

## 離子強度對深床過濾的影響

THE EFFECT OF IONIC STRENGTH ON DEEP BED FILTRATION

張錦松\* Vigniswaran, S.\*\*

摘要:

深床過濾去除懸浮顆粒之效率取決於顆粒的傳輸(Transport)和附著(Attachment)機構,而顆粒之附著則取決於原水、顆粒和濾料的化學特性。本文利用兩種不同顆粒來研究溶液中離子強度對顆粒附著的影響。離子強度則由氯化鈉來控制。本文將探討過濾池去除效率與離子強度及界達電位(Zeta Potential)間的相關性。去除效率可分為兩部份:一、清潔濾床二、成熟階段。二者以 O'Melia -Ali 模式係數予以定量化分析。這些係數代表著濾料—顆料間及顆料—顆料間的附著特性。此種離子強度對濾池效率影響的量化探討在過濾池的設計與操作上助益甚大。

術語:

$C$	= 過濾液濃度	$V$	= 濾率
$C_0$	= 進流水濃度	$\eta$	= 一個清潔濾料的去除效率
$d_c$	= 濾料直徑	$\eta_p$	= 沉降顆粒的碰撞係數
$d_p$	= 懸浮顆粒直徑	$\eta_r$	= 一個濾料與附著其上的沉降顆粒之去除效率
$f_0$	= 清潔濾床孔隙率	$\alpha$	= 顆料—濾料之附著係數
$L$	= 床深	$\alpha_p$	= 顆料—顆料之附著係數
$N$	= 沉降於濾料上而可當作收集者的顆粒數	$\beta$	= 已沉降顆粒而可當作收集者的比例
$n$	= 任何時刻,床深水中之懸浮顆粒數	$\lambda$	= 過濾係數
$t$	= 時間	$\zeta$	= 界達電位

\* 私立嘉南藥專環境工程衛生科副教授兼主任

\*\* School of Civil Eng., University of Technology-Sydney  
P.O. Box 123, Broadway NSW 2007, Australia

本編曾發表於 Water Research. (Jou1) Vol. 24, No. 11 P. 1425-1430, 1990

## 壹 前言

深床過濾去除水中懸浮顆粒包含了物理及化學機構。其中如凡得爾力 ( Van Der Waals forces ) 和動電效應 ( Electrokinetic effect ) 即取決於溶液相、懸浮顆粒和濾料的化學特性 ( O'Melia and Crapps , 1964 )。顆粒的附著 (即去除) 如同顆粒的傳輸，是由一些不同的機構組合而成的。過濾池內濾料與液體之交界面上懸浮顆粒的附著可由濾料與被去除顆粒的表面性質主導、控制。

### 離子強度和界達電位的效應

國外一些學者曾針對深床過濾中膠體相互作用對顆料附著的影響加以研究 ( Spielman and Fitzpartick, 1973; Ghosh等, 1975; Wenk, 1973; Wenk等, 1975; Rajagopalan and Chu , 1982 ; Kolankowki and Wishart, 1980)。由他們的研究中，可得知顆粒附著在濾料上與顆料和濾料的界達電位 (Zeta Potential)，溶液的離子強度有相當大的關係。例如濾料和懸浮顆粒有相同正或負的界達電位時，顆粒的附著程度會大為減少。然而所有的研究只著重於清潔濾床 (即時間為零時)，化學參數的影響，並未對過濾進行中加以探討。因此本文以實驗法同時來研究清潔濾床和過濾進行中離子強度對顆粒附著的影響。因影響顆粒的附著率是界達電位，界達電位又隨著溶液離子強度的不同而改變，而本研究也以改變離子強度來改變界達電位，故文中以離子強度代表界達電位。

研究中為了作量化的分析，特採用 O'Melia-Ali (1986) 數學模式來模擬實驗結果。模式中有兩個係數  $\alpha$  和  $\alpha_p$  分別代表濾料 (即清潔濾床) 及顆粒收集者的去除效率。此模式只用來計算不同的離子強度時  $\alpha$  和  $\alpha_p$  之值，而藉此量化來表示離子強度於濾料及顆粒收集者對懸浮顆粒去除的影響。

