

## 第三章 基本原理

### 3-1 凝聚理論

#### 3-1.1 電雙層交互作用能

( Double-Layer Interaction Energy )

我們可以利用 HHF 近似式 ( HHF approximation )<sup>[17]</sup>來計算兩不同粒徑膠體粒子電雙層重疊時，固定電位的交互作用位能  $V_R^{HHF}$ 。

$$V_R^{HHF} = \frac{\pi\epsilon a_1 a_2 (\psi_{d1}^2 + \psi_{d2}^2)}{(a_1 + a_2)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{2\psi_{d1}\psi_{d2}}{(\psi_{d1}^2 + \psi_{d2}^2)} \\ \cdot \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} \right] \\ + \ln[1 - \exp(-2\kappa H_0)] \end{array} \right\} \quad (3-1.1)$$

其中  $a_1$  及  $a_2$  為之兩球形膠體粒子的半徑， $\Psi_{d1}$  及  $\Psi_{d2}$  為其內電荷層的電位， $H_0$  為內電荷層的最短距離， $\epsilon$  為溶液分子的介電常數，而膠體懸浮溶液的介電常數近似水溶液分子的介電常數

(  $\epsilon_{H_2O}/\epsilon_0=78.5$  )， $\epsilon_0=8.8542 \times 10^{-12} \frac{\text{coul}}{\text{Vm}}$ 。

$$\begin{aligned} \kappa &= \left( \frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \left( \frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \left( \frac{e^2 \sum c_i z_i^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \\ &= 0.329 \times 10^{10} \left( \frac{\sum c_i z_i^2}{\text{mole dm}^{-3}} \right)^{1/2} m^{-1} = 0.329 \times 10^{10} \left( \frac{\sum c_i z_i^2}{\text{mole dm}^{-3}} \right)^{1/2} * \left( \frac{a_1 + a_2}{2} \right) \end{aligned} \quad (3-1.2)$$

$\kappa$  為 Debye-Huckel 參數即電雙層厚度的倒數， $\kappa^{-1}$  稱為 Debye length，其單位為長度單位， $n_0$  為每一種電荷離子之整體溶液濃度 (bulk concentration)， $N_A$  為 Avogadro 常數， $c$  為電解質濃度， $k_B$  為波茲曼常數， $T$  為絕對溫度， $c z^2$  為溶液離子的強度， $z$  為反電荷離子的電荷數。由於  $\kappa^{-1}$  值為電雙層的厚度，所以膠體粒子間電荷排斥力作用範圍取決於  $\kappa$  值的大小。我們可以由 (3-1.2) 式知道溶液中離子強度的大小直接影響到  $\kappa$  值的大小。隨著離子強度的增加，電雙層會變薄，使得粒子更容易彼此靠近。此外在相同的電解質濃度下，對稱電解質壓縮電雙層的效果較非對稱電解質要好。

對相同大小的球形膠膠體粒子而言， $a_1 = a_2 = a$ ， $\Psi_{d1} = \Psi_{d2} = \Psi_d$  則

(3-1.1) 式可簡化為：

$$V_R^{HHF} = 2\pi\epsilon a \psi_d^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H_0)] \quad (3-1.3)$$

當電雙層重疊很少時 ( $\exp[-\kappa H] \ll 1$ ，即膠體粒子間隔距

離很大時) 則 (3-1.3) 式可簡化成：

$$V_R^{HHF} = 2\pi\epsilon a \psi_d^2 \exp[-\kappa H_0] \quad (3-1.4)$$

### 3-1.2 膠體粒子間之倫敦-凡得瓦爾作用能

(London-van der Waals dispersion forces)

Hamaker (1937) <sup>[18]</sup> 提出公式說明兩膠體間的凡得瓦爾吸引能量。就半徑為  $a_1$  及  $a_2$  球形膠體粒子而言，假定膠體粒子表面與表面間隔為  $H_0$ ，則凡得瓦爾作用位能  $V_A$  為：

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a_1a_2}{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0} + \frac{2a_1a_2}{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0 + 4a_1a_2} + \ln \left( \frac{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0}{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0 + 4a_1a_2} \right) \right] \quad (3-1.5)$$

