

國立交通大學
環境工程研究所
碩士論文

單顆液滴對SO₂氣體之吸收模式建立

A study of absorbed model of SO₂ gas by a single droplet



研究生：謝妮芬

指導教授：蔡春進 博士

中華民國九十三年九月

摘要

本研究主要是為了改進傳統的質傳理論需使用經驗式或半經驗式求得質傳係數，因此另外推導了新的質傳通量式來模擬液滴濃度與時間的關係。

首先假設液滴內部均勻混合無濃度差，結果發現這個模式的模擬值遠大於文獻上之實驗值，誤差約 4 倍，故該模式並不適用於預估液滴濃度。接著針對污染物進入液滴內部無反應，只有擴散這個質傳機制，加上內部環流修正倍數後，模擬值與實驗值仍有 25%~40% 的誤差。最後考慮污染物在液滴內部有水解反應，加上內部環流修正倍數後，模擬值與實驗值大約符合，誤差約 17%。

本研究另外模擬了液滴初始 pH 值與液滴粒徑大小對於液滴濃度的影響，結果發現，液滴初始 pH 值愈低，液滴平衡濃度愈低；液滴粒徑愈大，液滴平衡濃度愈高，且達到平衡濃度所需時間愈長。此外亦以模式計算攝入係數 γ 值，發現 γ 會隨時間變化，並非文獻上學者所使用的固定值。

關鍵詞：SO₂、吸收、液滴、質量傳輸、調節係數、攝入係數

Abstract

A new model is developed in this study to simulate the relationship between the droplet concentration and contact time of a droplet and gas to improve the traditional mass transfer theory in which the liquid-phase mass transfer coefficient is calculated by empirical or semiempirical equation.

First, assumed that there is no concentration gradient inside a droplet and the simulated concentration of a droplet is four times the earlier experimental data. In the second condition it is assumed that there is mass diffusion only and no hydrolysis or reaction exists inside a droplet. After the internal circulation revision, the simulated concentration of a droplet is 25%~40% smaller than the earlier experimental data. Finally, assumed that there is hydrolysis only inside a droplet with internal circulation revision, the simulated concentration of a droplet is comparable with earlier experimental data and the error between simulated result and experimental data is 17%.

The effect of droplet initial pH value and of drop diameter on droplet concentration is studied in this new model. We find that the droplet initial pH value is increased from 4 to 7, the droplet equilibrium concentration increases. Moreover when the droplet diameter is increased from 100 μm to 0.576 cm, the droplet equilibrium concentration shows increase and the time required to achieve droplet equilibrium concentration is longer. The contact time between the droplet and gas is increased from 0 to 5 S, the uptake coefficient increases and attains constant value after 5 S.

Keyword: SO_2 , absorption, droplet, mass transfer, accommodation coefficient, uptake coefficient.

誌謝

此篇論文能順利完成，首先要感謝蔡春進教授，兩年期間在學業上的指導，讓我克服許多研究上所遭遇的困難與瓶頸，同時在每一次的討論中給予我正確的研究方向與建議，讓我獲益良多。

在這兩年的研究生涯中，在我程式跑不出來時，智賢學長幫了我一把，讓我能順利將程式完成；聖傑學長與家瑜學姐在課業上及生活上都給予我支持下去的動力。還有跟我一起進來研究所的世勳、士軒、開亨和徽君，他們陪伴我走過這兩年有苦有樂的研究生生活，分享了我的快樂，也分擔了我的沮喪，有了你們我才覺得我來這裡是值得的。另外還有茂銓、思敏、正生、健倫與依馨，有了你們的加入，更豐富了我的研究生生活。

此外還要感謝雅玲、芳英、佳慧、大餅還有連姐，謝謝你們每次都會在我極度沮喪時聽我大吐苦水並且安慰我、鼓勵我；還有謝謝俊陽每次都當我的出氣筒，在我心情低落時讓我發洩情緒，並且要我繼續努力。最後要感謝我的父母，讓我能無後顧之憂的完成這兩年的學業，並且給我最大的支持與安慰；還要感謝宗勳，乖乖在家照顧媽媽與 KenKen，讓我可以安心地在新竹作研究；當然還有我家的小狗 KenKen，他是撫慰我心靈的最佳良藥。

目 錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	3
2.1 質傳理論	3
2.2 分子動力理論	4
2.3 污染物的氣相擴散	7
2.4 液相擴散與反應	9
第三章 模式推導	12
3.1 液滴濃度均勻混合	12
3.2 液滴內部只有擴散機制	13
3.3 污染物有水解反應	14
第四章 結果與討論	17
4.1 液滴濃度均勻混合	17
4.2 液滴內部只有擴散機制	18

4.3	污染物有水解反應	20
4.4	pH 值的影響.....	21
4.5	液滴粒徑的影響	22
4.6	攝入係數(uptake coefficient).....	22
第五章 結論.....		45
第六章 參考文獻		46



表目錄

表 2-1	液滴吸收各種氣體的調節係數 α 與攝入係數 γ	10
表 4-1	29.5°C 的 SO_2 和空氣的物理性質	21
表 4-2	內部環流修正倍數.....	22



圖目錄

圖 4-1	「液滴濃度均勻混合」模式之模擬值與實驗值之比較 ($D_d=0.279$ cm).....	26
圖 4-2	「液滴濃度均勻混合」模式之模擬值與實驗值之比較 ($D_d=0.444$ cm).....	27
圖 4-3	「液滴內部只有擴散機制」模式之模擬值與實驗值之比較 ($p_{\infty}=3000$ ppm).....	28
圖 4-4	「液滴內部只有擴散機制」模式之模擬值與實驗值之比較 ($p_{\infty}=9000$ ppm).....	29
圖 4-5	等溫下內部環流對液滴吸收率的影響(Lu <i>et al.</i> , 1998).....	30
圖 4-6	有內部環流的模擬結果($D_d=0.279$ cm, $p_{\infty}=3000$ ppm)	31
圖 4-7	有內部環流的模擬結果($D_d=0.279$ cm, $p_{\infty}=9000$ ppm)	32
圖 4-8	有內部環流的模擬結果($D_d=0.444$ cm, $p_{\infty}=3000$ ppm)	33
圖 4-9	有內部環流的模擬結果($D_d=0.444$ cm, $p_{\infty}=9000$ ppm)	34
圖 4-10	「液滴內部有水解反應」模式之模擬值與實驗值之比較 ($D_d=5.76$ mm, $p_{\infty}=1035$ ppbv).....	35
圖 4-11	Saboni 之模擬結果(Saboni and Alexandrova, 2001).....	36
圖 4-12	「液滴內部有水解反應」模式之模擬值與實驗值之比較 ($D_d=5.76$ mm, $p_{\infty}=97$ ppm).....	37
圖 4-13	Saboni 之模擬結果(Saboni and Alexandrova, 2001).....	38
圖 4-14	液滴 pH 值變化	39
圖 4-15	液滴 pH 值對吸收的影響($p_{\infty}=97$ ppm)	40
圖 4-16	液滴 pH 值對吸收的影響($p_{\infty}=1035$ ppbv).....	41
圖 4-17	液滴粒徑對吸收的影響($D_d=100$ μ m、 300 μ m、 500 μ m)	42
圖 4-18	液滴粒徑對吸收的影響($D_d=0.1$ cm、 0.3 cm、 0.576 cm)	43
圖 4-19	攝入係數 γ 之比較($D_d=80$ μ m、 300 μ m、 500 μ m).....	44

第一章 前言

1.1 研究背景

單顆液滴吸收空氣中的污染物的原理與自然現象中之降雨吸收大氣中的污染物相同，皆是液滴接觸氣體污染物後，利用污染物的氣相濃度與液相濃度之濃度差造成質量傳輸，進而達到液滴吸收污染物的目的。目前已有許多學者針對液滴吸收不同氣體污染物進行許多研究，從文獻中可知，液滴吸收空氣中的污染物包括了氣相擴散、穿透氣液介面及液相擴散與反應這三部份，質量傳輸過程相當複雜。大部分學者利用傳統的質傳理論所提出之質傳係數來描述所有會影響質傳通量的因素，這些質傳係數雖有理論推導，但是仍與實驗值有所偏差，故現在大多使用以實驗求得的經驗式或半經驗式來計算質傳係數。

即使目前已有這些經驗式或半經驗式來計算質傳係數，然而由文獻中我們可以發現每位學者在不同的實驗條件下求得的經驗式或半經驗式所計算出來的質傳係數仍有些許差距，也就是說每位學者由實驗求得的計算質傳係數之經驗式或半經驗式只能符合自己的實驗狀況，無法應用於所有的情形中，因此若以這些經驗式或半經驗式來計算質傳係數，仍不能保證所得到之質傳係數在任何情況下皆是正確無誤的，故本研究希望能找出一個不需利用經驗式或半經驗式來計算質傳係數也能得到液滴吸收污染物的質傳通量之正確的理論式，來減少以經驗式計算質傳係數對於估算液滴吸收污染物的吸收量的影響。

1.2 研究目的

為了避免由經驗式來計算質傳係數對於預估液滴吸收量的影響，另有學者提出分子動力理論來描述污染物穿透氣液介面到達液滴內部的介面通量式，本研究擬利用現有的氣相擴散方程式與液相擴散方程式來求得氣液介面上的氣相通量與液相通量，且在質傳過程中，氣相通量、分子動力理論所提出之介面通量式以及液相通量必須相等，利用上述關係求得污染物在氣液介面上的氣相分壓與液相莫耳濃度並代入介面通量式後，得到單顆液滴吸收污染物之通量式，再對液滴濃度與時間的關係式做數值模擬，並與其他學者之實驗值相互比較，來確定新推導之理論式的正確性。

本研究的目的是利用現有的質量傳輸理論，重新推導更符合液滴吸收污染物實際情形之吸收理論式，經由與實驗值的對照，來確定該理論式的正確性。



第二章 文獻回顧

2.1 質傳理論

氣體與液體接觸的質傳過程中包含了氣相擴散質傳與液相擴散質傳兩部分，氣相質傳部分，以氣相質傳係數 k_G 來代表不同氣體的質傳特性；而探討液相質傳部分的最早、最簡單的理論是由Nernst在1904年提出的固定膜理論(The Stagnant-film Theory)(Cussler, 1997)。他假設在氣相污染物與液體的介面間有一層厚度 l 的靜止膜(stagnant film)，穿過介面的污染物在此薄膜內緩慢擴散，所推導出之液相質傳係數與污染物的液相擴散係數成正比，與薄膜厚度成反比。但事實上液相質傳係數仍會與其他的因素有關，如液體的黏滯係數等，且我們無法準確量測出薄膜的厚度，所以固定膜理論只能用來大概地估算質傳係數的大小。

Higbie 在1935年提出了穿透理論(The Penetration Theory) (Cussler, 1997)，以及 Danckwerts 在1951年以穿透理論為基礎所衍生出來的表面更新理論(The Surface-Renewal Theory) (Danckwert, 1971)，由這兩個理論所推導出來的質傳係數都和氣體與液體的接觸時間成反比，但是我們無法準確知道氣體與液體的接觸時間，因此此二理論亦只能用來大概地估算質傳係數的大小。

接著仍有學者以穿透理論為基礎發展出表面伸展模式(the surface stretch model)(Angelo *et al.*, 1966)，Kronig and Brink (Altwicker and Lindhjem, 1988)針對液滴內部產生環流時推導出吸收模式，Handlos and Baron (Altwicker and Lindhjem, 1988)則假設液體內部的質量傳輸是由渦漩(eddy)擴散造成的而推導出液相擴散係數。另有學者以實驗來求得液相擴散係數，並與上述理論比較。Kaji *et al.*(1985)以半徑0.22 mm的純水液滴吸收 SO_2 ，他們由實驗求得的液相擴散係數只有在氣液接觸時間很長時才會

符合Handlos and Baron (Altwicker and Lindhjem, 1988)的模式所預測的液相擴散係數值。Altwicker and Lindhjem(1988)以直徑 6 mm和 12 mm的水滴吸收CO₂，他們發現由實驗所求得的質傳速率皆大於Kronig and Brink (Altwicker and Lindhjem, 1988)的模式所預測的質傳速率，而Handlos and Baron (Altwicker and Lindhjem, 1988)的模式會高估質傳速率，但是接近Angelo *et al.*(1966)所預測之值。Shih *et al.*(1995)則發現最接近實驗值的是由Angelo *et al.*(1966)所推導出來的表面伸展模式所預測之液相擴散係數值。Hsu and Shih(1993)將上述一些學者的實驗值與Angelo *et al.*(1966)之模式所預測之液相擴散係數值相互比較，他們發現實驗值仍與模式預估值有所差距，因此他們利用這些實驗數據得到了一個計算液相質傳係數的半經驗公式。

雖然已經有一些學者找出計算液相質傳係數的半經驗公式，但為了能避免以經驗式來計算質傳係數而造成液滴吸收污染物的質傳通量預估的誤差，本研究尋找另外的理論來探討質傳通量的計算。

2.2 分子動力理論(The kinetic theory)

當液滴與氣相污染物接觸時，污染物是以個別的分分子碰撞液滴進而穿透氣液介面進入液滴內部，達到液滴吸收氣相污染物的目的。對於在三維空間做隨機運動的分分子來說，在單位時間內會碰撞到單位面積的介面的分分子數目為(Seinfeld and Pandis, 1998)：

$$Z_N = \frac{1}{4} N \bar{c}_A \quad (2.1)$$

其中 N 是 A 的分分子數目濃度 ($N = p_\infty / RT$)，單位為 mol/m^3 ； p_∞ 是污染物 A 在距離液滴無窮遠處的分分子分壓，單位為 atm ； \bar{c}_A 是 A 的分分子平均運動速度，單位為 m/s ，計算如下：

$$\bar{c}_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (2.2)$$

其中 R 是理想氣體常數，其值為 8.314 ，單位為 $N \cdot m / mol \cdot K$ ； T 是氣體 A 的溫度，單位為 K ； M_A 是 A 的分子量，單位為 kg / mol 。但是並非所有碰撞液滴的氣體分子皆會穿透液滴表面進入液滴中，因此在計算通量時比須考慮到真正會進入液滴內部的分子比率，則 A 通過介面進入液滴表面的氣相莫耳通量為：

$$J_{A,in} = \frac{1}{4} \alpha \bar{c}_A N \quad (2.3)$$

其中 α 是調節係數(accommodation coefficient)，不同的氣體 A 會有不同的 α 值，其物理意義為：

$$\alpha = \frac{\text{穿透介面的分子數目}}{\text{碰撞介面的分子數目}}$$

將(2.1)式與(2.2)式代入(2.3)式中，我們可得：

$$J_{A,in} = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} p_{\infty} \quad (2.4)$$

同理， A 由液滴表面返回氣相中的通量為：

$$J_{A,out} = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \frac{C_s}{H_A} \quad (2.5)$$

式中之 C_s 是 A 在液滴表面的液相濃度，單位為 M ； H_A 是 A 的亨利係數，單位為 M / atm 。將(2.4)式減去(2.5)式，可得到由分子運動理論所推導出之單位時間單位面積氣體 A 在氣液介面的最大莫耳通量($mol / m^2 \cdot s$)為：

$$J_{A,f} = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_{\infty} - \frac{C_s}{H_A} \right) \quad (2.6)$$

