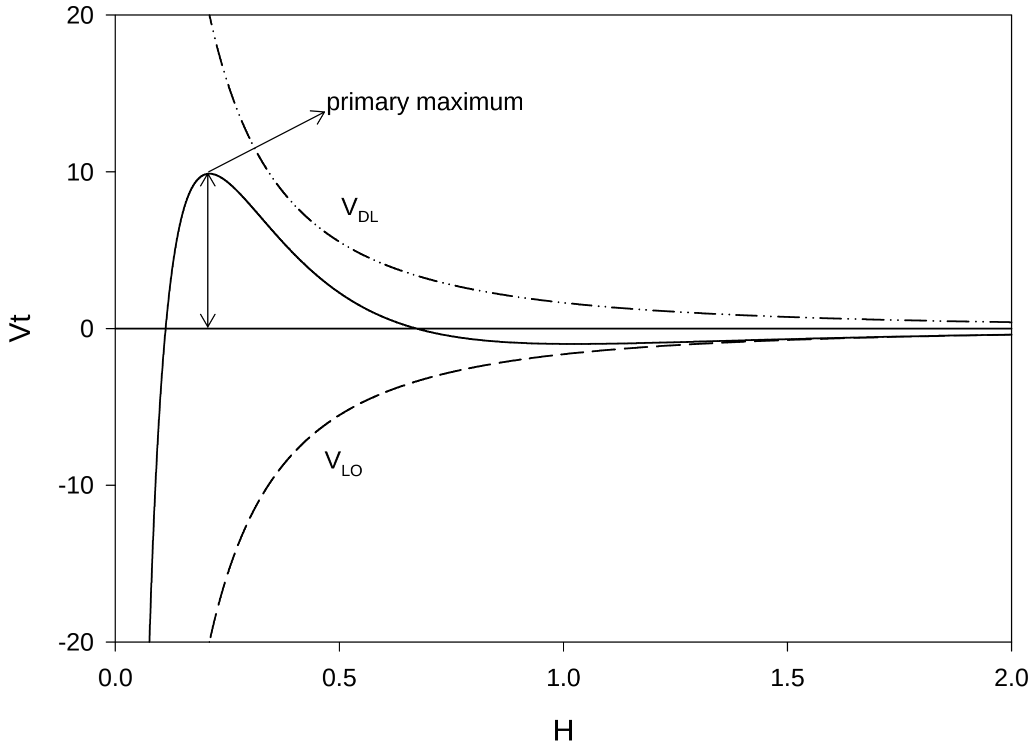


圖（2-5） SCT 流場的示意圖



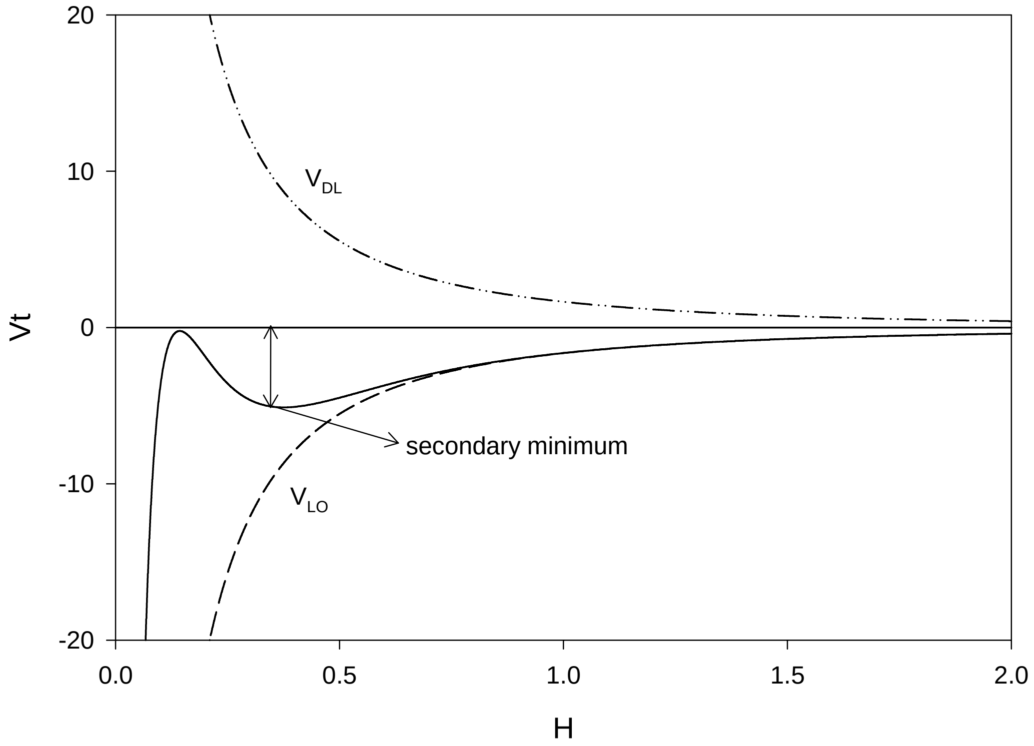
圖（2-6） DLVO 無因次內部做用力能量與無因次距離之關係。

圖中 V_{LO} 為無因次凡得瓦吸引力能量，V_{DL} 為無因次荷排斥力能量，$V_t=V_{LO}+V_{DL}$。有 primary maximum 和 secondary minimum。