其中  $A$  為不同物質組成之二膠體粒子膠凝系統的 Hamaker 常數， $A$  可為  $A_{132}$  或  $A_{131}$  <sup>[19]</sup>。考量在分散溶液介質 3 中之兩膠體粒子 1 及 2 的交互吸引作用；當膠體粒子分開甚遠時，見圖[3-1a]，則交互吸引作用為粒子與溶液介質之間的交互吸引作用，Hamaker 常數為  $A_{13}$  及  $A_{23}$ 。

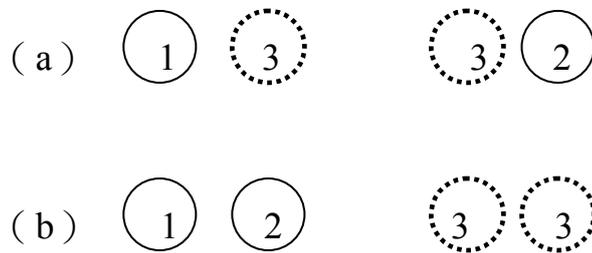
若粒子 1 接近粒子 2 時，見圖[3-1b]，溶液介質會移位至原先粒子之位置，結果上述的交互作用變成粒子與粒子及溶液分散媒與

分散媒間的交互作用，Hamaker 常數變成  $A_{12}$  及  $A_{33}$ ，此時有效的 Hamaker 常數變成：

$$A_{132} = (A_{12} + A_{33}) - (A_{13} + A_{23}) \quad (3-1.6)$$

膠凝後 — 膠凝前

圖[3-1] Hamaker 常數  $A_{13}, A_{32}, A_{12}, A_{33}$  的釋義圖



若不同相間的吸引力可採每一個別相之吸引力的平均值，並參考在水交界面的計算表面張力公式 (Fowkes equation)：

$$\gamma_{ow} = \gamma_o^d + (\gamma_w^d + \gamma_w^h) - 2 \times (\gamma_w^d \times \gamma_o^d)^{1/2} \quad (3-1.7)$$

即： $A_{12} = (A_{11} \times A_{22})^{1/2}$ ， $A_{13} = (A_{11} \times A_{33})^{1/2}$  及

$$A_{23} = (A_{22} \times A_{33})^{1/2}。$$

則 (3-1.7) 式變成：

$$A_{132} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2}) (A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2}) \quad (3-1.8)$$

若考慮由同一物質所組成之二膠體粒子膠凝系統，則可寫成：

$$A_{131} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 \quad (3-1.9)$$

單一物質的 Hamaker 常數通常介於  $10^{-20}\text{J}$  及  $10^{-19}\text{J}$  之間，若  $A_{11}$  及  $A_{22}$  值皆大於或皆小於  $A_{33}$  時， $A_{132}$  為正的(膠體粒子間會互相吸引)。就相同物質而言，粒子間交互作用  $A_{131}$  值恆為正值，即凡得瓦爾交互作用位能永遠為吸引的。

本文中，苯乙烯二乙烯基苯膠體粒子的  $A_{11}$  為  $10^{-19}\text{J}$ ，聚苯乙烯膠體粒子的  $A_{22}$  為  $16.8 \times 10^{-20}\text{J}$ ，水介質的  $A_{33}$  為  $4 \times 10^{-20}\text{J}$ 。所以苯乙烯二乙烯基苯膠體粒子與水介質的  $A_{131} = 1.35 \times 10^{-20}\text{J}$ ，聚苯乙烯膠體粒子與水介質的  $A_{131} = 4.4 \times 10^{-20}\text{J}$ ，不同性質膠體粒子與水介質的  $A_{132} = 2.4 \times 10^{-20}\text{J}$ 。

由 (3-1.1) 與 (3-1.5) 式所計算出的  $V_R$  與  $V_A$  相加，就可得到膠體粒子間的總交互作用位能  $V_{\text{total}}$ 。

