

### 第三章 相關理論及研究

微溶於水的有機液體（包括 DNAPL 和 LNAPL）對不飽和層的土壤與地下水所造成的污染，會受到土壤本身儲存（Storage）或保持（Retention）能力影響，使其隨深度變化而有不同的殘餘量。以下介紹影響 NAPL 在未飽和層中的移動及分佈並與本研究較相關的理論。

#### 3.1 土壤液體保持特性

##### 3.1.1 保持曲線之定義

隨著土壤種類的不同，土層含水量與空氣間比例隨深度變化關係並非唯一，即體積含水比與毛細壓力間關係並不固定。由於它是不同種類土壤的特性，因此常被稱為『土壤水特性』（Soil Water Characteristics），一個更具描述性的名稱為『土壤水保持曲線或函數』。因此，可定義為一土壤中含水量與壓力之間的關係（Williams,1982）。而含水比通常以體積含水比的形式來表示，以明確的瞭解液體在土壤孔隙間的行為，壓力則是指結構勢能，即以毛細壓力為主。

如圖 3.1 即為一標準的土壤水保持曲線，其中  $\theta_s$  為土壤在大氣壓力下飽和的體積含水比； $h_b$  則稱為空氣進入值（Air Entry Value）或起泡壓力（Bubbling Pressure），意指空氣（或非濕相液體）開始進入孔隙時的毛細壓力； $\theta_r$  則為最後的殘餘體積含水比（Residual Volumetric Water Content）。

土壤水保持曲線，不僅代表土壤結構勢能與含水比間的關係，同時也可反映出土壤粒徑與孔隙大小分佈的情況。圖 3.2 為兩種不同粒徑分佈土壤的水保持曲線，由途中可看出顆粒大小較一致（Well Sorted）的土壤，在其土壤水保持曲線上，會有較明顯的空氣進入值，且整個排水過程也較快速（Fetter,1993）。

### 3.1.2 遲滯效應

土壤自飽和狀態開始逐漸排出液體，隨著張力的增加，會有相對應的體積含液比，直到液體不再排出為止，此時壓（張）力與體積含液比的關係即為該土壤的主要排出曲線（Main Drainage Curve, MDC）。當土壤再重新濕潤，隨著張力的減少，也會有其相對的體積含液比，此時張力與體積含液比的關係稱為該土壤的主要濕潤曲線（Main Wetting Curve, MWC）。如圖 3.3，這兩條保持曲線並不會相同，在濕潤曲線上的任何一點，其含液比都會比在排出曲線上對應相同張力情快下的含液比來得低，這種現象就叫做遲滯效應。主要造成遲滯效應的原因有三：(Hillel, 1982)

1. 由於土壤孔隙的大小及幾何形狀成不規則，因此在相同的含液比下會有不同的張力（ $P \propto \frac{1}{r}$ ），即所謂墨水瓶效應(Ink Bottle Effect)。
2. 液體與土壤顆粒之間的接觸角會視液體在土壤是排出或進入的情形而異（Receding or Advancing），接觸角在濕潤情形(Advancing)時會較排出時大，因此張力較小（ $P \propto \frac{\cos \delta}{r}$ ）。
3. 當土壤再濕潤時，濕相液體（如水）會取代非濕相液（如空氣、有機液），但同時也會將非濕相液給牽絆住（Entrapped），使得濕相液的含液量因此減少。也因為此項原因，常使得 MWC 在張力為零時，常不能回到 MDC 的起點，此差值即為殘餘非濕相含量(Residual Nonwetting Fluid Content)。

此外，土壤的乾縮（Shrinking）及膨脹（Swelling），乾濕速率快慢不同，孔隙表面的粗糙程度等，都會影響土壤的遲滯效應(Davidson, Nielson & Biggar, 1966；Demond & Roberts, 1991)。

### 3.2 有機液體在不飽和層中的行為

通常 NAPL 在不飽和層中流動，會隨著所接觸的流體不同而有差異。NAPL 對空氣而言為濕潤相，因此它會延著孔隙的邊緣前進，取代原本存在於孔隙中的空氣，且包圍著土壤的顆粒。NAPL 對水而言為非濕潤相，若 NAPL 壓力足夠大則傾向於往孔隙的中心入侵以取代濕潤相。