然而液滴與空氣中的氣狀污染物接觸時，吸收氣狀污染物的步驟包

括：1. 污染物分子由氣相擴散至氣液介面，2. 污染物分子通過氣液交界面進入液滴內部，3. 污染物分子在液滴內部解離、擴散、進行化學反應，因此在計算質傳通量時，另需考慮污染物分子在氣相中的擴散速率以及污染物分子進入液滴內部後的液相擴散速率和反應速率對於質傳通量的影響。此外在實際應用時，我們只能量測到液滴的平均濃度而無法量測到(2.6)式中之液滴表面濃度 C_s ，因此必須以液滴的平均濃度 C_{aq} 來代替 C_s 。為了能考慮到上述之影響質傳因素，以及無法得到液滴表面濃度 C_s 之不便，有部分學者用攝入係數(uptake coefficient) γ 來表示之，則通量式改寫為(Seinfeld and Pandis, 1998)：

$$J_1 = \frac{\gamma}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_\infty - \frac{C_{aq}}{H_A} \right) \quad (2.7)$$

其中 γ 的計算如下(Shi. *et al.*, 1999, Worsnop *et al.*, 2001)：

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_{diff}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{sol}} + \frac{1}{\Gamma_{rxn}} \quad (2.8)$$

其中

$$\frac{1}{\Gamma_{diff}} = \frac{0.75 + 0.283Kn}{Kn(1 + Kn)}$$

$$\frac{1}{\Gamma_{sol}} = \frac{\bar{c}_A}{8RTH_A} \sqrt{\frac{\pi t}{D_{aq}}}$$

$$\frac{1}{\Gamma_{rxn}} = \frac{\bar{c}_A}{4RTH_A} \sqrt{\frac{1}{D_{aq}k_1}}$$

Γ_{diff} 代表氣相擴散， Kn 代表紐森數(Knudsen number)， α 是調節係數， Γ_{sol} 代表A在液滴中的溶解度對於質傳通量的影響， Γ_{rxn} 代表A在液滴中的化學反應對於質傳通量的影響， k_1 是污染物在液滴內部進行化學反應時之反應速率常數。另外有學者以理論推導出在穩定狀態(steady state)下之 γ (Seinfeld

and Pandis, 1998) :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{D_d \bar{c}_A}{8D_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{\bar{c}_A}{4RTH_A \sqrt{kD_{aq}}} \quad (2.9)$$

式中之 D_d 是液滴直徑，單位為 m ； D_g 是 A 的氣相擴散係數，單位為 m^2/s ； k 是 A 在液滴內部進行反應時的反應速率常數，單位為 $1/s$ 。(2.9)式中右邊第一項代表氣相擴散、 α 是調節係數、右邊第三項代表液相反應與擴散對於質傳的影響。目前已有許多學者以實驗求得不同氣體的調節係數 α 與攝入係數 γ ，詳列於表 2-1。

用上二式來計算攝入係數時，雖然可以涵蓋所有影響質傳的因素，然而若是污染物在液滴中無解離或化學反應時，(2.8)式則無液相擴散對質傳的影響，相同的(2.9)式的右邊第三項便忽略不計同時也將污染物分子在液滴內部的擴散速率對質傳通量的影響也一併忽略了，而因此(2.8)式與(2.9)式亦不能適用在所有的情況中。

為了減低上述情形的不適用所造成的誤差，本研究將回歸最基本的氣相擴散方程式與液相擴散方程式，以擴散方程式來得到氣體 A 在氣液介面上的氣相通量與液相通量，再加上分子動力理論中的介面通量，利用上述三個通量式在質傳過中必須相等的這層關係，求得通量式以及液滴與時間的關係式，期能準確預測質傳速率，求得一個較完整的質傳理論式。

2.3 污染物的氣相擴散

氣體 A 在非穩態狀態下擴散至半徑為 R_d 的靜止不動的液滴表面之描述，若只考慮徑向擴散，以下列擴散方程式表示 (Seinfeld and Pandis, 1998) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_g \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2.10)$$

式中之 c 是 A 在空氣中之莫耳濃度，單位為 mole/m^3 ； t 代表時間， r 代表由液滴中心向外之徑向距離。

其初始條件與邊界條件：

$$c(r, 0) = c_\infty, r > R_d$$

$$c(\infty, t) = c_\infty$$

$$c(R_d, t) = c_s$$

由(2.10)式以及上述之邊界與初始條件，可求得物種 A 在空氣中的氣相濃度與時間和位置的關係式，如下式所示：

$$c(r, t) = c_\infty - \frac{R_d}{r}(c_\infty - c_s) + \frac{2R_d}{r\sqrt{\pi}}(c_\infty - c_s) \int_0^{(r-R_d)/2\sqrt{D_g t}} e^{-\xi^2} d\xi \quad (2.11)$$

則 A 在液滴表面的氣相質傳通量為：

$$J_{A,g} = D_g \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R_d} = D_g (c_\infty - c_s) \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_g t}} \right) \quad (2.12)$$

如果液滴是在重力沉降的過程中吸收污染物，Bird et al.(1960)提出了一個經驗參數 Sh 來對氣相質傳係數作修正(Seinfeld and Pandis, 1998)， Sh 是修伍德數(Sherwood number)，計算如下：

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.13)$$

其中 Re 是雷諾數(Reynolds number)， Sc 是舒密特數(Schmidt number)，通量式則改寫為：

$$J_{A,g} = \frac{Sh D_g}{2RT} (p_\infty - p_s) \left(\frac{1}{R_d} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_g t}} \right) \quad (2.14)$$

p_∞ 是 A 在無窮遠處的氣相分壓，單位為 atm ； p_s 是 A 在氣液介面上的氣相分壓，單位為 atm 。

2.4 液相擴散與反應

當污染物 A 穿透氣液介面後會在液滴內部會進行擴散與反應，為求得 A 在液滴內部的濃度分布，若只考慮徑向擴散，則以下列擴散式描述 (Seinfeld and Pandis, 1998)：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{aq} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + R_{aq} \quad (2.15)$$

上式中之 C 是 A 在液滴中的液相濃度，單位為 M ； D_{aq} 是 A 的液相擴散係數，單位為 m^2/s ； R_{aq} 是 A 在液滴中的反應速率，單位為 M/s 。

首先討論當 A 進入液滴內部後不會進行化學反應或與進行水解反應的狀況，因此 $R_{aq} = 0$ ，則上述擴散式改寫成：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{aq} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.16)$$

邊界條件與初始條件：

$$\begin{aligned} C(r, 0) &= 0 \\ \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=0} &= 0 \\ C(R_d, t) &= C_s \end{aligned}$$

由(2.16)式以及上述之初始與邊界條件，可求得 A 在液滴內部的液相濃度分布與時間和位置的關係，如下式所示：

$$C(r, t) = C_s \left[1 + \frac{R_d}{r} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{n\pi} \sin \frac{n\pi r}{R_d} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{aq} t}{R_d^2} \right) \right] \quad (2.17)$$

則 A 在液滴表面的液相通量為：

$$J_{A,1} = D_{aq} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R_d} = D_{aq} C_s \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{R_d} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{aq} t}{R_d^2} \right) \right] \quad (2.18)$$

若 A 進入液滴後會進行化學反應，則(2.15)式中之 $R_{aq} \neq 0$ ，因為化學反應的步驟複雜，且不同物種會有不同的反應，因此稍後將再針對本研究所討論的情況分別加以說明。



表 2-1 液滴吸收各種氣體的調節係數 α 與攝入係數 γ

氣體種類	α	γ	文獻來源
HNO ₃		0.11	Ponche <i>et al.</i> (1993)
		0.19	Van Doren <i>et al.</i> (1990,1991)
HCl	0.15		Watson <i>et al.</i> (1990)
SO ₂	0.11		Worsnop <i>et al.</i> (1989)
	0.13		Ponche <i>et al.</i> (1993)
NH ₃	0.09		Ponche <i>et al.</i> (1993)
	0.08		Shi <i>et al.</i> (1999)



第三章 模式推導

上一章提到之污染物A在液滴表面的介面通量的計算是以污染物在距離液滴無窮遠處之氣相分壓 p_∞ 來做為A的氣相濃度，然而在液滴吸收污染物後會使污染物在液滴表面的氣相分壓減低，因此在計算介面通量時應以污染物A液滴表面的氣相分壓 p_s 來做為A的氣相濃度，則通量式為(Seinfeld and Pandis, 1998)：

$$J_{A,f} = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_s}{H_A} \right) \quad (3.1)$$

3.1 液滴濃度均勻混合

一個半徑為 0.1 mm的液滴若只以液相擴散達到質傳的目的而使得液滴均勻混合，其所需時間約 100 秒以上，因此若液滴的濃度變化只有液相擴散這個影響機制，會在液滴內部造成相當大的濃度梯度。當液滴半徑大於 0.1 mm時，在下落過程中，液滴會發展內部環流，其特徵時間約 10^{-2} 秒，遠小於擴散所需時間，因此我們可以假設：一個半徑大於 0.1mm的液滴，在下落過程時產生之內部環流會使得液滴內部混合均勻，濃度趨於一致，即 $C_s = C_{aq}$ (Seinfeld and Pandis, 1998)，則在液滴表面之介面通量為：

$$J_{A,f} = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_{aq}}{H_A} \right) \quad (3.2)$$

在質傳過程中污染物在液滴表面上之氣相通量應與介面通量相等，則(2.12)式等於(3.2)式：

$$\frac{Sh D_g}{2RT} (p_\infty - p_s) \left(\frac{2}{D_d} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_g t}} \right) = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_{aq}}{H_A} \right) \quad (3.3)$$

求得

$$p_s = \frac{bp_\infty + aC_{aq}/H_A}{a+b}$$

其中

$$a = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}}$$

$$b = \frac{ShD_g}{2RT} \left(\frac{2}{D_d} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_g t}} \right)$$

則液滴濃度與時間的關係式如下：

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \frac{S}{V} J_{A,i} = \frac{6}{D_d} \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_{aq}}{H_A} \right) \quad (3.4)$$

將所求得之 p_s 代入(3.4)中，可以得到液滴吸收污染物之液滴濃度與時間的關係式。之後將以此方程式來模擬液滴吸收污染物且污染物不會在液滴內部進行任何水解或化學反應時之液滴平均濃度與時間的關係，並與其他學者之實驗值比較。

3.2 液滴內部只有擴散機制

由氣相擴散方程式與液相擴散方程式所推導出來的通量式在質傳過程中，氣液介面上的氣相通量(2.12)式應與介面通量(3.1)式和液相通量(2.18)式相等，因此

$$J_{A,g} \Big|_{r=R_d} = J_{A,f} = J_{A,l} \Big|_{r=R_d} \quad (3.5)$$

由(3.5)式我們求得 p_s 與 C_s ：

$$p_s = \frac{\frac{1}{b} + \frac{1}{cH_A}}{\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{cH_A}} p_\infty$$

$$C_s = \left(\frac{c}{a} + \frac{c}{b} + \frac{1}{H_A} \right)^{-1} p_\infty$$

其中

$$a = \frac{ShD_g}{2RT} \left(\frac{2}{D_d} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_g t}} \right)$$

$$b = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}}$$

$$c = D_{aq} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{R_d} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{aq} t}{R_d^2} \right) \right]$$

將所求得的 p_s 與 C_s 代入(3.1)式，可求得A在介面上的通量，則液滴濃度隨時間的變化表示如下式：

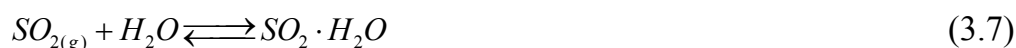
$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \frac{S}{V} J_{A,f} = \frac{6}{D_d} \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_s}{H_A} \right) \quad (3.6)$$

式中之 C_{aq} 代表液滴的平均濃度，單位為 M ； S 代表液滴的表面積，單位為 m^2 ； V 是液滴的體積，單位為 m^3 。稍後將以此方程式來模擬液滴吸收污染物且污染物不會在液滴內部進行任何水解或化學反應時之液滴平均濃度與時間的關係，並與其他學者之實驗值比較。

3.3 污染物有水解反應

污染物進入液滴內部後的水解或化學反應步驟複雜，且不同的物種會有不同的反應步驟與反應產生物，所以必需依物種而分別討論。在此只討論液滴吸收 SO_2 後只有水解反應的情形。

液滴吸收 SO_2 包括了物理吸收與水解反應：



其中

$$H_{SO_2} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{p_{SO_2}} \quad (3.10)$$

$$K_{s1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2 \cdot H_2O]} \quad (3.11)$$

$$K_{s2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \quad (3.12)$$

K_{s1} 與 K_{s2} 分別為(3.8)式與(3.9)式的平衡常數，在溫度為 298K時， $K_{s1}=1.3 \times 10^{-2}$ M、 $K_{s2}=6.6 \times 10^{-8}$ M(Seinfeld and Pandis, 1998)，且 $K_{s2} \ll K_{s1}$ ，故我們可以忽略(3.9)式這個步驟。又 SO_2 水解的第一步驟的反應速率常數 $k_1=3.4 \times 10^{-6} \text{ S}^{-1}$ (Shih *et al.*, 1995)，因為反應速率常數 k_1 很大，我們可將液滴吸收 SO_2 的過程視為瞬間反應，可以立刻達到平衡狀態，且 k_1 遠大於 SO_2 的液相擴散係數 $D_{aq,SO_2} = 1.87 \times 10^{-9}$ (Shih *et al.*, 1995)，則水解反應速率會遠大於分子在液滴內部的擴散速率，可假設所有溶解於液滴中的四價硫的濃度在每一個瞬間皆能以下式表示：

$$[S(IV)] = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] \quad (3.13)$$

令 $C_{aq,S(IV)} = [S(IV)]$ 、 $C_{aq,SO_2} = [SO_2 \cdot H_2O]$ ，將(3.10)式與(3.11)式代入上式中，可得：

$$C_{aq,S(IV)} = C_{aq,SO_2} \left(1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} \right) \quad (3.14)$$

由(3.14)式可以發現溶解於液滴中的四價硫的濃度與氫離子的濃度有關，因此我們必需計算氫離子濃度。由電中性方程式(electroneutrality equation)

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-]$$

且 $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ ，求得

$$[H^+] = \sqrt{K_w + K_{s1}C_{aq,SO_2}} \quad (3.15)$$

則溶解於液滴中的四價硫的濃度計算如下：

$$C_{aq,S(IV)} = C_{aq,SO_2} \left(1 + \frac{K_{s1}}{\sqrt{K_w + K_{s1}C_{aq,SO_2}}} \right) \quad (3.16)$$

相同的在質傳進行時，氣相擴散通量應等於介面通量，即(2.12)式與(3.1)式相等：

$$\frac{ShD_g}{2RT}(p_\infty - p_s) \left(\frac{2}{D_d} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_g t}} \right) = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_{aq,SO_2}}{H_A} \right) \quad (3.17)$$

由(3.17)式可求得

$$p_s = \frac{bp_\infty + a \frac{C_{aq,SO_2}}{H_A}}{a + b} \quad (3.18)$$

其中

$$a = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}}$$

$$b = \frac{ShD_g}{2RT} \left(\frac{2}{D_d} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_g t}} \right)$$

將所求得的 p_s 與 C_{aq,SO_2} 代入(3.1)式，可求得 SO_2 在介面上的通量，則溶解於

液滴中的四價硫的濃度隨時間的變化表示如下式：

$$\frac{dC_{aq,S(IV)}}{dt} = \frac{6}{D_d} \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_{aq,SO_2}}{H_A} \right) \quad (3.19)$$