## 3-2 膠體凝聚動力理論 (Kinetics of coagulation)

膠體凝聚的速率需視 (1) 膠體粒子間的相互碰撞頻率 (2) 當粒子發生碰撞時，其熱能足以克服膠體間電位排斥能量障礙的機率而定。

### 3-2.1 凝聚理論

膠體粒子在水溶液中因為布朗運動 (Brownian motion) 及水分子的影響，相互碰撞而產生凝聚，由於是兩顆膠體粒子碰撞在一起產生膠凝，膠體粒子凝聚 (aggregates) 之速率可視為一個二次反應：

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (3-2.1)$$

其中， $n$  為在  $t$  時間時，單位體積溶液所含的膠體粒子數， $k_2$  為二次反應速率常數 (second-order rate constant)。因為凝聚的結果使溶液中膠體粒子濃度減少，所以用負號表示 (3-2.1)。若  $t=0$ ， $n=n_0$  時，積分上式得：

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + k_2 t \quad (3-2.2)$$

$n_0$  為沉降膠凝一開始時，膠體懸浮溶液單位體積所含的粒子數。由  $1/n$  對  $t$  做圖所求出之斜率即為慢速凝聚速率常數  $k_2$ 。從上式可以知道，當時間增加時，凝聚在一起的膠體粒子愈來愈多，則溶液中的粒子數會減少 ( $n$  下降)，所以膠體粒子碰撞頻率逐漸會減小，凝聚速率也就變小 (即  $k_2$  變小)。所以為了避免  $k_2$  值變化太大，測量膠體溶液穩定度的實驗必需在一開始膠體產生凝聚時測定之 (此

時的凝聚反應機制較容易理解)，即在凝聚初期之膠體粒子濃度由濁度計測定之。

在本論文的膠體穩定度實驗中，盡可能在未攪動狀態下測定其凝聚速率（若攪動為三次方反應），如此膠體粒子與粒子間的碰撞只是布朗運動所造成的結果。

### 3-2.2 快速凝聚理論

當添加多量的電解質於膠體溶液時，使得兩個膠體粒子間的能量障礙降至為零，導致碰撞的膠體粒子產生永久性的接觸而凝聚，所以 Smoluchowski<sup>[1]</sup>提出膠體快速凝聚理論（由濃度差造成的擴散速率所控制）。就以含單一粒徑的膠體粒子沉降系統而言，若只考慮兩顆膠體間的碰撞（形成 doublets）：

$$n = \frac{n_0}{(1 + 8\pi D a n_0 t)} \quad (3-2.3)$$

其中，a 為膠體粒子之有效半徑，D 為布朗膠體擴散係數。由愛因斯坦擴散定律，就球形膠體粒子而言，可得：

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu_f a} \quad (3-2.4)$$

將 (3-2.4) 代入 (3-2.3) 後， $n$  再代入 (3-2.2) 化簡可得：

$$k_2^0 = \frac{4k_B T}{3\mu_f} \quad (3-2.5)$$

其中， $k_2^0$  為擴散速率控制時的膠體凝聚速率，也就是不考慮電荷排斥力，無能障時的快速凝聚速率常數， $\mu_f$  為水溶液黏度。由 (3-2.5) 式，在室溫下可以得到  $k_2^0 = 6.16 \times 10^{-12} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ 。

### 3-2.3 慢速凝集理論－穩定度比例理論式

當膠體間存在有電荷排斥能障時，只有  $1/W$  (收集效率  $\alpha$ ) 的膠體粒子會因碰撞而產生永久性的接觸。所以穩定度比例 (stability ratio) 表示如下：

$$W = \frac{k_2^0}{k_2} = W_{ii} \quad (3-2.6)$$

其中， $W_{ii}$  為相同粒徑膠體粒子的穩定度。當  $W \ll 1$  時 → 代表膠體間沒有能障 (快速凝集控制) 存在，表示膠體溶液越不穩定，容易產生膠凝沉降，反之，若 DLVO 能障愈大則  $W$  愈大 (慢速凝集控制)，即膠體溶液愈穩定。

Fuch (1937)<sup>[20]</sup> 提出穩定度比例與交互作用能間關係的理論計

算式：

$$W = \int_0^{\infty} \frac{(a_1 + a_2)}{(a_1 + a_2 + H_0)^2} \exp\left(\frac{V_{tot}}{k_B T}\right) dH_0 \quad (3-2.7)$$