NAPLs 在土壤中的行為及流動情形視其為 LNAPLs 或 DNAPLs 的不同而有所差異。圖 3.4 表示 LNAPLs 在地表下的移動情形。當滲漏的 LNAPLs 的量少時(如圖 3.4A)，LNAPLs 會停留於不飽和層中。但有些 LNAPLs (如苯、甲苯、二甲苯) 會溶於入滲水而進入地下水飽和層中。有些 LNAPLs 的揮發性較高，如汽油、機油等，其氣相也會和土壤中的空氣成一定比例存在，並藉著分子擴散作用在不飽和層中移動。

若有較多的 LNAPLs 滲漏(如圖 3.4B)，將會使 LNAPLs 有足夠的量達到地下水位。溶解在水中的有機物質將比滲漏的 LNAPLs 先到達毛細層的頂部，且隨著毛細層中水的濕潤性，其殘餘飽和度逐漸減少，最後穿過毛細層到達地下水位，並形成一凹面。當 LNAPLs 滲漏因不飽和層中的 LNAPLs 達到殘餘飽和度而不再流動，LNAPLs 將在毛細層上半部側向擴散(如圖 3.4C)，地下水位也會因 LNAPLs 及水之間界面的總水頭降低而稍微回升，但 LNAPLs 仍會以殘餘飽和的型態的量存在，且入滲水亦會持續將不飽和層中 LNAPLs 的溶解物帶到地下水中，形成含水層污染 (Palmer and Johnson, 1989)。

圖 3.5 則為 DNAPLs 的滲漏情形。由於 DNAPLs 有低溶解度、

高密度及低黏滯力的影響，使得 DNAPLs 具有相當大的流動性。在取代水時，水相對的為低密度、高黏滯性的流體，因此在接觸面上會造成不穩定的前進鋒面，既所謂 viscous fingering 現象。如圖 3.5A 所示，少量的 DNAPLs 入侵會以 fingering 形式穿透不飽和層，在達到殘留飽和度之前滯留於不飽和層中，其間入滲水將會溶解物質帶到地下水中，蒸汽相也會存在於孔隙中。更多的 DNAPLs 入滲會先累積於毛細層中，直到厚度達到侵入壓時，便會繼續流入含水層中，如圖 3.5B。滲透期間，若含水層中有一不透水的薄夾層，DNAPLs 會在不透水層上累積成一薄層 (Pool)。若 DNAPLs 持續滲透，如圖 3.5C，DNAPLs 會貫穿到含水層底部，形成一長期的污染源 (Palmer and Johnson, 1989)。

### 3.3 置換機制的基本理論

#### 3.3.1 接觸角之基本定義



當兩個不同相接觸在一起時，其界面會處於較特殊之能量狀態 (一般會較高)，當此能量處於愈高時，基於熱力學定律，此相會儘量減少其接觸表面積，如一液體滴入固相平面則會形成三種接觸表面，固—液、液—氣、氣—固，如圖 3.6-1 所示，在平衡下，此二接觸面之張力 ( $r_{SL}, r_{LG}, r_{GL}$ ) 應遵守下式之關係：

$$r_{GS} - r_{LS} - r_{GL} \cos \theta = 0$$

或

$$\cos \theta = \frac{r_{GS} - r_{LS}}{r_{GL}} \quad (3-1)$$

$\theta$  可定義為接觸角 (contact angle) (液相之接觸角)，根據此角度之大小，可分三類：

$0 < \theta < 70^\circ$  濕潤

$70 < \theta < 110^\circ$  中性流體

$\theta > 110^\circ$  不濕潤

表 3-1 於攝氏 25 度時，固體-液體-氣體(空氣)交界面之接觸角

固體	液體	接觸角
Glass	water	~0
Tio <sub>2</sub>	water	~0
Graphite	water	86
paraffine	water	106

接觸角亦是一個判別是水否為溼潤相流體的重要參數。不同的固體介質會產生不同的接觸角，而不同的接觸角即代表流體與固體介質不同的溼潤程度。以水和 NAPL 同時接觸一固體表面而言，接觸角的大小說明固體介質是被水所溼潤亦或被 NAPL 所溼潤。一般而言，當接觸角介於 0 度到 70 度之間時，該流體稱之為溼潤相流體；當接觸角介於 110 度到 180 度之間時，該流體則為非溼潤相流體，若接觸角介於 70 度與 110 度之間，則屬於中性流體[Anderson, 1986]。

如圖 3.6-2(a)所示，在固體 I 中，水的接觸角  $\theta < 70$  度，水為溼潤相流體，而 NAPL 則為非溼潤相流體；如圖 3.6-2(b)所示，在固體 II 中，水的接觸角  $\theta > 110$  度，則此時 NAPL 為溼潤相流體，而水則為非溼潤相流體。由此可知，接觸角的大小除了與流體有關外，所接觸的固體性質亦會改變接觸角的大小。