## 二、O'Melia-Ali 模式簡介

O'Melia 和 Ali (1978) 發展出一模式計算濾料—顆粒間和顆粒—顆粒間的附著係數。此模式的基本假設為一些已被去除的顆粒可當作顆粒收集者或沉降處所，增加整個濾床的過濾功能而改進去除效率而形成所謂成熟階段。其簡介如下：

Table 1. Zeta potential (ZP) and specific conductance (SC) of the suspended particles used in this study

Conc. of NaCl		ZP (mV)		SC (mhos/cm)	
mg/l	mol/l	Kaolin clay	DIF/BO	Kaolin clay	DIF/BO
0	0	-15	32	60	60
50	0.00086	-17	-66	156	140
100	0.00171	-18	-70	260	240
200	0.00342	-21	-70	460	450
400	0.00684	-21	-61	850	860
800	0.0137	-18	-52	1660	1660
1600	0.0274	-18	-43	3180	3200
3200	0.0547	-15	-33	6000	6100
6400	0.1094	-12	-22	11,000	11,570
12,800	0.2189	-8	-12	22,500	22,600
25,600	0.4378	-	-6	-	39,000

單一收集者的去除效率可由下式計算

$$\eta_r = \eta\alpha + N\eta_p\alpha_p \left[ \frac{d_p}{d_c} \right]^2 \quad (1)$$

$\eta_r$  為單一顆粒收集者的去除效率，包含了濾料本身及附著於其上的一顆粒之去除功能。

$\eta\alpha$  表示清潔濾床（濾料）之去除效率。第二項則表示由已附著於濾床上的顆粒所增加的去除效率。因而形成了成熟階段。

依  $\eta_r$  的定義由濾料去除顆粒的速率為  $\eta\alpha V n \pi / 4 d_c^2$ 。所以顆粒收集者數目隨時間而變可由下式表示：

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta \eta \alpha V n \frac{\pi}{4} d_c^2. \quad (2)$$

式中 ( $N$ ) 是由濾料去除的顆粒中可當顆粒收集者的比例另考慮懸浮顆粒的質量平衡，下式可成立：

$$\frac{\partial n}{\partial t} + V \frac{\partial n}{\partial L} + \frac{3(1-f_0)}{2} \frac{V n \eta_r}{d_c} = 0. \quad (3)$$

同時解 (1)、(2) 和 (3) 式可求得過濾效率隨時間和床深的變化 (O'Melia & Ali, 1978)

過濾去除顆粒包含了兩個步驟：(1) 懸浮顆粒由傳輸機構帶至固液交界面 (2) 顆粒附著在固液交界面上。第二個機構主要受系統的化學特性左右，而且可以模式中的  $\alpha$  和  $\alpha_p$  係數表示。 $\alpha$  為懸浮顆粒與濾料碰撞而導致顆粒附著、去除的係數。同樣  $\alpha_p$  為懸浮顆粒與已沉降顆粒碰撞而導致顆粒附著、去除的係數。

### 三、實驗裝備及方法

本研究之實驗以 300 ~ 400  $\mu\text{m}$  之玻璃珠為濾料。為了控制懸浮顆粒的特性，以蒸餾水泡製平均粒徑 4.5  $\mu\text{m}$ ，比重 2.28 的 DIF/BO 粉末。另外三個實驗以平均粒徑 12  $\mu\text{m}$ ，比重 2.63 的高嶺土為人工濁度。

為了探討化學參數的影響，所有的物理參數，如濾料尺寸，濾速等均予以固定。只有以不同的氯化鈉濃度來改變溶液的離子強度。由於高嶺土為人工濁度過濾時溶液之 pH 值隨著時間改變甚大，故以醋酸鈉和醋酸為緩衝液控制 pH 值。以 DIF/BO 為人工濁度，其 pH 變化只在 0.5 範圍內，不須加緩衝液。界達電位和比導電度以界達電位測定儀測之 (ZETA METER Inc., New York)。實驗條件如表 1 所示。

