

## 第三章 基本原理

### 3-1 快速凝聚理論

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，在碰撞一開始形成雙球(doublet)時，可將其視為一個二次反應

$$-\frac{dn}{dt} = k_2 n^2 \quad (3-1.1)$$

其中， $n$  為單位體積內之粒子數， $t$  為時間及  $k_2$  為二次反應速率常數 (second-order rate constant)

若  $t=0$ ， $n=n_0$  時，積分上式得：

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + k_2 t \quad (3-1.2)$$

$n_0$  為膠凝沉降一開始時，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速率常數  $k_2$ 。

Smoluchowski(24)提出膠體快速凝聚理論(由膠體濃度差造成的擴散速率所控制)。就一含單一粒徑的膠體粒子沉降系統而言，若只考慮

兩顆膠體間的碰撞時（形成 doublets）：

$$n = \frac{n_0}{(1 + 8\mu D a n_0 t)} \quad (3-1.3)$$

其中， $a$  為膠體粒子半徑， $D$  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：

$$D = \frac{k_B T}{6\mu_f a} \quad (3-1.4)$$

將 (3-1.4) 代入 (3-1.3) 後， $n$  再代入 (3-1.2) 簡化可得：

$$k_2^0 = \frac{4k_B T}{3\mu_f} \quad (3-1.5)$$

其中， $k_2^0$  為擴散速率控制時的膠體凝聚速率常數， $\mu_f$  為水溶液黏度。

## 3-2 穩定度理論公式

當膠體間存在有電荷排斥能障時，只有  $1/W$ （收集效率）的膠體粒子會因碰撞而產生永久性的接觸。

$$W = \frac{k_2^0}{k_2} = W_{ii} \quad (3-2.1)$$

其中， $W_{ii}$  為相同粒徑膠體粒子的穩定度比例 (stability factor)。當  $W \ll 1$  時 代表膠體間沒有能障 (快速凝集控制) 存在，假若能障愈大則  $W$  愈大 (慢速凝集控制) 即溶液愈穩定。

Fuch (1937)<sup>(24)</sup> 提出穩定度比例與 DLVO 交互作用能間關係的理論計算式：

$$W = \int_0^{\infty} \frac{(a_1 + a_2)}{(a_1 + a_2 + H_0)^2} \exp\left(\frac{V_{tot}}{k_B T}\right) dH_0 \quad (3-2.2)$$

其中， $V_{tot}$  為 DLVO 理論之總交互作用位能 ( $V_{tot} = V_R + V_A$ )。若 Hamaker constant  $A$  及  $d$  值一定時，則上式積分可求得穩定度比例與電解質濃度之理論關係。

就 (3-2.2)，Reerink 及 Overbeek (1954)<sup>(27)</sup> 提出另一簡便的計算式：

$$W \approx \frac{1}{2ka} \exp\left[\frac{V_{max}}{k_B T}\right] \quad (3-2.3)$$

其中， $k$ ：膠體粒子電雙層厚度的倒數

$V_{max}$ ：最大能障

### 3-3 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。此分析是由 Lichtenbelt (1984)<sup>(28)</sup> 等由靜滯流體的濁度分析技術發展而來。並且考慮 mono-disperse 及 bi-disperse 兩種凝聚系統。

膠凝沈降的初使濁度對  $t$  的斜率  $\left(\frac{dt}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$  會與慢速凝集速率常數  $k_2$  成正比，因此此相同粒徑的膠體溶液的穩定度比例 (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)，則其初始濁度對  $t$  的斜率可為：

$$\begin{aligned} \left(\frac{dt}{dt}\right)_{0,mix} = & \left(\frac{1}{2}C_{D1} - C_{S1}\right)k_{D11}N_{01}^2 + \left(\frac{1}{2}C_{D1} - C_{S2}\right)k_{D22}N_{02}^2 \\ & + 2k_{D12}N_{01}N_{02}\left(\frac{1}{2}C_{D12} - \frac{1}{2}C_{S1} - \frac{1}{2}C_{S2}\right) \end{aligned} \quad (3-3.1)$$