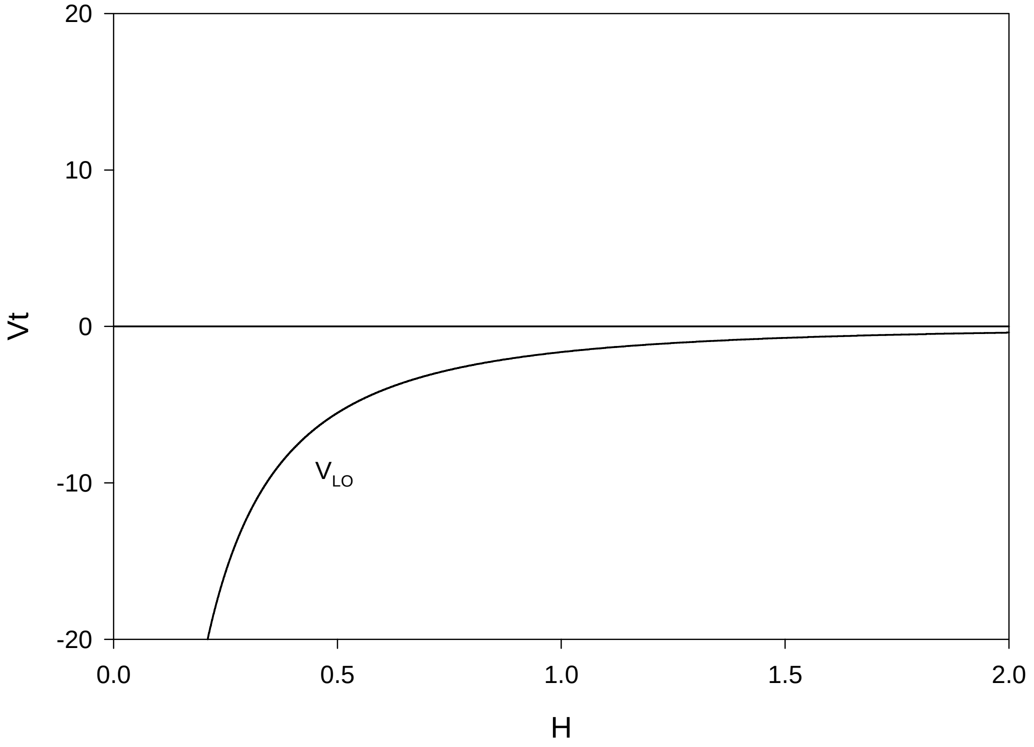
圖（2-7） DLVO 無因次內部做用力能量與無因次距離之關係。

圖中 V_{LO} 為無因次凡得瓦吸引力能量，V_{DL} 為無因次電荷排斥力能量，$V_t=V_{LO}+V_{DL}$。有 primary maximum，沒有 secondary minimum。