### 四、結果與討論

#### 離子強度的懸浮顆粒界達電位的影響

圖 1、圖 2 和表 1 是高嶺土及 DIF/BO 顆粒於不同離子強度下的界達電位 (ZP) 和比導電度 (SC)。界達電位的變化趨勢 (即先減少，隨之為平坦區、最後增加) 與文獻相同 (Fitzpatrick and Spielman, 1973; Vaidyanathan, 1986)。由測定結果得知，雖然兩種不同的顆粒有相同的變化趨勢，但卻有不同的界達電位。在氯化鈉濃度 (離子強度) 由 0.00086 增加至 0.2189 mole/l，高嶺土的界達電位只由 -22 增加至 -7 mV。而 DIF/BO 顆粒，則在氯化鈉濃度由 0.00086 增加至 0.4378 mole/l 時，其界達電位由 -70 增加至 -5 mV。因為 DIF/BO 顆粒界達電位有較大的變化，所以被用來作更進一步的分析。

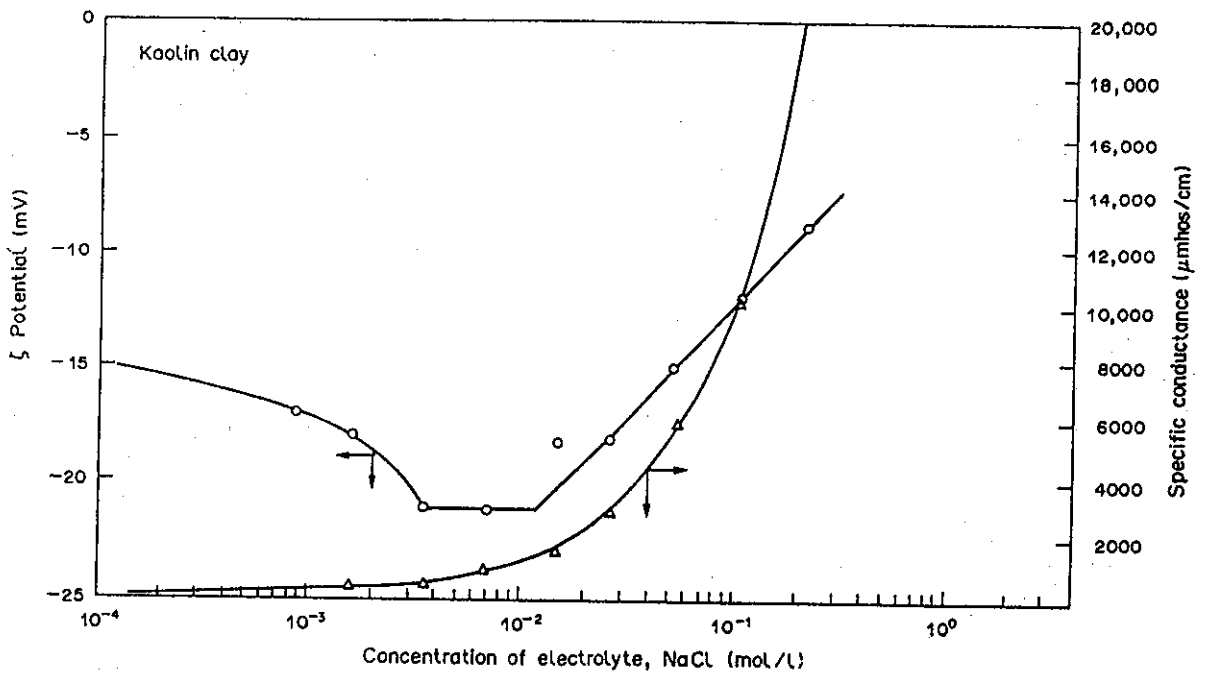


Fig. 1. Values of zeta potential and specific conductance at different ionic strengths (pH = 4.9,  $d_p = 12 \mu\text{m}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ).