### 3.3.2 活塞型運動('Piston-type' motion)

在潤濕相與非潤濕相之交界面處的形狀為一凸形界面，凸面為

非潤濕相，凹面則為潤濕相，而潤濕相與非潤濕相在孔或頸管中移動時恆保持此凸面，類似活塞的推移，且該移動是可逆的，故稱之為活塞型運動(R.Lenormand,et al)。在排退階段，孔或頸管皆是以活塞型運動來進行流體間的取代，而在汲取階段活塞型運動只發生在頸管。本實驗所使用之微模型是由斷面為同一深度但寬度改變的矩形元件所連接組合而成；在排退過程中，非潤濕相入侵矩形元件時，會先佔領元件中心部份，而元件角隅處仍有潤濕相存在，且在微模型中角隅的潤濕相是完全連通的。角隅界面在流線方向上的曲率半徑趨近於無限大，而在垂直於流線方向上的曲率半徑為 $r$ ，由LAPLACE理論知 $P_c = \sigma/\rho r$ 。活塞型運動的毛細壓力門檻值可由對z軸方向(圖 3.7)取力平衡而求得，Legait (1983)指出其值為：

$$P_c = \frac{\sigma}{\rho} = \frac{\sigma}{r} \left[ \cos\theta + \sqrt{\cos\theta \sin\theta + (\pi/4 - \theta)} \right] \quad (3-2)$$

其中， $r$ 為元件的內切圓半徑；若元件為孔則 $r = r_p$ ，若元件為管則 $r = r_t$ 。[李天浩，鄭安孺(2004)]

### 3.3.3 攫斷 (Snap Off)

在汲取過程中，頸管除了活塞型運動外尚有攫斷此種置換機制。當毛細壓力降低時，潤濕相藉由角隅的連續通路進入微模型內部，而使得矩形元件內角隅處的潤濕相體積(即角隅流,conner flow)增加，待毛細壓力降低至攫斷發生的門檻值時，角隅流界面無法再以改變曲率的方式維持平衡，就會崩塌，如圖 3.8d 所示，此時潤濕相會佔領頸管且將非潤濕相往頸管兩端排入孔中，稱之為攫斷(R.Lenormand,et al)。由幾何關係(見圖 3.8c)可導出攫斷發生的臨界條件為 $(\cos\theta - \sin\theta)r = r_t$ ，因此頸管中發生攫斷型汲取的門檻壓力為：

$$P_c = \frac{\sigma}{r_t} [\cos \theta - \sin \theta] \quad (3-3)$$

[李天浩，鄭安孺(2004)]

### 3.3.4 In 型汲取

當汲取發生時，若頸管中的凸界面是以活塞型運動進行置換，則當凸界面遇到孔時，會因為孔所連接的非潤濕相個數而影響其移動方式稱為 In 型汲取(R.Lenormand,et al)。其中，'In'型汲取的 n 是指孔周圍非潤濕相所佔領的頸管數目。圖 3.9 為 R.Lenormand,et al 以矩形斷面毛細管說明 I1 型及 I2 型汲取之凸界面臨界面位置；I1 型汲取是指孔周圍只有一根潤濕相頸管，該頸管之凸界面通過孔的移動方式；I2 型汲取是指兩根非潤濕相頸管相鄰時，潤濕相頸管之凸界面通過孔的移動方式。在文獻中都是建議使用估計式概估之。一般假設

$$P_c = \frac{\sigma}{r_p} [C_{In} \cos \theta] \quad (3-4)$$

李天浩，鄭安孺(2004)指出：若非濕潤相頸管中有任意兩個是位於對面的位置，則孔中的In型汲取應該不可能發生。所以立方體孔中只會有I1、I2、以及I3型汲取，參數 $C_{I1} = 1.7$ 、 $C_{I2} = 1.15$ 、且 $C_{I3} = 0.7$ ，後兩者中的非濕潤相頸管必須是兩兩相鄰[李天浩，鄭安孺(2004)]。