圖（2-8） DLVO 無因次內部做用力能量與無因次距離之關係。

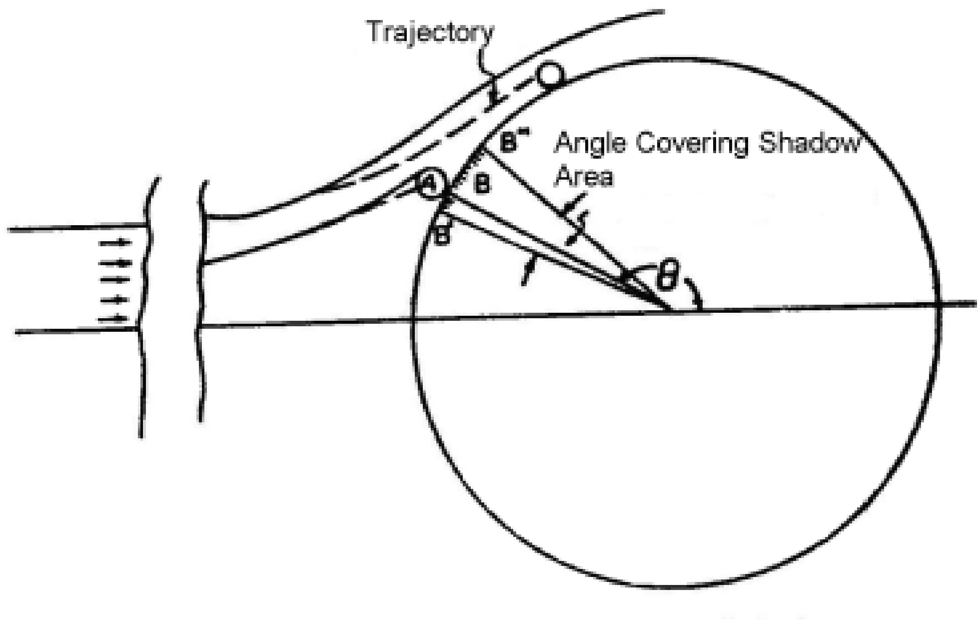
圖中 V_{LO} 為無因次凡得瓦吸引力能量，V_{DL} 為無因次電荷排斥力能量，$V_t=V_{LO}+V_{DL}$。沒有 primary maximum，但有 secondary minimum。



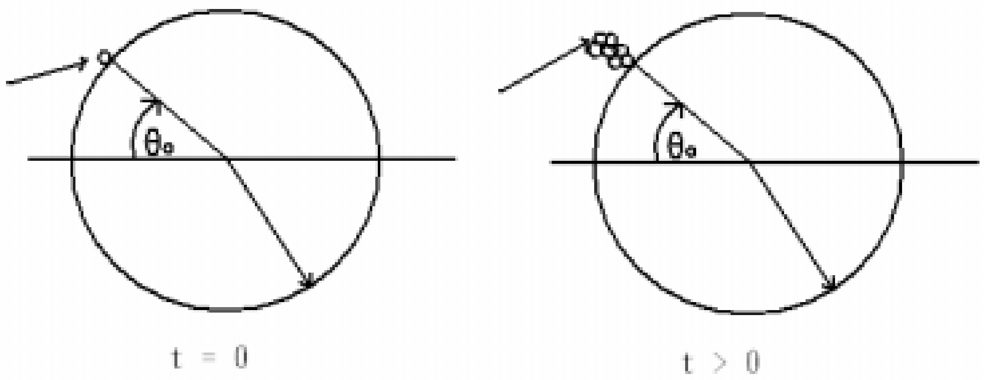
圖（2-9） DLVO 無因次內部做用力能量與無因次距離之關係。

圖中 V_{LO} 為無因次凡得瓦吸引力能量， $V_t=V_{LO}$。沒有

primary maximum 和 secondary minimum



圖（2-10）膠體吸附遮蔽效應的示意圖



圖（2-11）膠體粒子進行多層吸附的示意圖