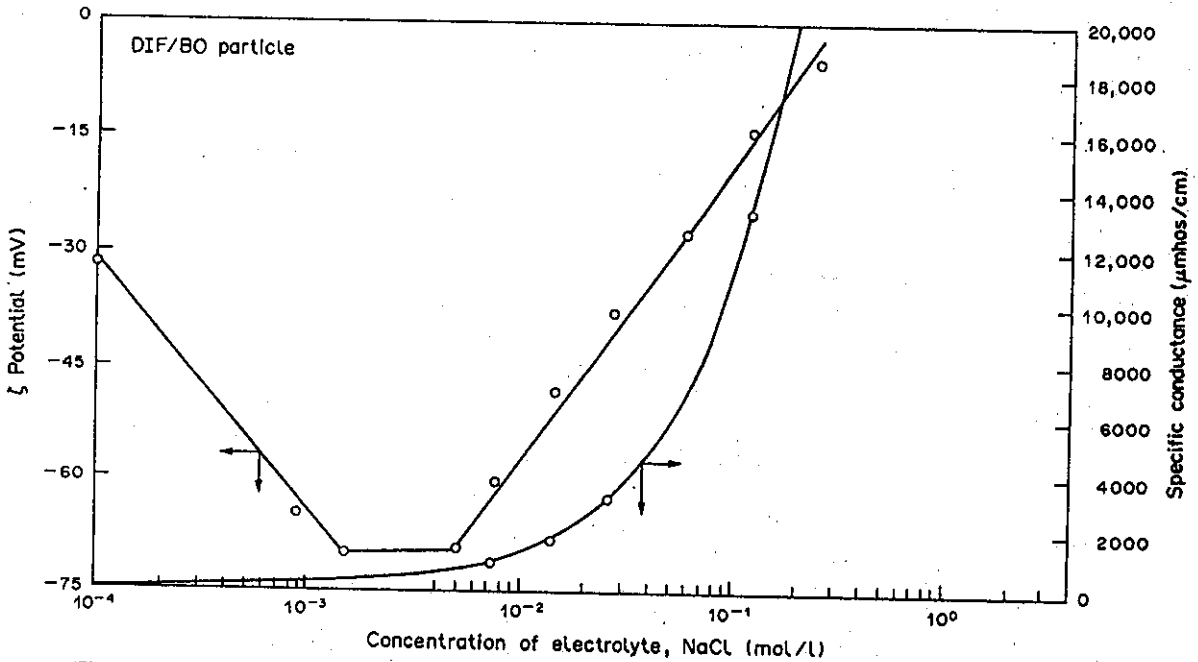


Fig. 2. Values of zeta potential and specific conductance at different ionic strengths (pH = 5.7,  $d_p = 4.5 \mu\text{m}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 24 \text{ mg/l}$ ).

Table 2. Experimental runs

Run	Suspended particles	Ionic strength NaCl		$V$ ( $m^3/m^2h$ )	$C_0$ (mg/l)	Bed depth (cm)	pH
		mg/l	mol/l				
A	DIF/BO powder	50	0.00086	6.5	24	4	5.4-5.8
B		800	0.0137				5.7-6.2
C		3200	0.0547				5.3-5.9
D		6400	0.1094				5.8-6.3
E		12,800	0.2189				5.9-6.3
F		25,600	0.4378				5.7-6.0
G	Kaolin clay	50	0.00086	6.5	100	2	4.9
H		800	0.0137				
I		12,800	0.2189				

## 離子強度對過濾池效率的影響

表2為實驗的操作參數與條件。並重複份實驗以求其正確性。圖3(a)和3(b)為兩種不同顆粒在不同的離子強度下其顆粒濃度 $C/C_0$ 曲線圖。由圖3(a)可看出當氯化鈉濃度由0.00086增至0.219 mole/l時，其過濾效率變化很小。其理由可能即是高嶺土之界達電位與離子強度並無強烈的關係。這也是本研究未將其列入分析的主要原因。反之，如圖3(b)所示，其去除效率隨著離子強度的增加而明顯的提高。