其中， $V_{tot}$  為 DLVO 理論之總交互作用位能 ( $V_{tot} = V_R + V_A$ )。就

(3-2.7)，Reerink 及 Overbeek (1954)<sup>[21]</sup> 提出另一簡便的計算式：

$$W \approx \frac{1}{2\kappa a} \exp\left[\frac{V_{max}}{k_B T}\right] \quad (3-2.8)$$

其中， $\kappa$ ：膠體粒子電雙層厚度的倒數

$V_{max}$ ：最大能障

### 3.2.4 濁度分析 (Turbidity Analysis)

濁度分析主要是由測定粒徑為  $a_1$  及  $a_2$  的膠體粒子之初始凝聚速率而來。此分析是 Lichtenbelt (1984)<sup>[22]</sup> 等由靜滯流體的濁度分析技術發展而來。並且考慮 monodisperse 及 bidisperse 兩種凝聚系統。

初使濁度對  $t$  的斜率  $\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$  會與慢速凝集速率常數  $k_2$  成正比，

因此穩定度比例 (stability factor) 可經由  $k_2$  來計算。

若是兩不同膠體粒子混合的膠體粒子懸浮液 (binary mixture of

particles)，則初始濁度對 t 的斜率可為：

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{0,mix} = & \left(\frac{1}{2}C_{D11} - C_{S1}\right)k_{D11}N_{01}^2 + \left(\frac{1}{2}C_{D22} - C_{S2}\right)k_{D22}N_{02}^2 \\ & + 2k_{D12}N_{01}N_{02}\left(\frac{1}{2}C_{D12} - \frac{1}{2}C_{S1} - \frac{1}{2}C_{S2}\right) \end{aligned} \quad (3-2.8)$$

其中， $C_D$ ：雙膠體粒子的消失係數

(scattering sections for a doublet)

$C_S$ ：單一膠體粒子的消失係數

(scattering section for a singlet)

$k_{ij}$ ：兩膠體粒子凝聚速率常數（可為  $k_{11}$ 、 $k_{22}$  及  $k_{12}$ ）

$N_0$ ：膠體粒子一開始膠凝沉降時的粒子濃度

1,2：不同性質的膠體

其中， $\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{0,mix} [=] \frac{\text{particle number/cm}^3}{\text{sec}}$

另外，等濃度膠體粒子混合膠凝沉降時，初始濁度為：

$$\tau_0 = c_1N_{01} + c_2N_{02} \quad (3-2.9)$$

其中：

$$\tau_0 [=] \text{particle number/cm}^3$$

由 (3-2.9) 式除以等濃度膠體粒子混合膠凝沉降時，時間為零（第一點）的濁度值（NTU），單位為一個 NTU 分之單位體積所含有的

初始膠體粒子數（不同粒徑膠體粒子等比粒粒子濃度混合膠體系  
統），再乘以等濃度膠體粒子混合膠凝沉降時的初始濁度值對時間  
的斜率  $\left(\frac{dNTU}{dt}\right)_0$ （其單位為 NTU/s），就可得到  $\left(\frac{d\tau}{dt}\right)_{0,mix}$  的單位。

經由（3-2.8）式可得  $k_{12}$ ，進而求出兩膠體粒子混合的穩定度  
比例（stability ratio） $W_{ij}$ 。

依據 Rayleigh-Gans-Debye（RGD）theory<sup>[23][24]</sup>：

$$\frac{C_i}{\pi a_i^2} = \frac{4}{9} \alpha_i^4 (m-1)^2 \int_{\theta=0}^{\pi} P_i^s(\theta) (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \quad (3-2.10)$$

$$\frac{C_{ij}}{\pi a_j^2} = \frac{4}{9} \alpha_i^4 (m-1)^2 \int_{\theta=0}^{\pi} P_i^s(\theta) \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{\lambda_{ij}^6 P_i^s(\theta)}{P_j^s(\theta)} \\ + 2\lambda_{ij}^3 \left[ \frac{P_i^s(\theta)}{P_j^s(\theta)} \right]^{1/2} \\ \cdot \frac{\sin[(1 + \lambda_{ij})v_j]}{(1 + \lambda_{ij})v_j} \end{array} \right\} \cdot (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \quad (3-2.11)$$