稍後將以此方程式來模擬液滴吸收 SO_2 且 SO_2 在液滴內部有水解反應時之液滴平均濃度與時間的關係，並與其他學者之實驗值與模擬值比較。

第四章 結果與討論

為了確定在上一章所推導之液滴吸收污染物液滴濃度變化式的正確性，本研究以福傳(Fortran)程式來模擬不同的液滴吸收SO₂的情形，並將模擬結果與Shih *et al.*(1995)與Saboni and Alexandrova (2001)之實驗值或模擬值比較。

Shih *et al.*(1995)在常溫下以 1.0 N 的 HCl 溶液產生直徑為 0.279 cm 和 0.444 cm 的液滴，使液滴在吸收管柱中以重力沉降，並與濃度保持在 3000 ppm 以及 9000 ppm，相對濕度為 100% 的 SO₂ 氣體接觸。他們在不同的吸收管柱高度收集液滴並量測液滴的濃度，得到液滴和 SO₂ 的接觸距離與濃度的關係。因為他們是以 1.0 N 的 HCl 溶液來產生水滴並吸收 SO₂ 氣體，則 SO₂ 氣體進入到液滴內部不會產生任何解離或化學反應，因此稍後將以 Shih *et al.*(1995) 的實驗值來驗證本研究推導出之「液滴內部均勻混合」模式與「液滴內部只有擴散機制」模式之模擬值。

Saboni and Alexandrova (2001) 引用了 Mitra *et al.*(1992) 的實驗值，並重新推導了一個預測液滴吸收 SO₂ 氣體的模型。Mitra *et al.*(1992) 是以純水來產生直徑為 5.76 mm 的液滴，相同的使液滴依重力沉降，吸收濃度 1035 ppbv、97 ppm 的 SO₂ 氣體。因為是以純水液滴來吸收 SO₂，則 SO₂ 進入液滴內部後會有解離反應，因此稍後將以此篇文獻中之實驗數據來驗證本研究推導之「污染物有水解反應」模式之模擬值。

4.1 液滴濃度均勻混合

Shih *et al.*(1995) 產生之液滴直徑大於 0.1 mm，則符合了 3.1 節中所提之「液滴內部均勻混合」模式，故以(3.4)式來模擬液滴平均濃度與時間的關係，且 Shih *et al.*(1995) 的實驗是液滴在吸收管柱中下落了 4 cm 後才開始

與SO₂氣體接觸，故將液滴下落時間轉換成液滴與污染物的接觸距離，結果如圖 4-1、圖 4-2 所示。由圖可知，不論液滴大小此模式皆會高估液滴的濃度，且欲吸收的污染物濃度愈高，預測值與實驗值之差距愈大，誤差約 4 倍。因為模擬出來的液滴濃度比實驗值高太多，故(3.4)式並不適用於預測液滴濃度。這是因為本研究以福傳(fortran)程式計算液滴濃度隨時間的變化時，所選取的時間間距遠小於 10⁻¹秒(選取時間間距約 10⁻⁶~10⁻¹秒)，因此在每一個時間點上之瞬間液滴濃度分佈無法如 3.1 節所假設之「液滴內部環流會使得液滴內部濃度均勻混合」，造成計算時在每一時間點皆會低估液滴表面濃度C_s，因此高估了介面上之質傳通量，使得由(3.4)式所預測之液滴濃度會高於實驗值。

4.2 液滴內部只有擴散機制

在 4.1 節中所使用的「假設液滴內部混合均勻」的模式並不適用於預測液滴濃度，所以改用「假設液滴內部只有擴散機制」推導出之通量式，如(3.6)式所示，來預測液滴在不同時間的平均濃度並與 Shih *et al.*(1995)的實驗值來比較，並將時間轉換成液滴與污染物的接觸距離，結果如圖 4-3、圖 4-4 所示。由圖可知，不論液滴大小、污染物濃度高低，由模式預測之液滴濃度皆小於實驗值，與實驗值的誤差約 50%~70%，且接觸距離愈長，模式預測值與實驗值之差距愈大。

(3.6)式是以擴散方程式為基礎所推導出來的，然而液滴在下落過程中，已經被實驗證明氣體與液滴表面之間的摩擦力會使液滴內部產生對流(Pruppacher and Klett, 1980)。液滴吸收污染物時，有內部對流之質量傳輸速率會較只有液相擴散時快速，且雷諾數愈大，內部對流所扮演的角色就愈重要(Chen, 2001a、Chen, 2001b、Lu *et al.*, 1998)，故使用(3.6)式預測液滴濃度時，會因為沒有考慮到液滴內部環流對質傳的影響而低估液滴濃

度。為了加入這個因素，擴散方程式除了徑向以外，還需另外考慮 θ 方向與 ϕ 方向之擴散以及對流流速對於整個濃度分佈的影響。然而目前未有此類方程式的解析解，但是本研究所使用的模式卻需要解析解才能將各通量式串接起來，因此必須另尋方法。

Lu *et al.*(1998)為了定量內部環流大小對於質傳與熱傳的速率快慢，在等溫下針對有不同皮可力數Pe (Peclet number)的液滴的吸收率與時間的關係做模擬。Pe代表液滴內部環流速度與污染物分子擴散速度之比值，Pe愈大內部環流流速愈快，Pe=0 則液滴內部是靜止的，模擬結果如圖 4-5 所示。圖中之橫座標是無因次化的時間參數 τ ，($\tau = Dt/R^2$)，D是擴散係數，R是液滴半徑；縱座標是液滴吸收效率 η ，($\eta = (W_{ave} - W_0)/(W_e - W_0) \times 100$)， W_{ave} 是液滴在任意時間平均濃度， W_e 是液滴最後的平衡濃度， W_0 是液滴初始濃度。A、F這兩條線是Pe=0，即無內部環流時的吸收率與時間的關係，而G是Kronig and Brink推導出之液滴最大吸收率與時間的關係，由此圖可知液滴內部的環流確實是會加速質傳速率，且內部環流流速愈大，質傳速率愈大。本研究將利用F與G這兩條線的比值來修正前述無內部環流之擴散模式。

利用 Lu *et al.*(1998)的模擬結果，在不同的 τ 找出相對應之 η_F 與 η_G ，並求出 $W_{ave,G}$ 與 $W_{ave,F}$ 之比值與時間 t 的關係，則可求得在不同時間的無內部環流與有內部環流之液滴濃度比值，並以該方程式對模式做修正，如表 4-2，不同液滴大小會有不同的修正倍數。由模式計算出液滴濃度後，再乘上表 4-2 中之修正倍數，可得到修正後之液滴濃度，其結果如圖 4-6~圖 4-9 所示。由圖中可發現，即使已做了有內部環流部分的修正，模擬值與實驗值仍有差距；當接觸距離小於 0.6 m 時模擬值仍能接近實驗值，當接觸距離大於 0.6 m 之後模擬值會比實驗值低，且與實驗值之誤差約為 25%~40

%，且接觸距離愈長，模擬結果與實驗值之差距愈大。推測造成誤差的原因可能是因為液滴在吸收管柱內的下落過程中因為液滴的下落速度逐漸變大，使得液滴與空氣的阻力逐漸變大而改變了液滴的形狀，使得液滴形狀不再是球形，因而改變了液滴的表面積，因此造成模擬值與實驗值之誤差。

4.3 污染物有水解反應

Saboni and Alexandrova (2001)重新推導一個模式來預測液滴吸收SO₂的濃度變化，且SO₂在進入液滴內部後會進行水解反應，並與其他學者的實驗值比較。本研究依照這一篇文獻中所列之條件，以前一章所述之(3.19)式來模擬污染物會進行水解反應時之液滴濃度。

首先是以直徑 $D_d = 0.576\text{cm}$ 、 $\text{pH} = 7$ 的液滴來吸收濃度 $p_\infty = 1035\text{ppbv}$ 之SO₂，相同的，在推導(3.19)式時，沒有將內部環流因素考慮進去，因此需在模式計算出液滴濃度後，再乘上表 4-2 中之修正倍數，可得到修正後之液滴濃度，結果如圖 4-10，液滴pH值變化如圖 4-14，而Saboni and Alexandrova(2001)之模擬結果如圖 4-11。比較圖 4-10 與圖 4-11，可以發現修正後之液滴濃度，在平衡時與Mitra *et al.*(1992)之實驗值相當接近，與Saboni and Alexandrova(2001)的模擬值相等；但Saboni and Alexandrov(2001)的模式約 100 秒液滴濃度與污染物才達到平衡，而我們的模式的液滴濃度卻在約 20 秒便達到平衡，也就是說本研究之模式的液滴達到平衡濃度的時間比Saboni and Alexandrova(2001)的模式短許多。

接著以直徑 $D_d = 0.576\text{cm}$ 、 $\text{pH} = 7$ 的液滴來吸收濃度 $p_\infty = 97\text{ppm}$ 之SO₂，模擬結果如圖 4-12，液滴pH值變化如圖 4-14，而Saboni and Alexandrova(2001)之模擬結果如圖 4-13。比較這兩張圖，我們可以發現，

修正後之液滴濃度，在平衡時較Mitra *et al.*(1992)之實驗值以及Saboni and Alexandrova(2001)的模擬值高，差距約 30%；但 Saboni and Alexandrova(2001)的模式約 40 秒液滴濃度與污染物才達到平衡，而我們的模式的液滴濃度卻在約 5 秒後便達到平衡，相同的，本研究之模式的液滴達到平衡濃度的時間比Saboni and Alexandrova(2001)的模式短許多。

Saboni and Alexandrova (2001)的模式是以雙膜理論為基礎，其液相擴散係數是以實驗求得之經驗式計算出來的，因此該文獻中所推導之模式較符合實驗值，然而使用經驗式來計算質傳係數卻是違背本研究之目的的。

本研究之模式在計算四價硫的總濃度時忽略了 SO_3^{2-} 的濃度，而由文獻中知道，當液滴pH值大於 5 以後，pH值愈高，液滴中之 SO_3^{2-} 的濃度所佔比例便愈高(Seinfeld and Pandis, 1998)，因此由本模式計算通量時，在液滴剛接觸 SO_2 、液滴pH值未下降至 5 之前，忽略了 SO_3^{2-} 的濃度，因而低估了液滴的濃度造成質傳通量的高估。因此未來在估算四價硫濃度時，應將 SO_3^{2-} 的濃度考慮進去。此外，液滴吸收了 SO_2 氣體在內部進行解離反應，使得液滴內部的離子濃度增加，離子濃度會影響亨利常數 H_A 的變化，因此這或許也是另一個造成此模式模擬結果與實驗值有差異的原因之一。

4.4 pH 值的影響

本研究利用上一小節所使用之「污染物有水解反應」模式並加入內部環流倍數的修正(表 4-2)，來模擬不同初始pH值之水滴吸收污染物之濃度變化。首先以液滴直徑 $D_d = 0.576cm$ 、 SO_2 濃度 $p_\infty = 97ppm$ ，液滴初始pH值分別為 4、5、5.6 來做模擬，其結果如圖 4-15 所示。由圖可知，當液滴初始pH值為 4 時，液滴的平衡濃度會較初始pH值為 5、5.6 的液滴平衡濃度

低；當 $pH > 5.6$ 之後，液滴平衡濃度之變化不大。接著以液滴直徑 $D_d = 0.576 \text{ cm}$ 、 SO_2 濃度 $p_\infty = 1035 \text{ ppbv}$ ，液滴初始 pH 值分別為 4、5、5.6、6、7 來模擬，結果如圖 4-16 所示。相同的，液滴初始 pH 值愈低，液滴平衡濃度亦愈低，此模擬結果與亨利定律相符合。

4.5 液滴粒徑的影響

本研究利用 4.3 節所使用之「污染物有水解反應」模式並加入環流倍數的修正(表 4-2)，以 SO_2 濃度 $p_\infty = 1035 \text{ ppbv}$ ，液滴初始 pH 值為 5.6，來模擬不同粒徑的水滴吸收污染物之濃度變化。以液滴直徑為 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $300 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $500 \text{ }\mu\text{m}$ 來模擬，結果如圖 4-17 所示，以液滴直徑為 0.1 cm 、 0.3 cm 、 0.576 cm 來模擬，結果如圖 4-18 所示。由圖中可發現液滴粒徑愈大，液滴達到平衡濃度所需時間愈長，液滴平衡濃度亦愈高，約在 $1.4 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 之間。這是因為在相同的介面通量下，液滴粒徑愈大，則單位時間內液滴濃度的變化量愈小，則液滴達到平衡濃度所需時間亦愈長。

4.6 攝入係數(uptake coefficient)

相同的，本研究利用 4.3 節所使用之「污染物有水解反應」模式，以 SO_2 濃度 $p_\infty = 1035 \text{ ppbv}$ ，液滴初始 pH 值為 7，來計算攝入係數 γ 。假設水解模式之通量式(3.17)式會等於分子動力理論之通量式(2.7)式：

$$\frac{\alpha}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_s - \frac{C_{aq, \text{SO}_2}}{H_A} \right) = \frac{\gamma}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \left(p_\infty - \frac{C_{aq}}{H_A} \right)$$

利用上式，可求得攝入係數 γ 。分別針對液滴粒徑為 $80 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $300 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $500 \text{ }\mu\text{m}$ 來作 γ 的模擬計算，結果如圖 4-19。由圖可知，在液滴吸收污染物的過程中 γ 並非固定的，但不論液滴大小， γ 最後仍會趨於一定值，此例之

γ 約為 1.3×10^{-6} 。

由(2.8)式的 γ 的計算，我們得知 Γ_{sol} 會隨著時間而改變，因此 γ 亦會隨著時間而改變，這與本研究計算 γ 之結果相同， γ 並非固定值。然而由(2.8)式所計算出之 γ 值為 3.3×10^{-5} ，由穩態時所推導出之(2.9)式所計算得到之 γ 值為 5.7×10^{-5} ，都比本研究之模式所計算得到之 γ 值高。



表 4-1 29.5°C 的 SO_2 和空氣的物理性質

$\mu_{air} = 1.86 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{m} / \text{mol} \cdot \text{K}$	$\rho_{air} = 1.16 \text{ kg} / \text{m}^3$
$D_{g,SO_2} = 1.29 \times 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$	$D_{aq,SO_2} = 1.87 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$
$\alpha = 0.11$	$H_A = 1.26 \text{ M} / \text{atm}$



表 4-2 內部環流修正倍數

液滴直徑 D_d	修正倍數	R^2
100 μm	$y = -0.1336\ln(t) + 1.0012$	0.9787
300 μm	$y = -0.1336\ln(t) + 1.2947$	0.9787
500 μm	$y = -0.1336\ln(t) + 1.4311$	0.9787
0.1 cm	$y = -0.1336\ln(t) + 1.6163$	0.9787
0.279 cm	$y = -0.1336\ln(t) + 1.8904$	0.9787
0.3 cm	$y = -0.1336\ln(t) + 1.9097$	0.9787
0.444 cm	$y = -0.1336\ln(t) + 2.0145$	0.9787
0.576 cm	$y = -0.1336\ln(t) + 2.084$	0.9787