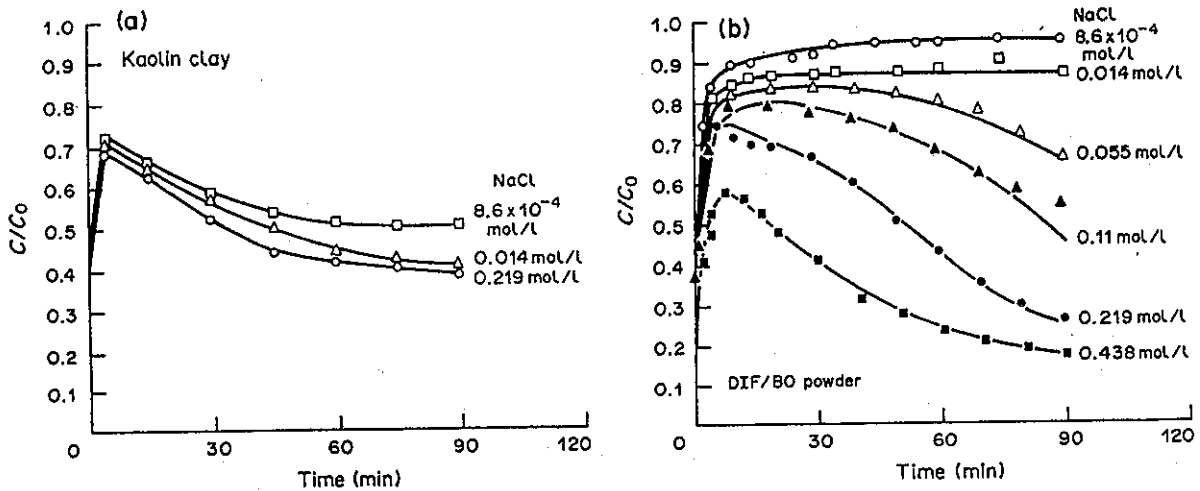


Fig. 3. (a) Effect of ionic strength on filter performance ( $V = 6.5 m^3/m^2h$ ,  $d_c = 350 \mu m$ ,  $d_p = 4.5 \mu m$ ,  $C_0 = 100 mg/l$ ,  $L = 2 cm$ ). (b) Effect of ionic strength on filter performance ( $V = 6.5 m^3/m^2h$ ,  $d_c = 350 \mu m$ ,  $d_p = 4.5 \mu m$ ,  $C_0 = 24 mg/l$ ).

初收集效率 (Initial Collection Efficiency)

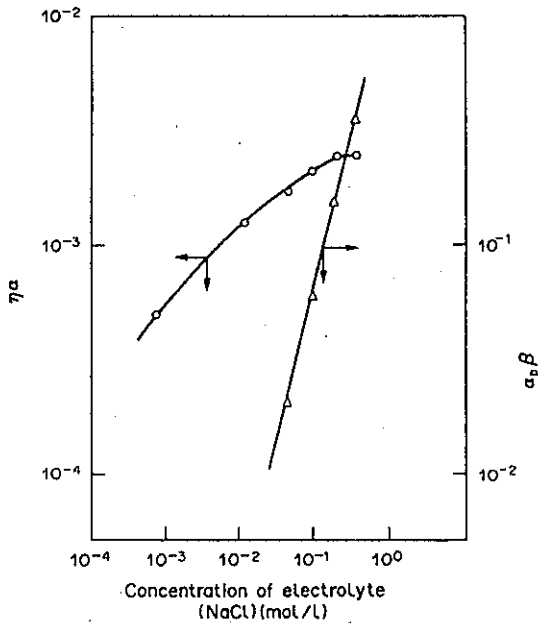


Fig. 4. Values of  $\eta\alpha$  and  $\alpha_p\beta$  at different ionic strengths ( $d_c = 350 \mu\text{m}$ ,  $d_p = 4.5 \mu\text{m}$ ,  $V = 6.5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $C_0 = 24 \text{ mg/l}$ ).