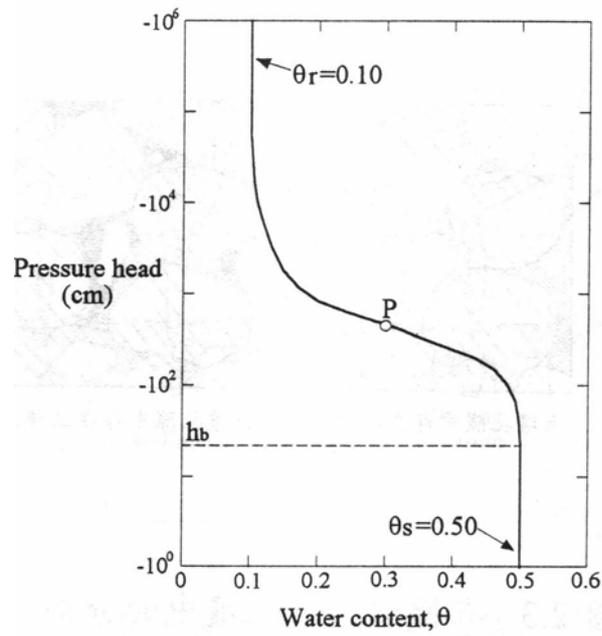


圖 3.1 傳統的土壤水保持曲線

(M.Th.Van Genuchten,1980)

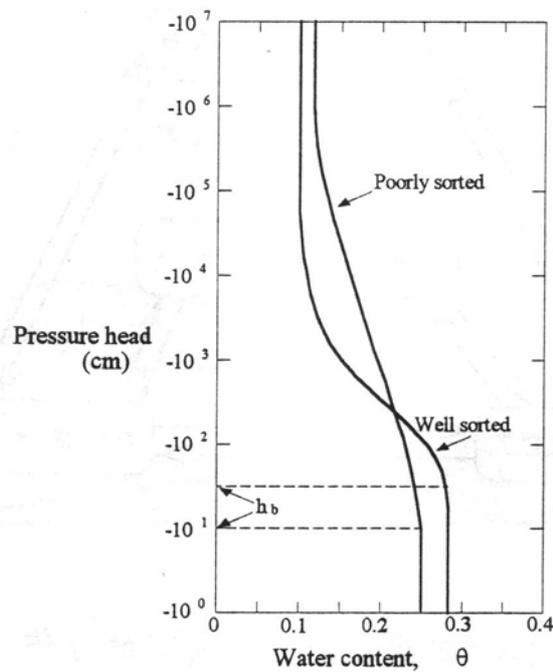


圖 3.2 不同粒徑土壤的保持曲線

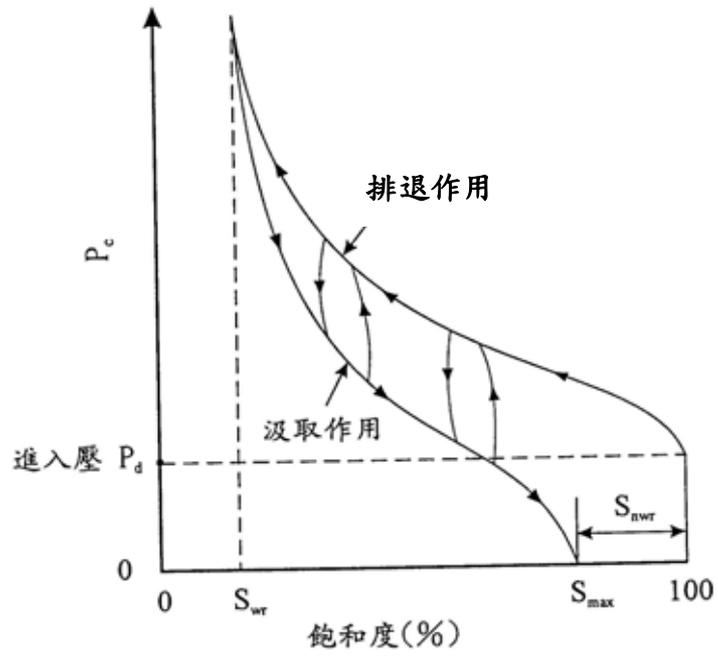


圖 3.3 土壤孔隙中某一位置的渲排與汲取作用之流體飽和度與毛細壓的關係(黎明福, 1998)