註：t 為液滴與汙染物接觸時間，單位為 s。



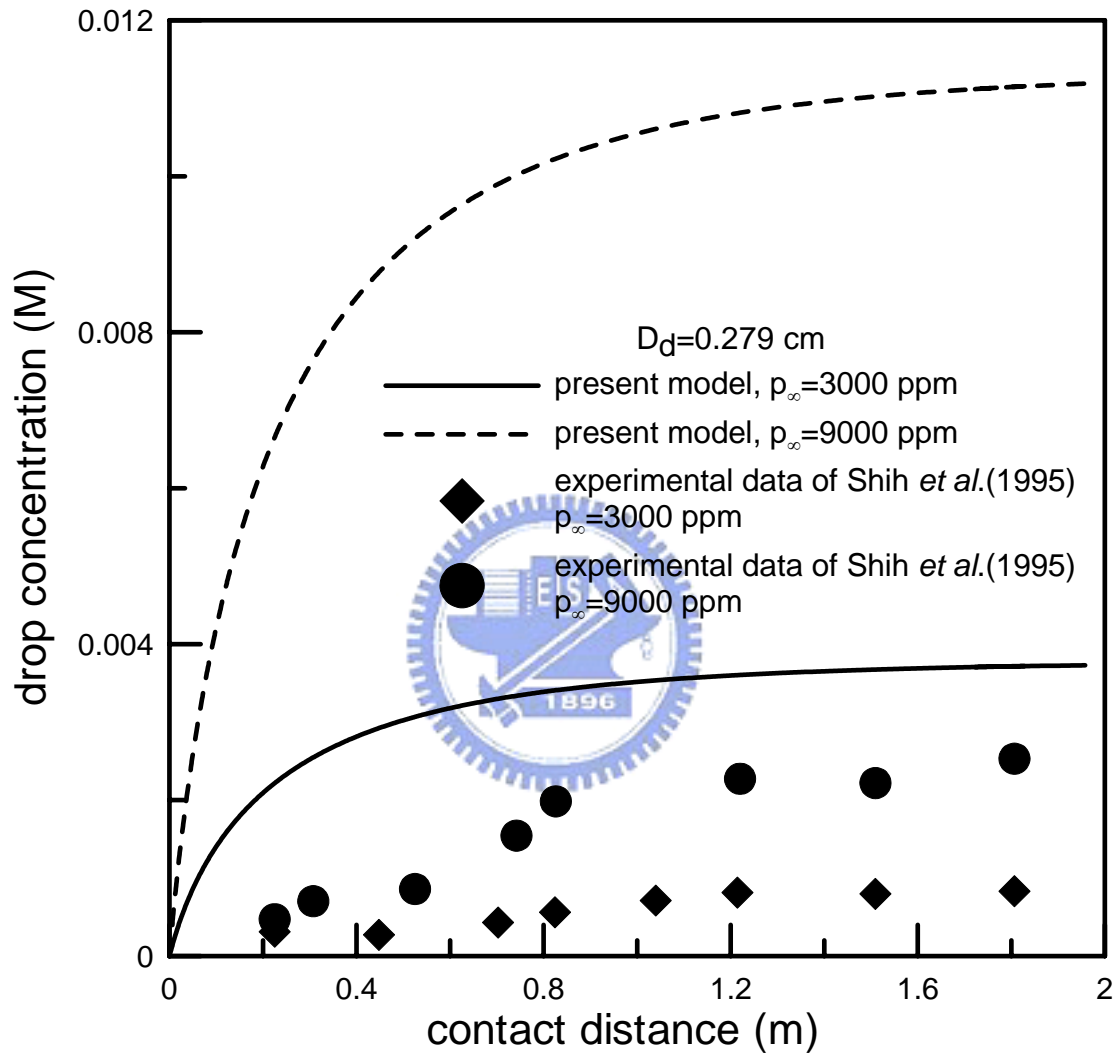


圖 4-1 「液滴濃度均勻混合」模式之模擬值與實驗值之比較($D_d=0.279$ cm)

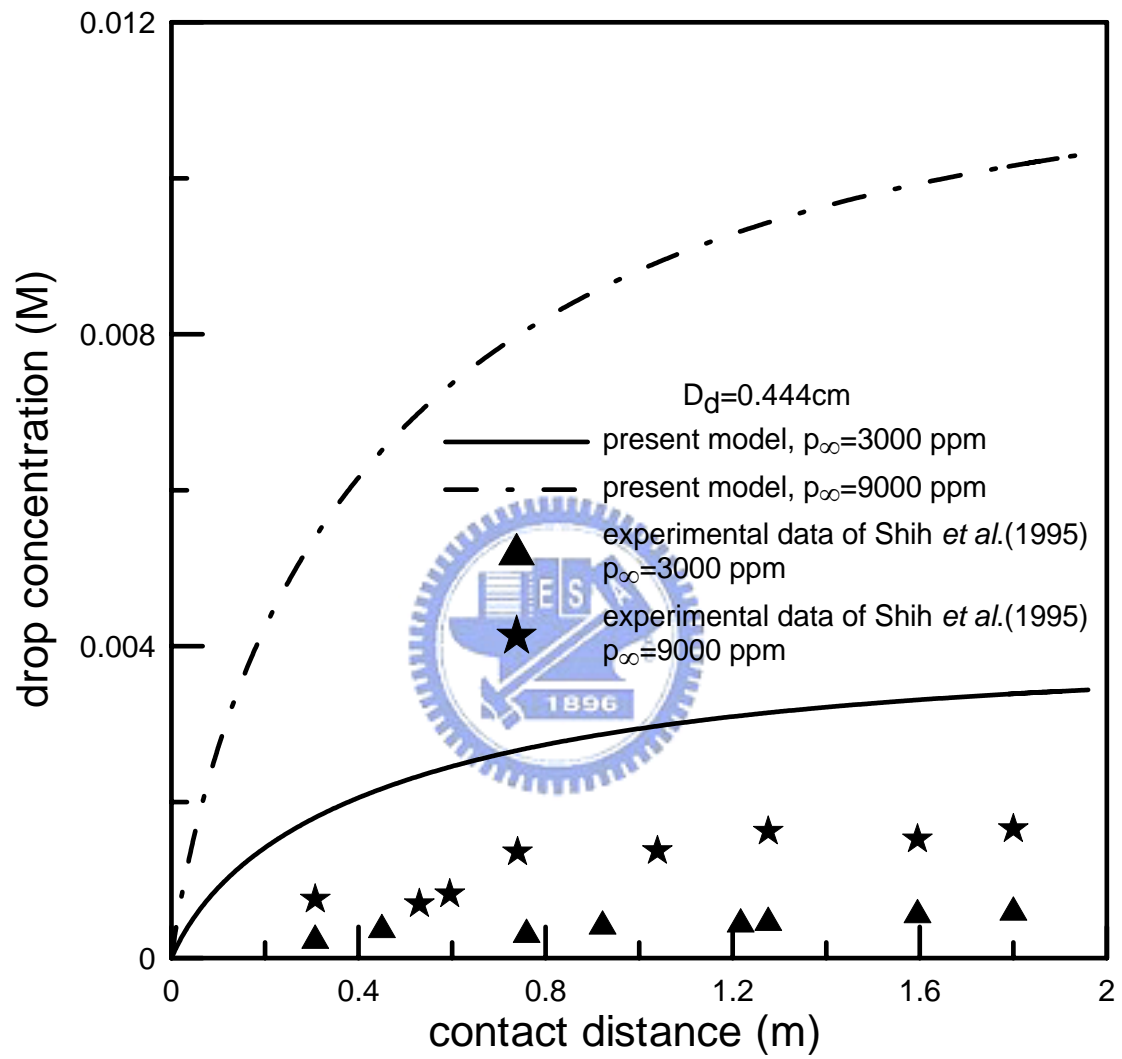


圖 4-2 「液滴濃度均勻混合」模式之模擬值與實驗值之比較($D_d=0.444\text{ cm}$)

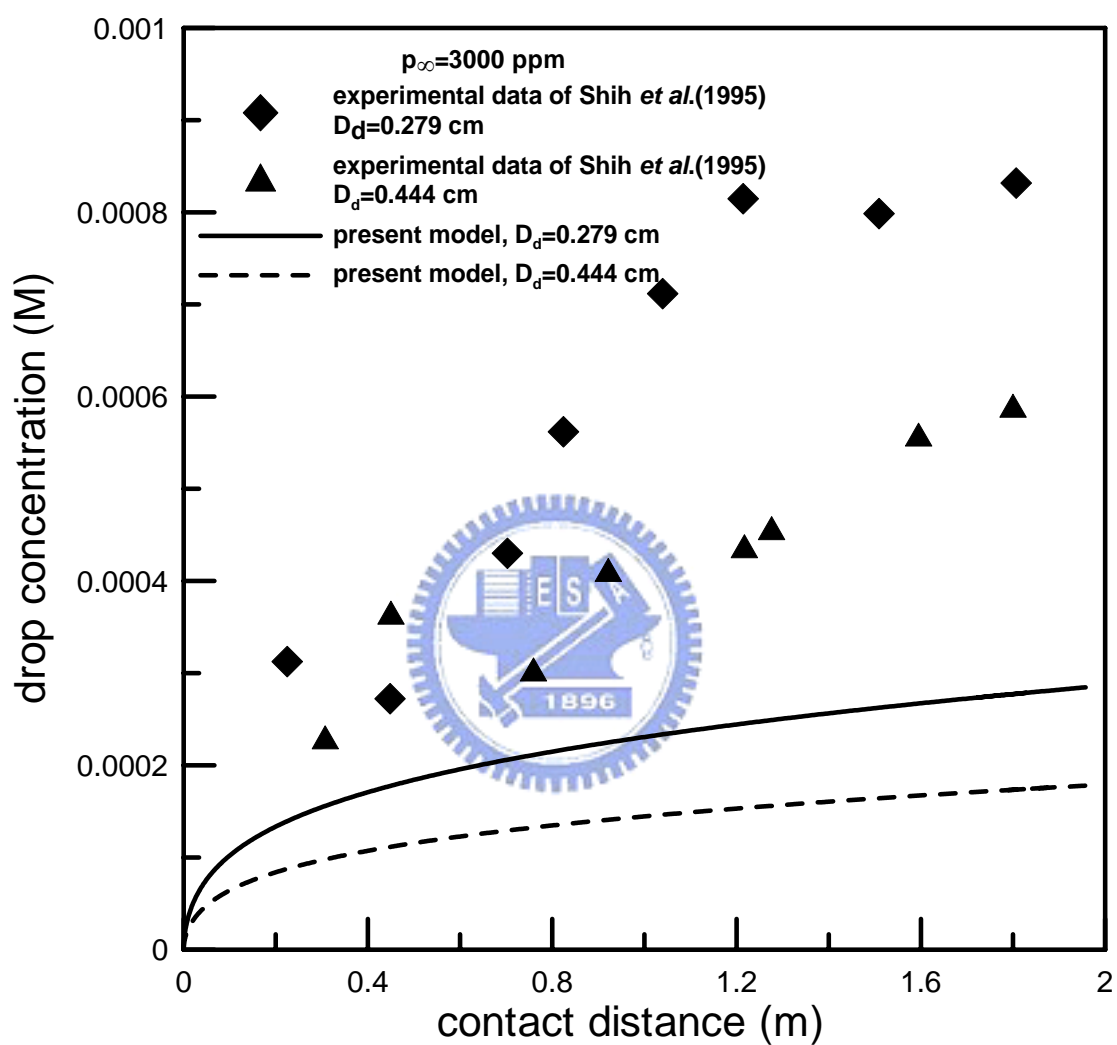


圖 4-3 「液滴內部只有擴散機制」模式之模擬值與實驗值之比較
 ($p_{\infty}=3000 \text{ ppm}$)