不同離子強度下之初集效率 ( $\eta\alpha$ ) 可利用 (4) 式由實驗  $C/C_0$  計算求得並彙整於圖4及表3。經分析發現, 氯化鈉濃度 (離子強度) 由 0.00086 增加至 0.219 mole/l 時  $\alpha$  值也隨著增加, 但濃度在 0.219 mole/l 以上時, 則保持定值不再增加。Fitzpatrick 和 Spielman (1973) 及 Yoshimura (1980) 等學者亦有相同的研究結果 (表三)。

$$\ln(C/C_0) = -3/2(1 - f_0)\eta\alpha\Delta L/d_c \quad (4)$$

Table 3. Values of  $\lambda$ ,  $\eta\alpha$  and  $\alpha_p\beta$  at different operating conditions

Experimental conditions	Conc. of electrolyte (mol/l)	$V = 0.04 \text{ cm/s}$		$V = 0.3 \text{ cm/s}$	
		$\lambda$	$\eta\alpha$	$\lambda$	$\eta\alpha$
<i>Fitzpatrick's data:</i>	$6 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-5}$
	$6 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-5}$
	$1 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-5}$
	$2.3 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-4}$
	$3.5 \times 10^{-5}$	—	—	$5.3 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-4}$
$d_c = 0.0036 \text{ cm}$	$1 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-2}$	$9 \times 10^{-4}$
$d_p = 3.5 \mu\text{m}$	$2 \times 10^{-4}$	—	—	$9 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$
$f_0 = 0.39$	$8 \times 10^{-4}$	—	—	$2.8 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-3}$
Electrolyte used is $\text{HNO}_3$	$1.5 \times 10^{-3}$	—	—	$1.0 \times 10^{-1}$	$4 \times 10^{-3}$
	$1.5 \times 10^{-2}$	—	—	$9 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$
	$5 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-1}$	0.0083	$8.5 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-3}$
	$1 \times 10^{-1}$	—	—	$9 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$
		$d_p = 5.7 \mu\text{m}$		$d_p = 11.3 \mu\text{m}$	
		$\lambda$	$\eta\alpha$	$\lambda$	$\eta\alpha$
<i>Yoshimura's data:</i>	$5 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$
	$1.3 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$	—	—
$d_c = 0.054 \text{ cm}$	$5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-2}$
$f_0 = 0.4$	$1 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-1}$	$8.4 \times 10^{-4}$	—	—
$V = 0.11 \text{ cm/s}$	$3 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-3}$
	$7 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-3}$
<i>Present experimental study</i>		$\eta\alpha$		$\alpha_p\beta$	
	$8.6 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-4}$	0	0	0
	$1.37 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-3}$	0	0	0
$d_c = 0.035 \text{ cm}$	$5.47 \times 10^{-2}$	$1.73 \times 10^{-3}$	0.02		
$d_p = 4.5 \mu\text{m}$	$1.09 \times 10^{-1}$	$2.05 \times 10^{-3}$	0.06		
$f_0 = 0.39$	$2.19 \times 10^{-1}$	$2.4 \times 10^{-3}$	0.15		
$V = 0.18 \text{ cm/s}$	$4.38 \times 10^{-1}$	$2.44 \times 10^{-3}$	0.36		
Electrolyte used is NaCl					