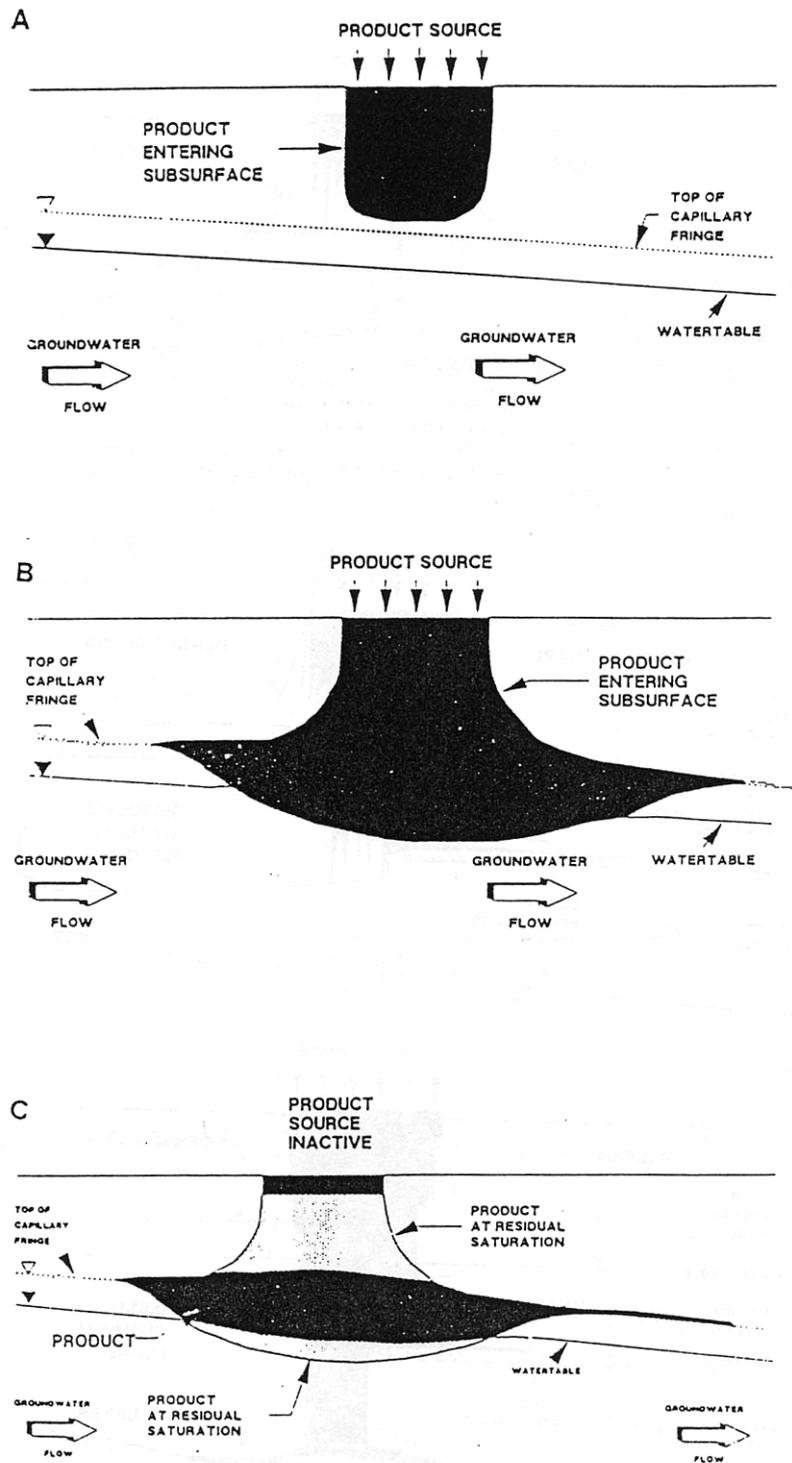


圖 3.4 LNAPLs 於地下流動情形 (Palmer and Johnson, 1989)