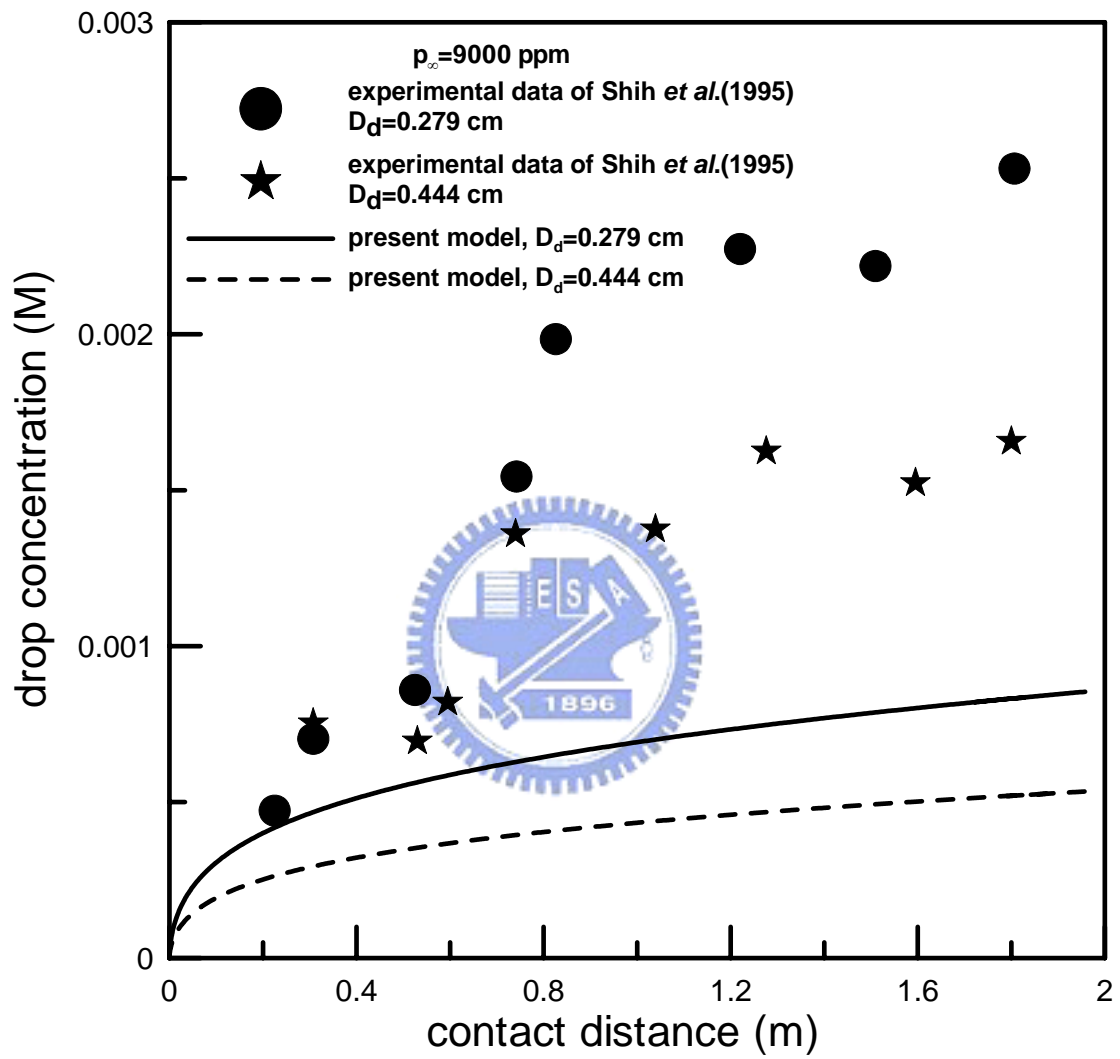


圖 4-4 「液滴內部只有擴散機制」模式之模擬值與實驗值之比較
 $(p_{\infty}=9000 \text{ ppm})$

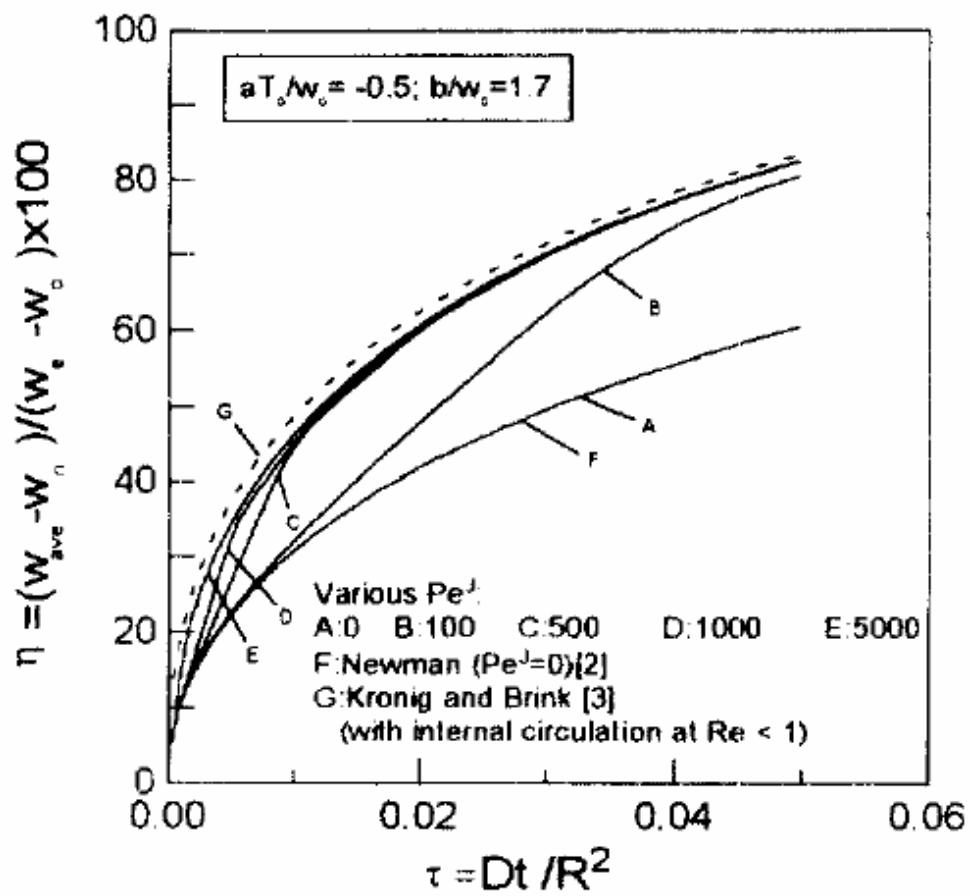


圖 4-5 等溫下內部環流對液滴吸收率的影響(Lu et al., 1998)

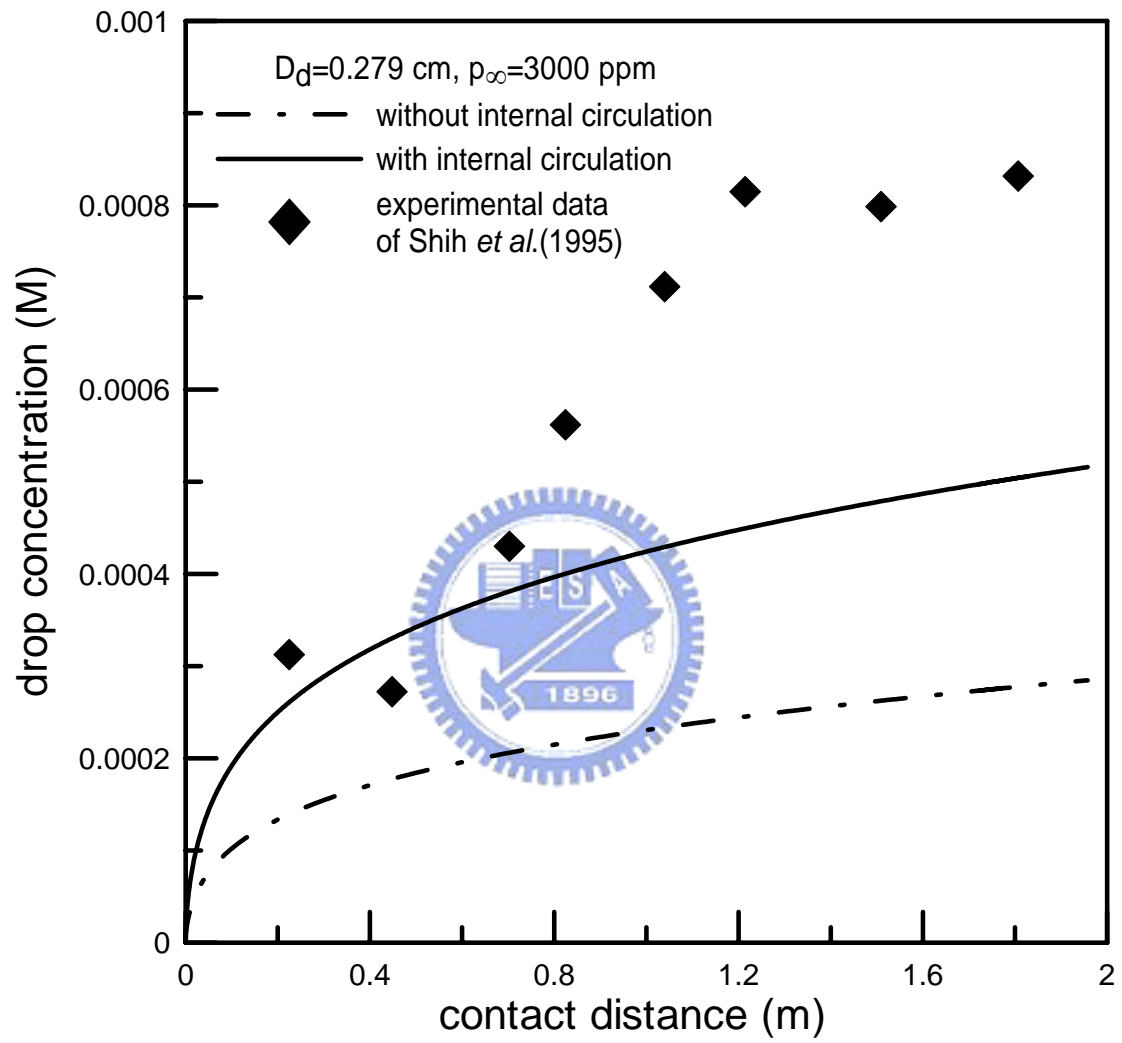


圖 4-6 有內部環流的模擬結果($D_d=0.279$ cm, $p_\infty=3000$ ppm)

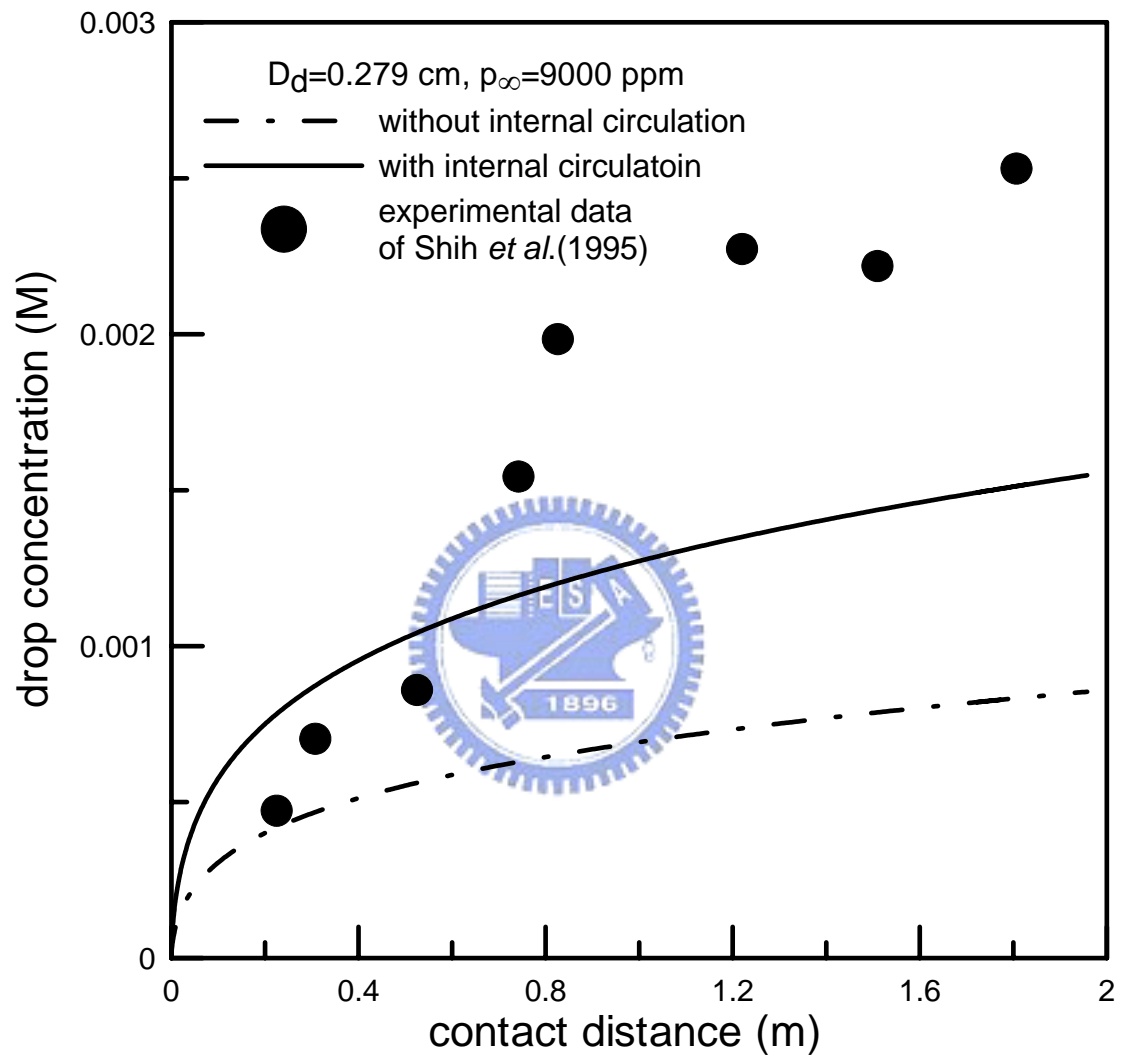


圖 4-7 有內部環流的模擬結果($D_d=0.279 \text{ cm}$, $p_\infty=9000 \text{ ppm}$)

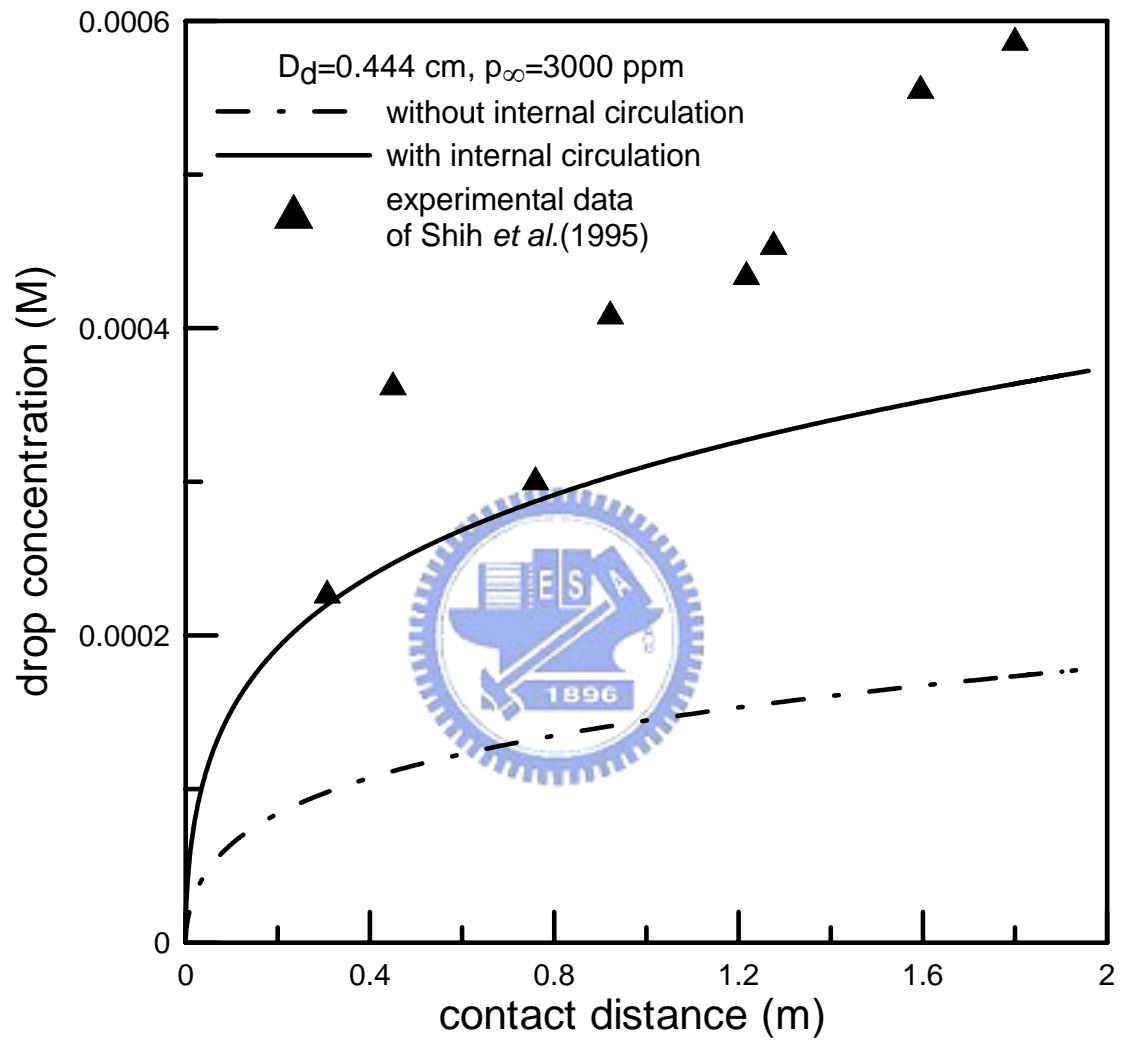


圖 4-8 有內部環流的模擬結果($D_d=0.444 \text{ cm}$, $p_\infty=3000 \text{ ppm}$)