其中：

$$P_i^s(\theta) = 9(\sin v_i - v_i \cos v_i)^2 / v_i^6$$

$$v_i = 2\alpha_i \sin(\theta/2)$$

$$\alpha_i = 2\pi n_m a_i / \lambda_0$$

$$m = n_p / n_m$$

$$\lambda = a_i / a_j \quad (\text{定義} : a_i \leq a_j)$$

在此：

$P_i^s(\theta)$ ：Rayleigh 形相係數 (Rayleigh form factor)。

$\theta$ ：入射光與反射光最小夾角。

$n_p$ ：膠體粒子的折射率 ( $n_{\text{styrene divinylbenzene}} = 1.5772$ ，

$$n_{\text{polystyrene}} = 1.59 \sim 1.6)$$

$n_m$ ：水溶液折射率 ( $n_m = 4/3$ )

$\lambda_0$ ：濁度計散射光波長 (570nm)

$a_i$ ：膠體粒子半徑

再由布朗運動的初使速率凝集實驗中，可求出混和型膠體粒子的穩

定度  $W_{ij}$ ：

$$W_{ij} = \frac{2k_B T}{3\mu_f k_{ij}} \cdot \frac{(1 + \lambda)^2}{\lambda} \quad (3-2.12)$$

其中  $k_{ij}$  可為  $k_{11}$ ， $k_{22}$ ， $k_{12}$ 。由以上 (3-2.8)、(3-2.10) 和 (3-2.11)

式可得  $W_{ij}$  ( $W_{11}$ ， $W_{22}$ ， $W_{12}$ )。

Violeta Uricanu，John R. Eastman，和 Brian Vincent (2001) [25]

提到，相對於兩不同膠體粒子間的交互作用， $W_{ij}$  可以是  $W_{11}$ 、 $W_{22}$

和  $W_{12}$  的結合，再參考 HHF (1966) <sup>[17]</sup> 提出的電荷排斥力公式可  
 得出混和型膠體粒子溶液的總穩定度，也就是  $W_{mix}$ ：

$$\frac{1}{W_{mix}} = \frac{X_1^2}{W_{11}} + \frac{X_2^2}{W_{22}} + \frac{2X_1X_2}{W_{12}} s(a_1, a_2) \quad (3-2.13)$$

其中：

$$X_j = N_j / N_{total}$$

(對雙成分系膠體粒子混和物而言， $X_1 + X_2 = 1$ )

$$s(a_1, a_2) = (a_1 + a_2)^2 / 4a_1a_2$$

在此：

$N_j$ ：粒子  $j$  在膠體懸浮溶液中的濃度

(粒子數/單位體積溶液)。

$s(a_1, a_2)$ ：球型膠體粒子粒徑的大小修正係數。

$N_{total}$ ：膠體懸浮液總濃度

修正係數  $s$  為 Smoluchowski (1916) <sup>[26] [27] [28]</sup> 提出。

### 3-3 蘭謬等溫吸附方程式

蘭謬 (Langmuir) 等溫吸附理論的假設如下：

1. 膠體粒子表面只有一個吸附位置。
2. 每一個吸附位置只能吸附一個分子。
3. 每一個吸附位置對吸附物的親和力相同。
4. 單層吸附。
5. 兩個相鄰的吸附分子間不會有作用。
6. 吸附能不會受到吸附密度的大小而改變。
7. 吸附的分子不會脫附。

依據上述的假設而建立的經驗式為：

$$Q_e = \frac{bQ_m C_e}{1+bC_e} \quad (3-3.1)$$

其中  $C_e$  為吸附物的平衡濃度 (mg/L)， $Q_e$  為平衡時所吸附的量 (mg/cm<sup>2</sup>)， $Q_m$  為單層吸附之最大量 (mg/cm<sup>2</sup>)， $b$  為 Langmuir 常數 (L/mg)，與吸附鍵的強度有關。