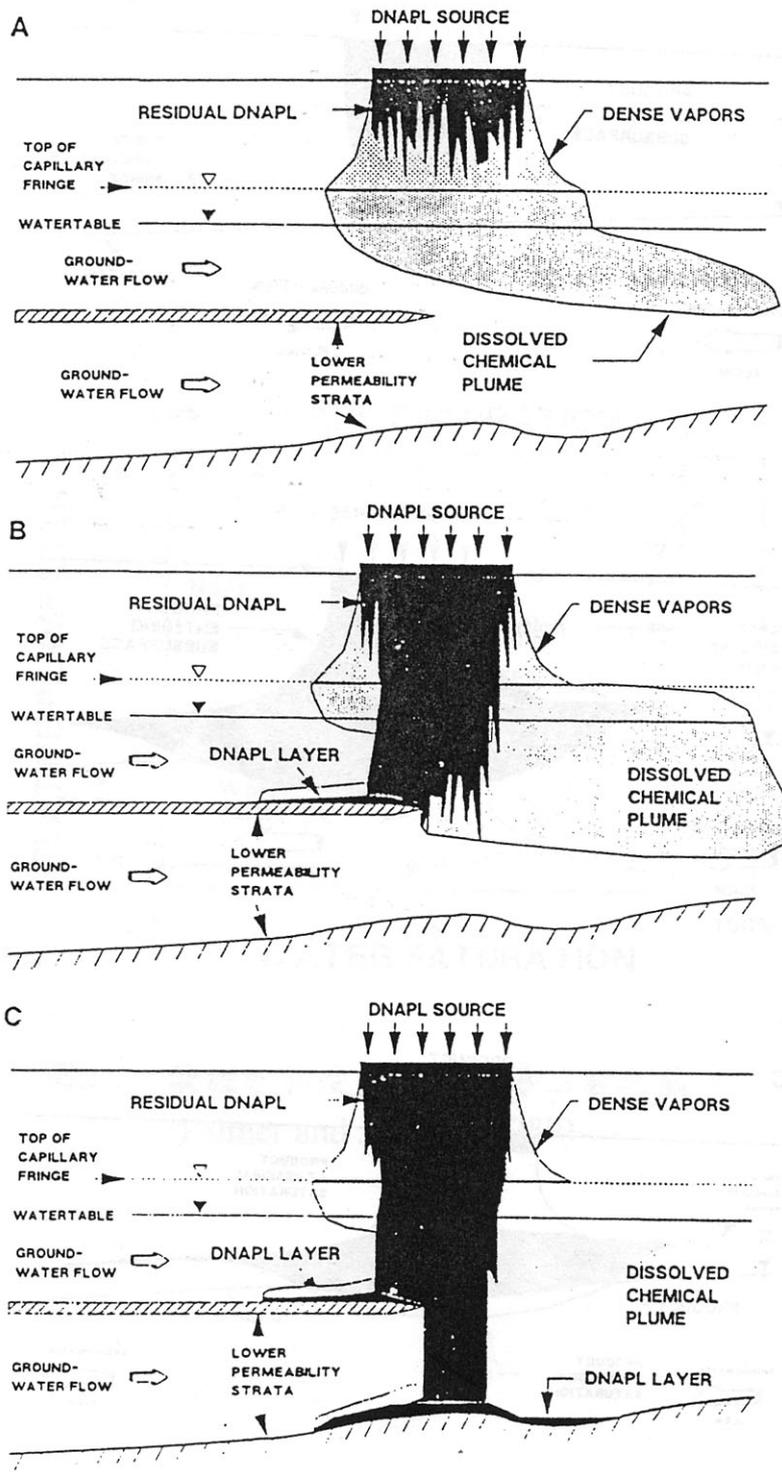


圖 3.

$\gamma_{GS}$   $\gamma_{LS}$  89)