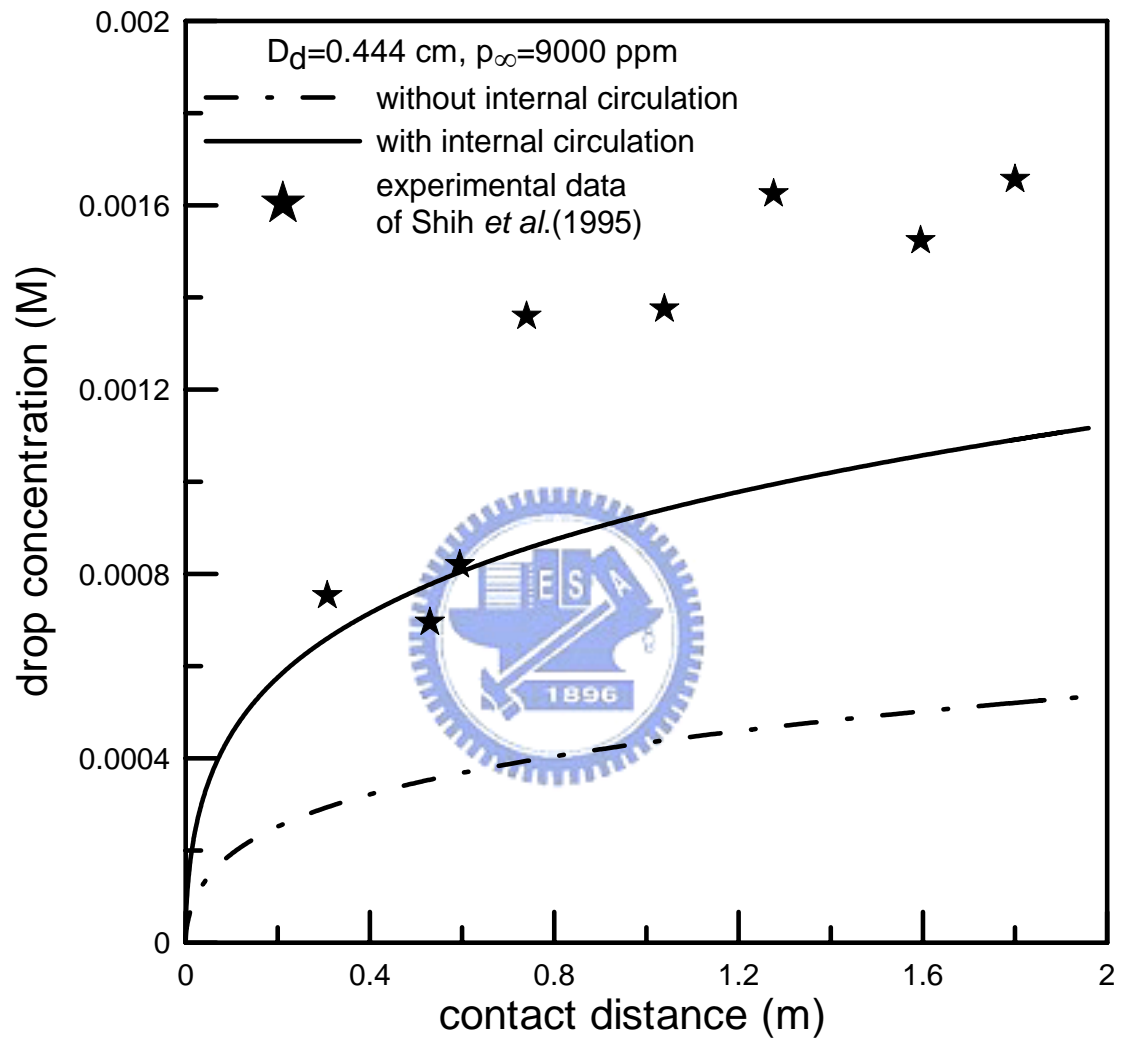


圖 4-9 有內部環流的模擬結果($D_d=0.444$ cm, $p_\infty=9000$ ppm)

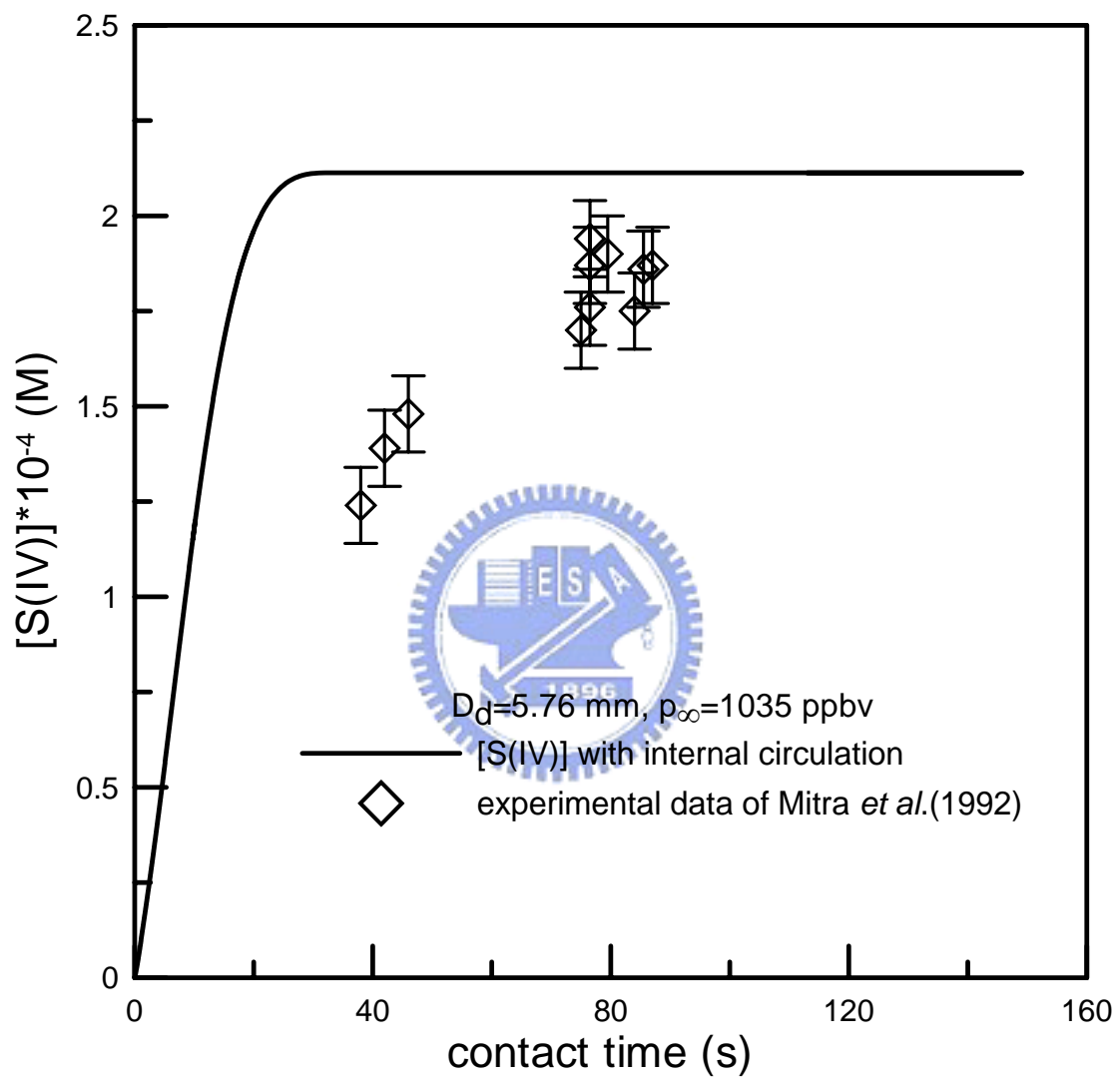


圖 4-10 「液滴內部有水解反應」模式之模擬值與實驗值之比較
($D_d=5.76 \text{ mm}, p_{\infty}=1035 \text{ ppbv}$)

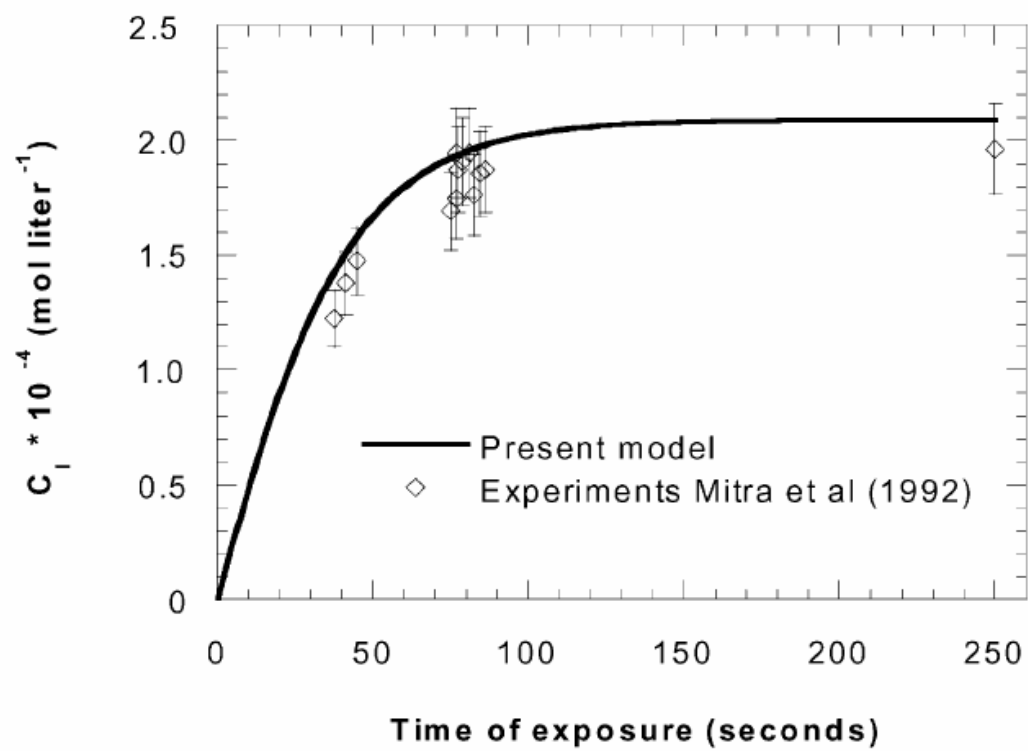


圖 4-11 Saboni 之模擬結果(Saboni and Alexandrova, 2001)

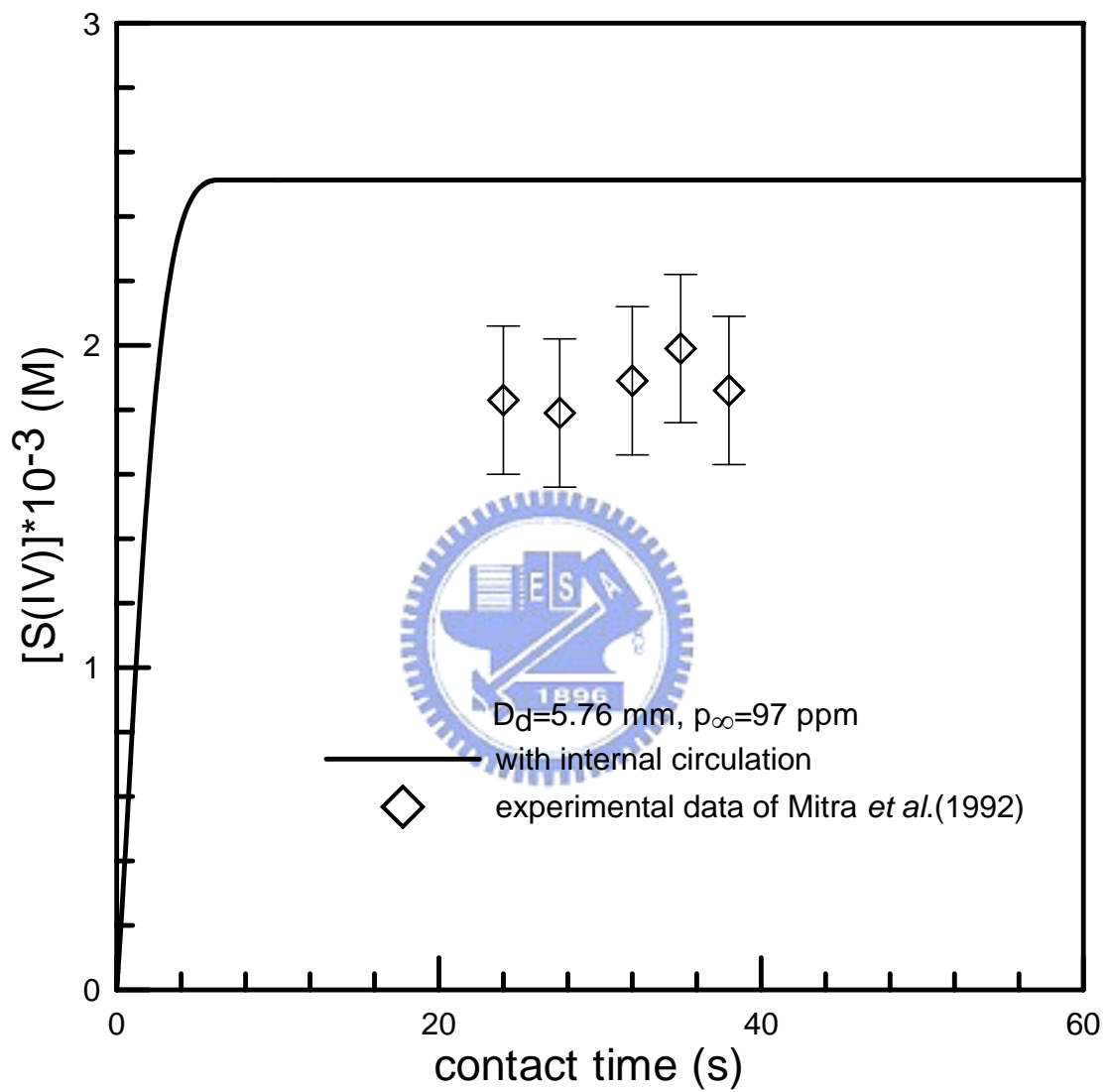


圖 4-12 「液滴內部有水解反應」模式之模擬值與實驗值之比較
($D_d=5.76 \text{ mm}, p_{\infty}=97 \text{ ppm}$)

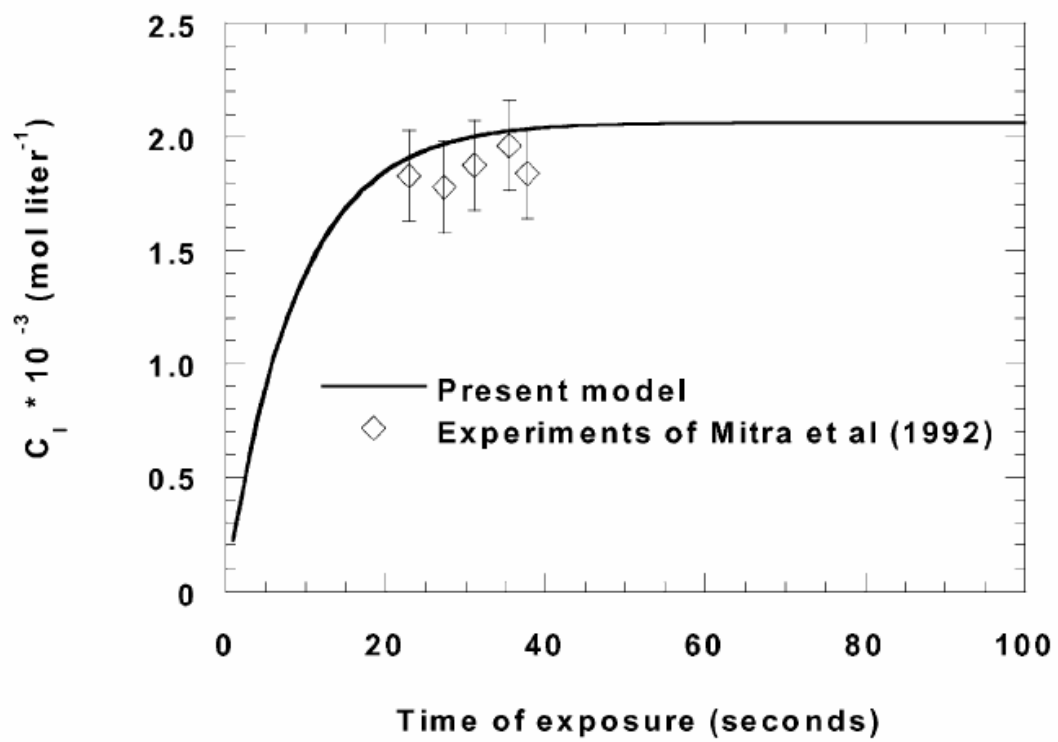


圖 4-13 Saboni 之模擬結果(Saboni and Alexandrova, 2001)