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沈降時的濃度

1,2：不同性質的膠體

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

另外，當等濃度不同粒徑的膠體粒子進行混合膠凝沈降時，其初始濁度為：

$$t_0 = c_1 N_{01} + c_2 N_{02} \quad (3-3.2)$$

其中：

$$t_0 [=] \text{ particle number/cm}^3$$

在本實驗中，以 (3-3.2) 式除以等濃度膠體粒子混合膠凝沉降時，當時間為零（第一點）時的濁度值（NTU），其意義為一個 NTU 中（指等濃度不同粒徑的膠體粒子混合膠凝沉降系統）每單位體積所含有的膠體粒子數（此時單位為 particle number / cm<sup>3</sup> NTU），再乘以等濃度膠體粒子混合膠凝沉降時的初始濁度  $\left(\frac{dt}{dt}\right)_0$ （單位為 NTU/s），就可得到  $\left(\frac{dt}{dt}\right)_{0,mix}$  的單位。

經由 (3-3.1) 式可得  $k_{D12}$  進而求出兩膠體粒子混合的穩定度比例（stability factor） $W_{ij}$ 。

依據 Rayleigh-Gans-Debye (RGD) theory<sup>(25)(26)</sup>：

$$\frac{C_i}{pa_i^2} = \frac{4}{9} a_i^4 (m-1)^2 \int_{q=0}^p P_i^s(q) (1 + \cos^2 q) \sin q dq \quad (3-3.3)$$

$$\frac{C_{ij}}{pa_j^2} = \frac{4}{9} a_i^4 (m-1)^2 \int_{q=0}^p P_i^s(q) \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{I_{ij}^6 P_i^s(q)}{P_j^s(q)} \\ + 2I_{ij}^3 \left[ \frac{P_i^s(q)}{P_j^s(q)} \right]^{1/2} \\ \cdot \frac{\sin [(1 + I_{ij})v_j]}{(1 + I_{ij})v_j} \end{array} \right\} \cdot (1 + \cos^2 q) \sin q dq$$

( 3-3.4 )

其中 :

$$P_i^s(\mathbf{q}) = 9(\sin v_i - v_i \cos v_i)^2 / v_i^6$$

$$v_i = 2\mathbf{a}_i \sin(\mathbf{q} / 2)$$

$$v_i = a_i/a_j \text{ ( note : } a_i \leq a_j \text{ )}$$

$$\mathbf{a}_i = 2\mathbf{p}n_m a_i / l_0$$

$$m = n_p/n_m$$

在此 :

$P_i^s(?)$  : Rayleigh 形相係數 ( Rayleigh form factor )

$a_i$  : 膠體粒子半徑

$v_i$  : 入射光與反射光最小夾角。

$\lambda_0$  : 濁度計散射光波長 ( 570nm )

$n_p$  : 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 (  $n_m = 4/3$  )

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溶液的穩

定度  $W_{ij}$  :

$$W_{ij} = \frac{2k_B T}{3m_f k_{ij}} \cdot \frac{(1+I)^2}{I} \quad ( 3-3.5 )$$

其中  $k_{ij}$  可為  $k_{11}$  ,  $k_{22}$  ,  $k_{12}$ 。由以上 (3-3.2)(3-3.3) 式並參考 (3-3.1)

(3-3.4) 式可得  $W_{ij}$  ( $W_{11}$  ,  $W_{22}$  ,  $W_{12}$ )。

Violeta Uricanu , John R.Eastman , 和 Brian Vincent( 2001 )<sup>(30)</sup>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>(29)</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  $W_{mix}$  :

$$\frac{1}{W_{mix}} = \frac{X_1^2}{W_{11}} + \frac{X_2^2}{W_{22}} + \frac{2X_1X_2}{W_{12}} s(a_1, a_2) \quad (3-3.6)$$

其中 :

$X_j = N_j / N_{total}$  ( 對雙成分系統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 :