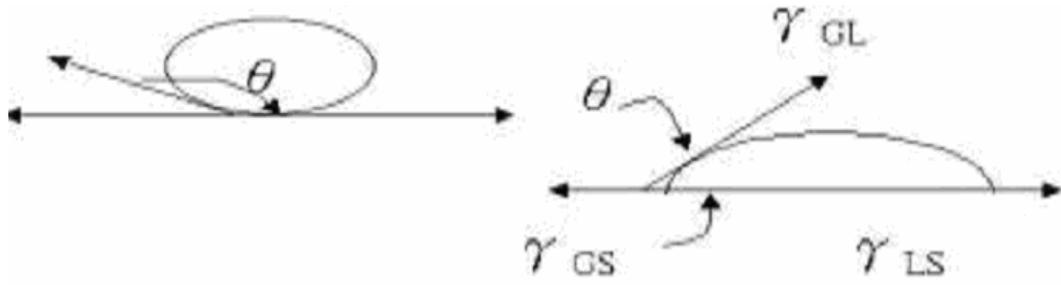
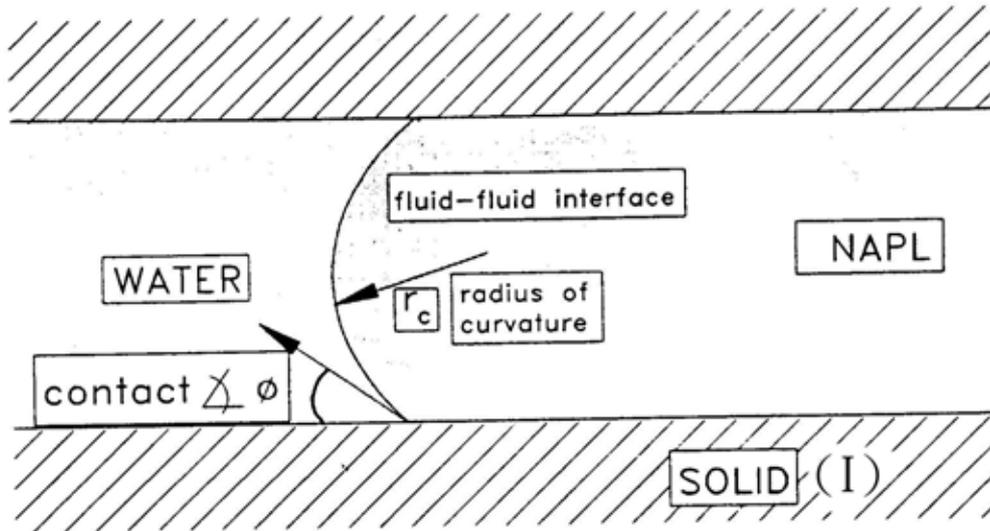
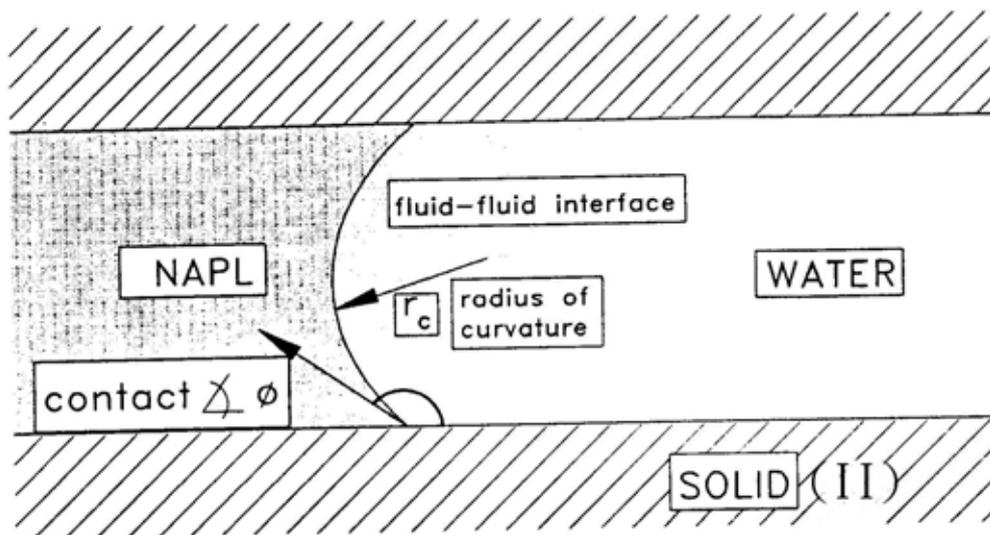


圖 3.6-1 一滴液體落在光滑表面上並與空氣相接觸時,兩兩相間界面張力向量平衡示意圖 ; 其中 G:空氣 ,L:液體 ,S:固體。





(a) Contact angle  $< 70^\circ$  : water wet



(b) Contact angle  $> 110^\circ$  : NAPL wet

圖 3.6-2 水對不同固體表面的溼潤程度(a)水為溼潤相流體，接觸角小於 70 度；(b)水為非溼潤相流體，接觸角大於 110 度[修改自 Wilson et al., 1990]

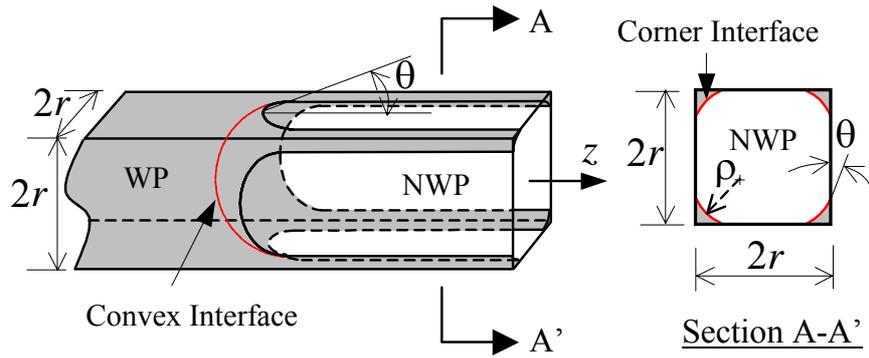


圖 3.7 凸界面在矩形斷面定型元件中的活塞型運動。圖中左側為透視圖，右側為 A-A'剖面圖。深色為濕潤相流體。(李天浩,鄭安孺,2004)