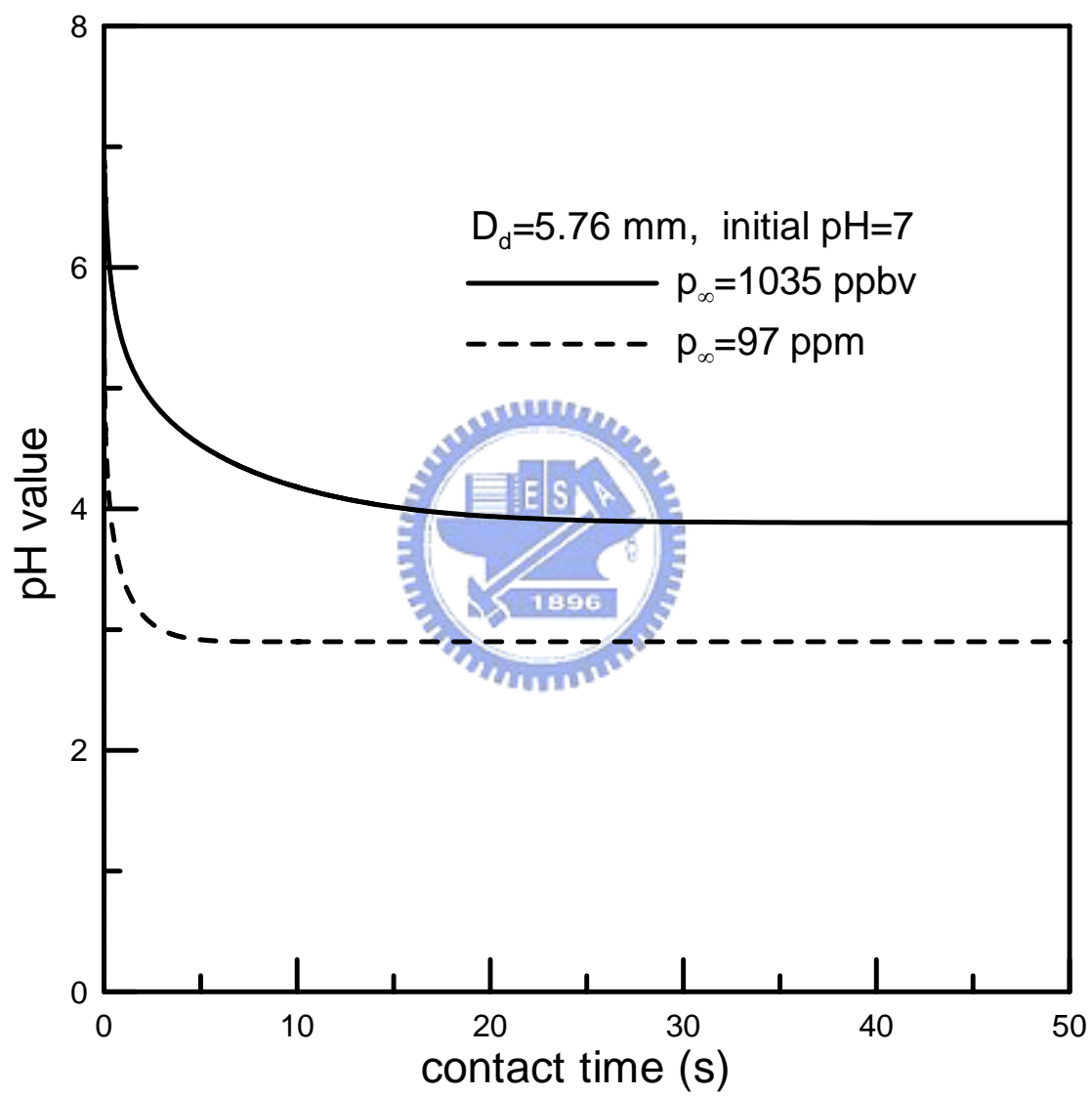


圖 4-14 液滴 pH 值變化

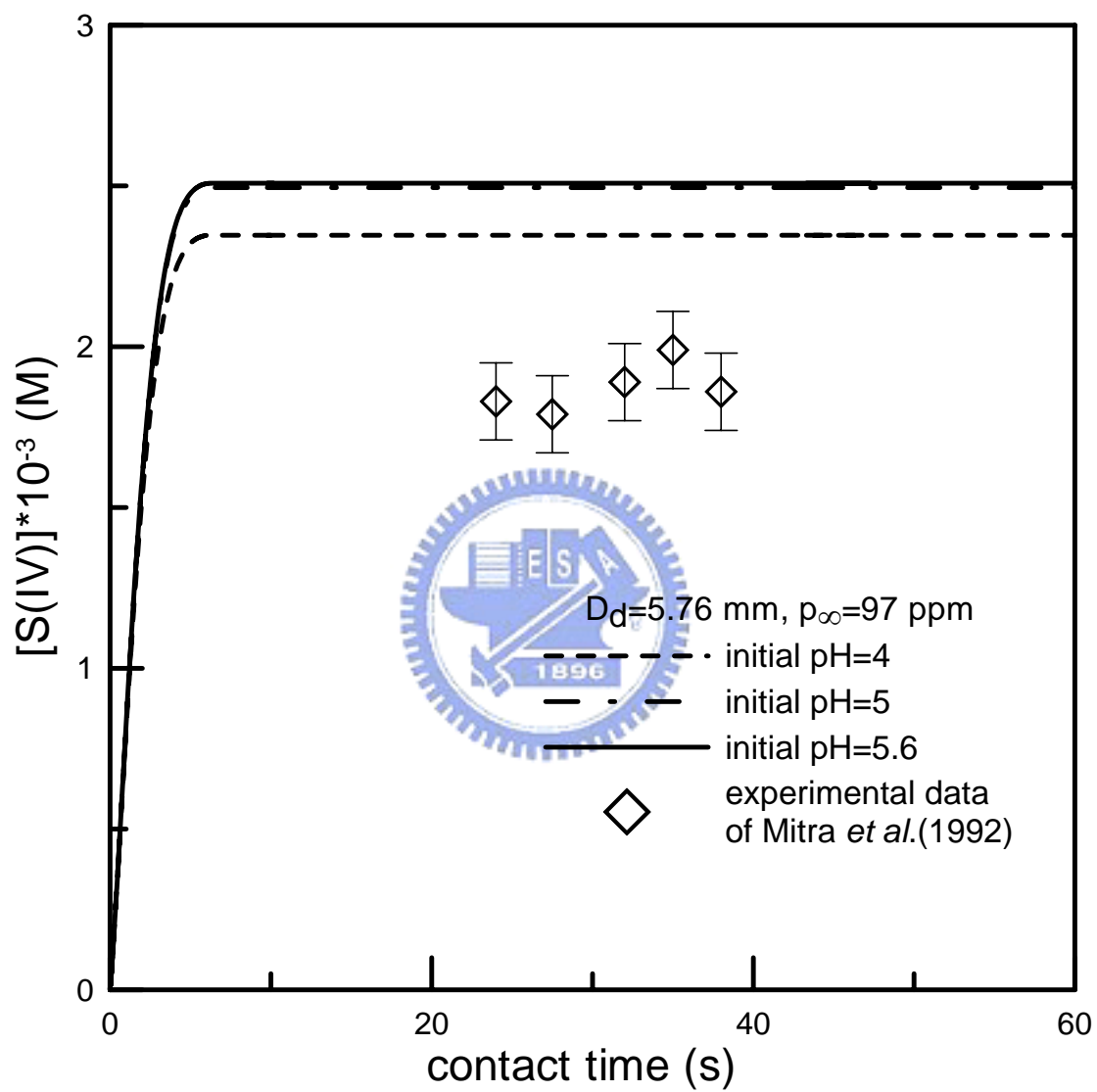


圖 4-15 液滴 pH 值對吸收的影響($p_{\infty} = 97 \text{ ppm}$)

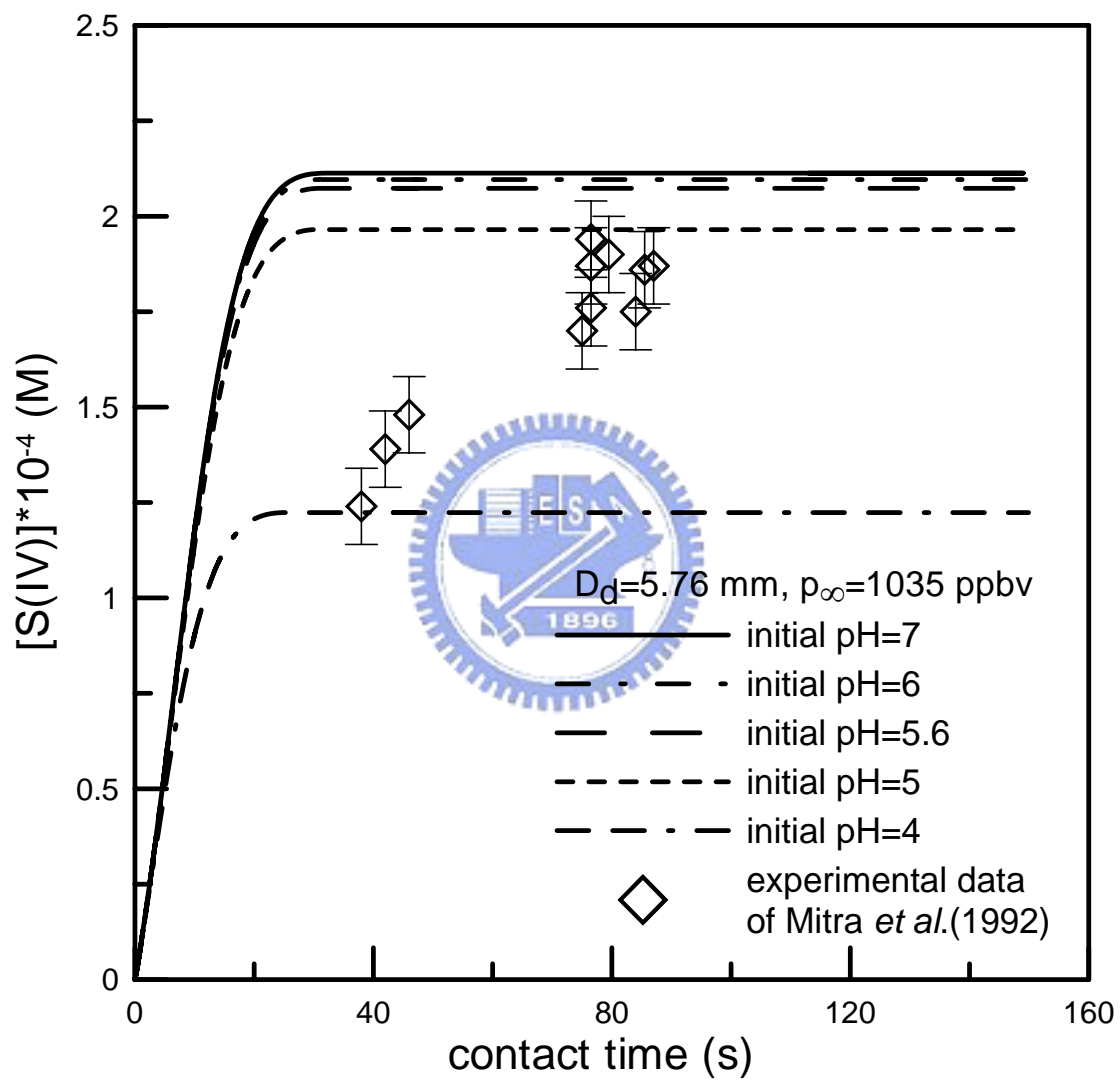


圖 4-16 液滴 pH 值對吸收的影響($p_{\infty} = 1035 \text{ ppbv}$)

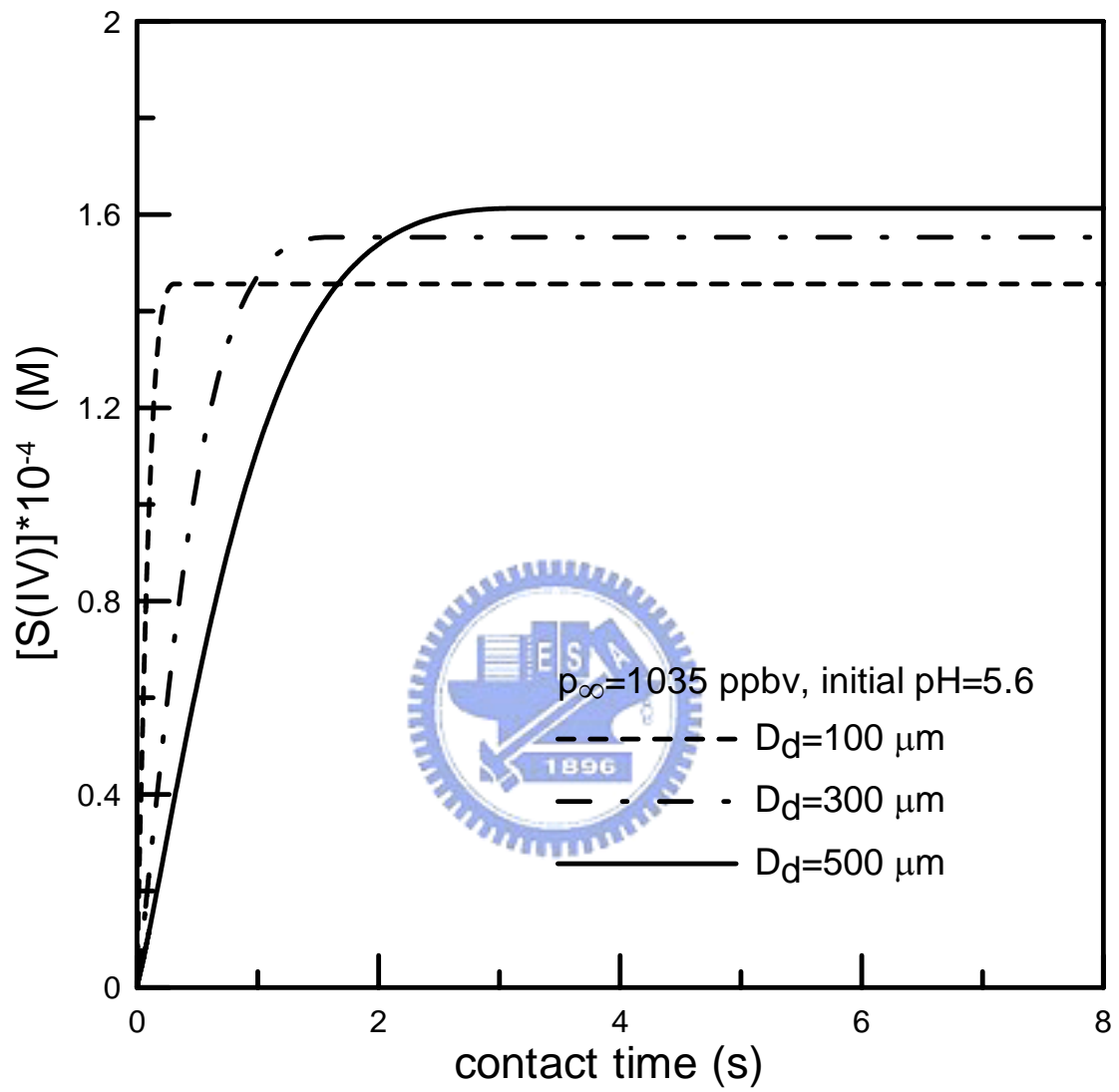


圖 4-17 液滴粒徑對吸收的影響($D_d=100 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $300 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $500 \text{ } \mu\text{m}$)