## 成熟階段 (Ripening Stage) 的去除效率

本節探討成熟階段之去除效率與離子強度的關係。以 DIF/BO 為懸浮顆粒在不同離子強度下進行過濾實驗 [如圖 3(b)]。開始過濾的最初幾分鐘濁度快速增加，此乃時間為零時，濾池內為清水，而要經過數分鐘後原水(未被清水稀釋)才能充滿而流經濾池(於數學模式的分析， $C/C_0$ 增加的這個階段不予考慮)。由圖 3(b)可知，試程 A 和 B (即低離子強度，由 0.00086 至 0.014 mole/l) 並未出現成熟階段 (即  $C/C_0$  值未曾降低)。當離子強度增加到 0.055 和 0.11 mole/l (即試程 C 和 D)，平坦區 (即  $C/C_0$  幾乎保持定值區域，如試程 A 和 B) 時間明顯縮短，而且也出現了成熟階段 (即過濾水水質愈來愈好的階段)。當離子強度提高到 0.438 mole/l (試程 F) 時，平坦區已不復出現，而且成熟階段之坡度變得很陡 (即過濾水水質改善甚快)。

這些現象可由電雙層排斥與顆料收集者的理論予以解釋。於低離子強度 (濾料與懸浮顆粒均為高的界達電位)，電雙層的排斥會阻止顆粒附著在濾料或顆料收集上。如 Ives 和 Gregory (1966) 所述：總會有一些顆粒會沉降在濾料上，這些去除效果並非顆粒間的表面力 (surface force) 所造成的，而可能是內部的阻留。這些現象導出一個結論：於懸浮顆粒與沉降顆粒 (顆料收集者) 間存在能障，而阻擾了由顆料收集者去除懸浮顆粒，因此在低離子強度時並無成熟階段 (理論基礎：成熟階段之形成是已沉降顆粒當作顆料收集者幫助濾料去除水中懸浮顆粒。顆料收集者數目愈多，過濾水質愈佳)。成熟階段 (或是去除效率提高) 的產生始於有足夠的顆粒沉降在濾料上。當離子強度增加到 0.055 mole/l，(試程 C) 過濾時間約 40 分鐘後，過濾效率開始由一定值慢慢增加。當離子強度等於或高於 0.055 mole/l 時，存在懸浮顆粒—濾料間與懸浮顆粒—顆料收集者的能障降低，所以可觀察到成熟階段。同時離子強度愈強，成熟階段產生的愈早，去除效率愈高。

或許吾人可下此結論：阻止懸浮顆粒附著的能障，可經提高溶液的離子強度來予以克服，而降低顆粒—顆料間與顆料—濾料間的排斥力。本研究據此，於不同的離子強度時，探討成熟階段的去除效率與係數  $\alpha$  (與濾料的特性有關) 和  $\alpha_p\beta$  (與顆料收集者的特性有關) 間的關係。 $\alpha$  和  $\alpha_p\beta$  為 O'Melia -Ali 模式中之係數。

### 離子強度與模式係數的關係

$\alpha_p\beta$  值可由模式之模擬來吻合實驗之 C/Co 曲線而求得。本實驗的  $\alpha$  和  $\alpha_p\beta$  值彙整於表3。另以同樣的方法來求得 Fitzpatrick (1972) 和 Yoshimura (1980) 的實驗模式係數值 (見表3)。經分析可得  $\alpha$  及  $\alpha_p\beta$  與離子強度間有一明確的變化趨勢。

根據  $\eta$  和  $\beta$  的定義 (O'Melia and Ali, 1987)，當所有物理參數保持一定時，它們是常數。所以吾人可得到下列的離子強度間的經驗公式：