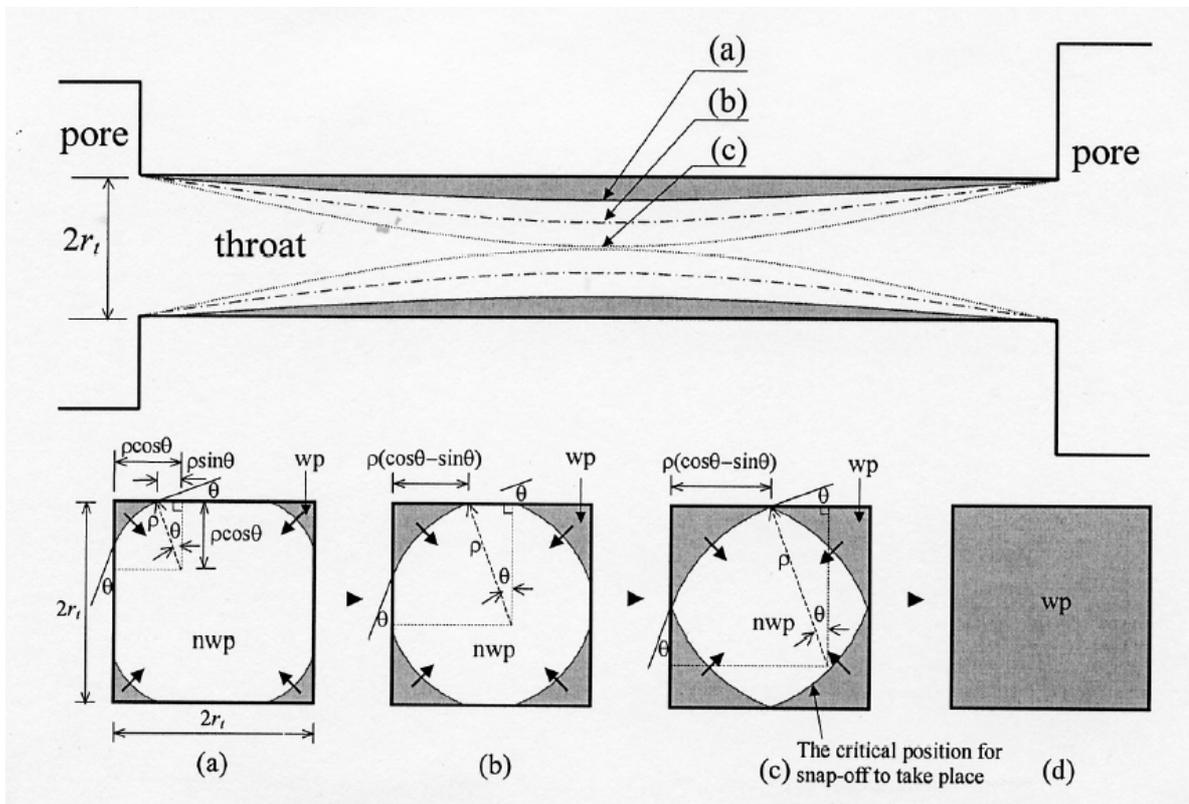


圖 3.8 攔斷置換發生時非濕潤相頸管內之角隅濕潤相的成長過程，(上)側視圖；(下)剖面圖：(a)毛細壓力較高時的初始狀態；(b)中間狀態；(c)攔斷將發生時的臨界狀態；(d)攔斷發生後的最終狀態。圖中深色者為濕潤相流體。(李天浩,鄭安孺,2004)

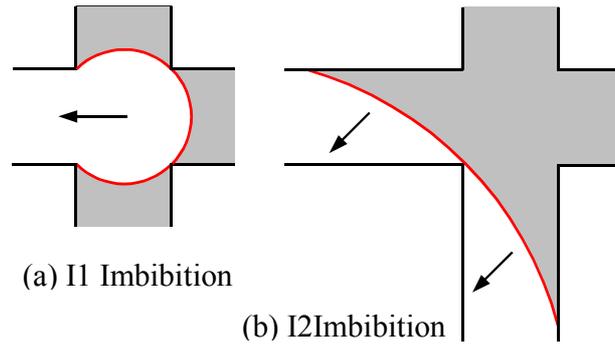


圖 3.9 Lenormand et al.(1983)的二維毛細管模型之(a) I1 型汲取；與(b) I2 型汲取臨界面示意圖。圖中四根毛細管均為相同的尺寸；深色者濕潤相(改繪自 Lenormand et al., 1983, fig 5 和 fig.6) (李天浩,鄭安孺,2004)