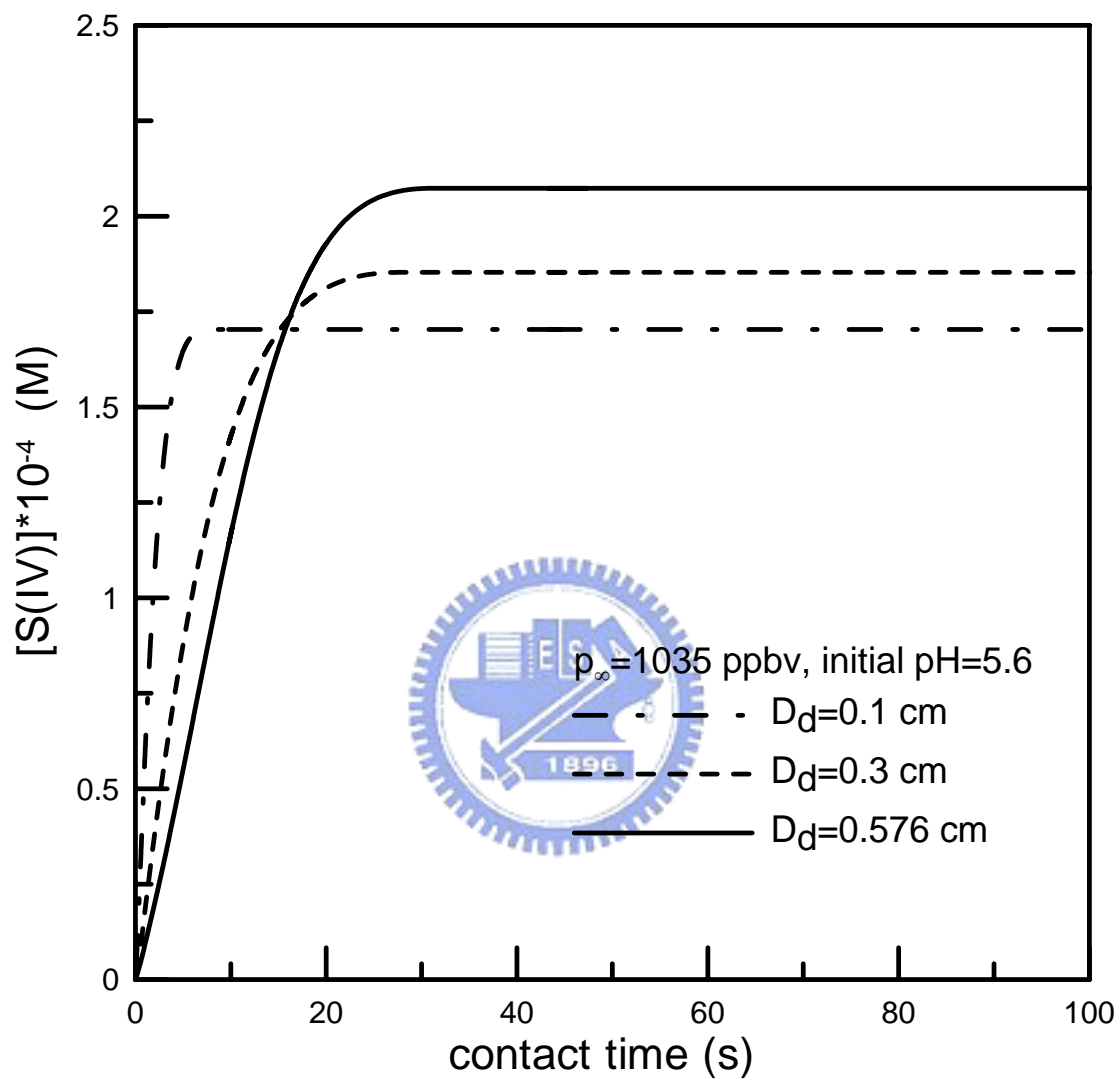


圖 4-18 液滴粒徑對吸收的影響($D_d=0.1$ cm、 0.3 cm、 0.576 cm)

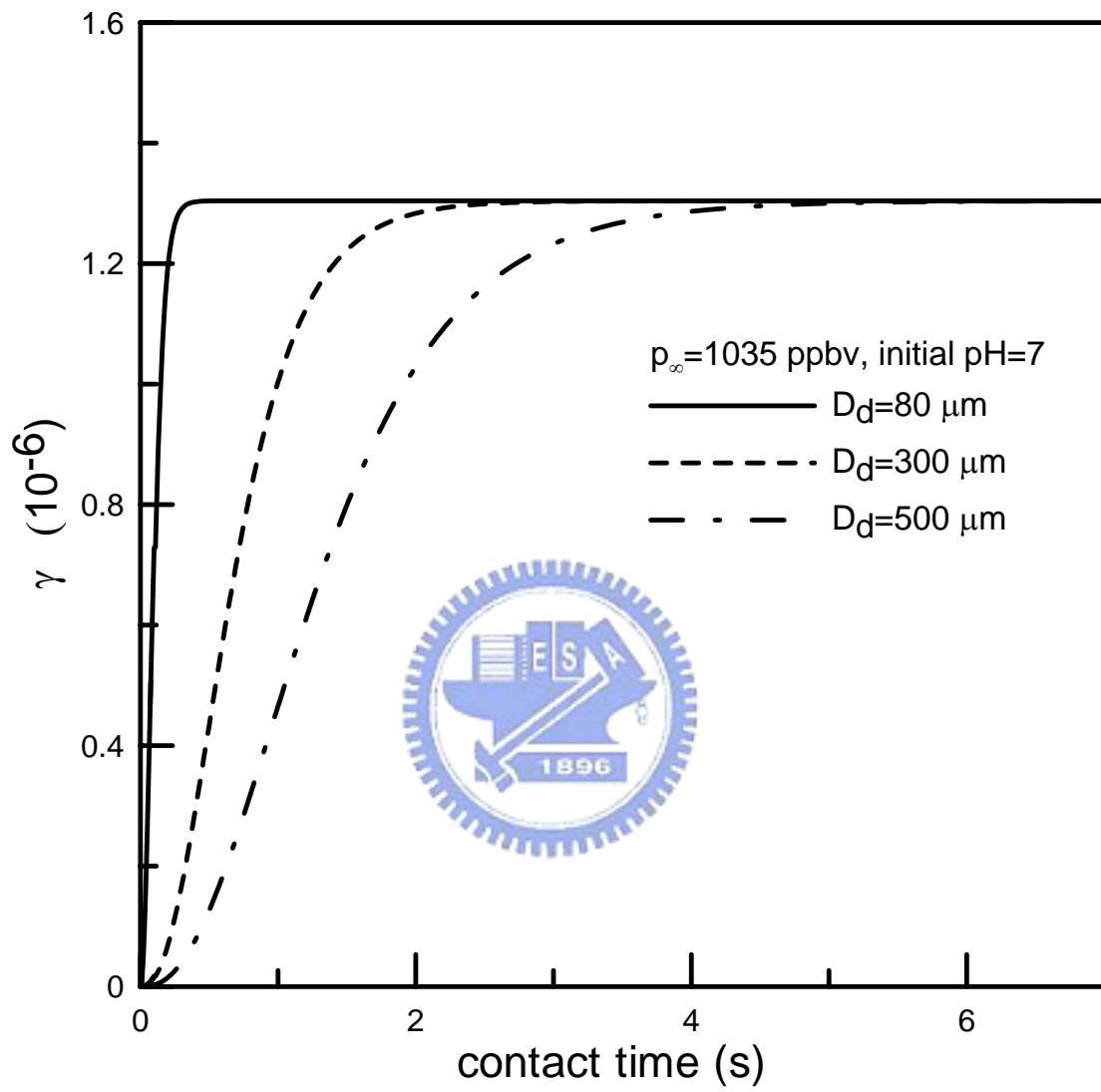


圖 4-19 攝入係數 γ 之比較($D_d=80$ μm 、 300 μm 、 500 μm)

第五章 結論

本研究是利用現有的氣相擴散方程式與液相擴散方程式來求得氣液介面上的氣相通量與液相通量，且在質傳過程中，氣相通量、分子動力理論所提出之介面通量式以及液相通量必須相等，利用上述關係求得污染物在氣液介面上的氣相分壓 p_s 與液相莫耳濃度 C_s 並代入介面通量式後，得到單顆液滴吸收污染物之通量式，進而模擬得到液滴濃度與時間的關係。

由模擬結果發現，「液滴內部濃度均勻」之模式的之模擬值遠大於實驗值，誤差約 4 倍，故該假設不適用於預測液滴濃度；「液滴內部只有擴散機制」則需加上環流修正倍數才會比較接近實驗值，但仍有 25%~40%的誤差，只有在液滴與氣體的接觸距離約 0.6 m (約 0.35 秒)以內才會符合實驗值；「污染物有水解反應」之模式亦需要加上環流修正係數才會接近實驗值，且此模式所預測之液滴平衡濃度與實驗值符合，誤差約 17%。

另外以「污染物有水解反應」之模式模擬了不同液滴初始 pH 值與不同液滴粒徑大小對於液滴濃度的影響，結果發現，液滴初始 pH 值愈低，液滴平衡濃度愈低；液滴粒徑愈大，液滴平衡濃度愈高，且達到平衡濃度所需時間愈長。此外，利用水解模式計算攝入係數 γ 值，發現 γ 會隨時間變化，並非固定值，但是不論液滴粒徑大小， γ 最後仍會趨於一致。

總括來說，本研究所推導出來的理論式雖然可以接近其他學者的實驗值，但是仍有部份誤差，有待改進。未來可針對液滴內部環流增加質傳通量這部份加以修正改進，或是針對水解部份能夠更加詳細推導，也許能得到更合用的理論模式，此外液滴在運動狀態中會產生變形也是影響質傳的因素之一。

第六章 參考文獻

- Altwick, E. R. and Lindhjem, C. E., 1988, "Absorption of Gases into Drops.", *AIChE. J.*, 34, 329-332.
- Angelo, J. B., Lightfoot, E. N. and Howard, D. W., 1966, "Generalization of the Penetration Theory for Surface Stretch : Application to Forming and Oscillating Drops.", *AIChE. J.*, 12, 751-760.
- Chen, W. H., 2001a, "Unsteady Absorption of Sulfur Dioxide by an Atmospheric Water Droplet with Internal Circulation.", *Atmos. Environ.*, 35, 2375-2393.
- Chen, W. H., 2001b, "Dynamic of Sulfur Dioxide Absorption in a Raindrop Falling at Terminal Velocity", *Atmos. Environ.*, 35, 4777-4790.
- Chen, W. H., 2004, "Atmospheric Ammonia Scavenging Mechanisms Around a Liquid Droplet in Convective Flow.", *Atmos. Environ.*, 35, 1107-1116.
- Cussler, E. L., 1997, "Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems", 2nd edition, Ch13, Cambridge, UK.
- Danckwerts, P. V., 1971, "Gas-Liquid Reaction",
- Hsu, C. T. and Shih, S. M., 1993, "Semiempirical Equation for Liquid-phase Mass Transfer Coefficient for Drops.", *AIChE. J.*, 39, 1090-1092.
- Kaji, R., Hishinuma, Y. and Kuroda H., 1985, "SO₂ Absorption by Water Droplets.", *J. Chem. Eng. Japan*, 18, 169-172.
- Kulmala, M. and Wagner, P., 2001, "Mass Accommodation and Uptake coefficients — a Quantitative Comparison." , *J. Aerosol Sci.*, 32, 833-841.

- Lu, H. H., Wu, T. Z., Yang, Y. M. and Maa, J. R., 1998, "Transient Heat and Mass Transfer in a Drop Experiencing Absorption with Internal Circulation.", *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 25, 1115-1126.
- Ponche, J. L., George, Ch. and Mirabel, Ph., 1993, "Mass Transfer at the Air/Water Interface: Mass Accommodation Coefficient of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃.", *J. Atmos. Chem.*, 16, 1-21.
- Pruppacher, H. R. and Klett, J. D., 1980, *Microphysics of Clouds and Precipitation.*, Reidel, Boston.
- Saboni, A. and Alexandrova, S., 2001, "Short Communication: Sulfur Dioxide Absorption and Desorption by Water Drops.", *Chem. Eng. J.*, 84, 577-580.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S.N., 1998, *Atmospheric Physics and Chemistry.*, ch6, ch11, Wiley, New York.
- Shi, Q, Davidovits, P, Jayne, J. T., Worsnop, D. R. and Kolb, C. E., 1999, "Uptake of Gas-phase Ammonia. 1. Uptake by Aqueous Surfaces as a Function of pH.", *J. Phys. Chem. A*, 103, 8812-8823.
- Shih, S. M., Huo, Y. L. and Hsu, C. T., 1995, "Liquid-phase Physical Mass Transfer Coefficient for Drops: Comparison of Models and Measurement Results.", *J. Chin. I. Ch. Eng.*, 26, 95-102.
- Tsai, C. J., Chang, C. T., Liu, T. W., Huang, C. C., Chien, C. L., Chein, H. M., 2004, "Emission Characteristics and Control Efficiency of Acidic and Basic Gases and Aerosols from Packed Towers", *Atmos. Environ.*, 38, 643-646.
- Tsai, C. J., Huang, C. H., Chein, H. M., Chen, T. M., 2003, "Efficiency of Packed Towers to Remove Inorganic Acid and Base Waste Gas in High-tech Industry", 氣膠科技研討會論文集，高雄第一科技大學，

高雄縣。

- Van Doren, J. M., Waston, L. R., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S. and Kolb, C. E., 1990, "Temperature Dependence of the Uptake Coefficient of HNO_3 , HCl and N_2O_5 by Water Droplets.", *J. Phys. Chem.*, 94, 3265-3272.
- Waston, L. R., Van Doren, J. M., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S. and Kolb, C. E., 1990, "Uptake of HCl Molecules by Aqueous Sulfuric Acid Droplets as a Function of Acid Concentration.", *J. Geophys. Res.*, 95, 5631-5638.
- Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., Kolb, C. E., Gardner J. A., Waston, L. R., Van Doren, J. M., Jayne, J. T. and Davidovits, P., 1989, "Temperature Dependence of Mass Accommodation of SO_2 and H_2O_2 on Aqueous Surfaces.", 93, 1159-1172.
- Worsnop, D. R., Shi, Q., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Swartz, Z. and Davidovits, P., 2001, "Gas-phase Diffusion in Droplet Train Measurements of Uptake Coefficients.", *J. Aerosol Sci.*, 32, 877-891.