當 NaCl 濃度  $(C_{\text{NaCl}}) < 0.219$  mole/l 時

$$\alpha = 1/\eta(10^{-2.41}C_{\text{NaCl}}^{0.285}) \quad (5)$$

當 NaCl 濃度  $(C_{\text{NaCl}}) > 0.219$  mole/l 時

$$\alpha = 1/\eta(2.4 \times 10^{-3}) \quad (6)$$

當 NaCl 濃度  $(C_{\text{NaCl}}) > 0.0137$  mole/l 時

$$\alpha_p = 1/\beta(0.894C_{\text{NaCl}}^{-0.036}) \quad (7)$$

當 NaCl 濃度  $(C_{\text{NaCl}}) < 0.0137$  mole/l 時

$$\alpha_p = 0. \quad (8)$$

### 五、結論：

絕大部份存在水中的懸浮顆粒和濾料帶負電荷，彼此之間產生排斥力而阻礙了顆粒的沉降、附著。這排斥力可以界達電位來表示並量測之，且其大小受水中離子強度所左右，離子强度高時界達電位值小。所以過濾池效率取決於界達電位大小，界達電位接近零時濾池有最高的去除效率。當初收集效率與電解質濃度(離子強度)繪圖時有兩個明顯區域。在NaCl濃度低於某特定值(本研究為0.219 mole/l)，即使 NaCl 濃度(離子強度)稍微增加，初收效率明顯的提高。當濃度高於此特定值時初收集效率均保持定值不再增加。

增加原水的離子強度可顯著的改進濾池過濾中的去效率，在離子強度低時，能障（顆粒—濾料間和顆粒—顆粒收集者）高，而阻擾顆粒附著於濾料和顆粒收集者上。故過濾進行中，去除效率未見改善（即無成熟階段）。離子強度高時能障變低而終被克服，去除效率因而提高。

過濾池效率（包括清潔濾床和過濾中）取決於原水的離子強度。本研究特將其間關係予以量化，由數學模式的係數  $\alpha$  和  $\alpha_p$  表示之。此種分析有助於了解原水化學特性對過濾的重要性，這是最先將過濾進行中離子強度與去除效率關係量化的研究。對濾池之操作與設計助益其大。

### 參 考 文 獻

- Fitzpartick J. A. (1972) Mechanisms of particle capture in water filtration. Ph.D. dissertation, Harvard University, Cambridge, Mass.
- Fitzpartick J. A. and Spielman L. A. (1973) Filtration of aqueous latex suspension through beds of glass spheres. *J. Colloid Interface Sci.* 43, 350-361.
- Ghosh M. M., Jordan T. A. and Porter R. L. (1975) Physicochemical approach to water and wastewater filtration. *J. envir. Engng Div., Proc. Am. Soc. civ. Engrs EE1*, 71, 71-85.
- Gregory J. and Whishart A. J. (1980) Deposition of latex particles on alumina fibres. *Colloid Surface* 1, 313-334.
- Ives K. J. and Gregory J. (1966) Surface force in filtration. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 59, 1393-1412.
- Kolakowski J. E. and Matijevic E. (1978) Particle adhesion and removal in model systems: part 1. *J. Chem. Soc. Faraday II* 74, 65-78.
- Kuo R. J. and Matijevic E. (1978) Particle adhesion and removal in model systems: part 2. *J. Chem. Soc. Faraday II* 74, 2014-2026.
- O'Melia C. R. and Ali W. (1978) The role of retained particles in deep bed filtration. *Prog. Wat. Technol.* 10, 167-182.
- O'Melia C. R. and Crapps D. K. (1964) Some chemical aspects of rapid sand filtration. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 56, 1326-1343.
- O'Melia C. R. and Stumm W. (1967) Theory of water filtration. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 59, 1393-1412.
- Rajagopalan R. and Chu R. Q. (1982) Dynamics of adsorption of colloidal particles in packed beds. *J. Colloid Interface Sci.* 83, 428-433.
- Vaidyanathan R. (1986) Hydrosol filtration in granular beds. M.Sc. thesis, Syracuse University, N.Y.
- Wnek W. J. (1973) The role of surface phenomena and colloid chemistry in deep bed liquid filtration. Ph.D. dissertation, Illinois Institute of Technology, Chicago, Ill.
- Wnek W. J., Gidaspow D. and Wasan D. T. (1975) The role of colloid chemistry in modelling deep bed liquid filtration. *Chem. Engng Sci.* 30, 1035-1047.
- Yoshimura Y. (1980) Initial particle-collection mechanism in clean deep bed filtration. Ph.D. dissertation, Kyoto University, Japan.