$N_{total}$  : 膠體懸浮液總濃度

$N_j$  : 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。

修正係數  $s$  為 Smoluchowski ( 1916 )<sup>(31)(32)(33)</sup>提出。

計算  $V_{total}$ 、  $W_{ii}$ 、  $W_{ij}$  和  $W_{mix}$  之流程圖如附錄所示。

### 3-4 凝聚理論

#### 3-4.1 電雙層交互作用能 ( Double-Layer Interaction Energy )

就半徑分別為  $a_1$  及  $a_2$  之兩球形膠體粒子而言，其內電荷層的電位分別為  $\psi_{d1}$  及  $\psi_{d2}$ ，以及內電荷層的最短距離為  $H_0$  時，並利用 HHF 近似式 ( HHF approximation )<sup>(29)</sup> 可計算出兩不同膠體粒子電雙層重疊時的交互作用位能  $V_R^{HHF}$ 。

$$V_R^{HHF} = \frac{\rho \epsilon a_1 a_2 (\psi_{d1}^2 + \psi_{d2}^2)}{(a_1 + a_2)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{2\psi_{d1}\psi_{d2}}{(\psi_{d1}^2 + \psi_{d2}^2)} \\ \ln \left[ \frac{1 + \exp(-kH_0)}{1 - \exp(-kH_0)} \right] \\ + \ln[1 - \exp(-2kH_0)] \end{array} \right\} \quad (3-4.1)$$

其中， $\epsilon$  為溶液分子的介電常數 (  $\epsilon_0 = 78.5$  )，

$$\rho = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ coul V}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

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

( 3-4.2 )



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,  $cz^2$  為溶液離子的強度,  $Z$  為反電荷離子的電荷數。

對相同大小的球形膠體粒子而言,  $a_1=a_2=a$ ,  $d_1=d_2=d$  則 (3-1.1) 式可簡化為：

$$V_R^{HHF} = 2peay_d^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H_0)] \quad (3-4.3)$$

### 3-4.2 膠體粒子間之倫敦-凡得瓦爾作用能

(London-van der Waals dispersion forces)

Hamaker (1937)<sup>(34)</sup> 提出公式說明兩膠體間的 London 吸引能量。

就半徑為  $a_1$  及  $a_2$  球形膠體粒子而言, 假定膠體粒子間表面與表面間隔為  $H_0$  時, 則凡得瓦爾作用位能  $V_A$  為：

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a_1a_2}{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0} + \frac{2a_1a_2}{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0 + 4a_1a_2} + \ln \left( \frac{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0}{H_0^2 + 2a_1H_0 + 2a_2H_0 + 4a_1a_2} \right) \right] \quad (3-4.4)$$

其中  $A$  為不同物質組成之二膠體粒子膠凝系統的 Hamaker 常數， $A$  是個重要的數值，它直接影響  $V_A$  的大小。可為  $A_{132}$  或  $A_{131}$  (張,郭,民 88) <sup>(17)</sup>。當考量在分散溶液介質 3 中之兩膠體粒子 1 及 2 的交互吸引作用能時。

若不同相間的吸引力可採每一個別相之吸引力的平均值，類似從在固液交界面的計算表面張力公式 Fowkes equation：

$$\sigma_{ow} = \sigma_o^d + \left( \sigma_w^d + \sigma_w^h \right) - 2 \times \left( \sigma_w^d \times \sigma_o^d \right)^{1/2} \quad (3-4.5)$$

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 (3-4.5) 式變成：

$$A_{132} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2}) \quad (3-4.6)$$

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：

$$A_{131} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 \quad (3-4.7)$$

$A_{11}$  及  $A_{22}$  值若皆大於或皆小於  $A_{33}$  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 - 及凡得瓦爾交互作用位能永為吸引的。

在本論文的實驗中，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  $16.8 \times 10^{-20}\text{J}$ ，介質水的  $A_{33}$  為  $4 \times 10^{-20}\text{J}$ 。所以苯乙烯二乙烯基苯膠體粒子與介質水的  $A_{131}=1.35 \times 10^{-20}\text{J}$ ，聚苯乙烯膠體粒子與介質水的  $A_{131}=4.4 \times 10^{-20}\text{J}$ ，不同性質膠體粒子與介質水的  $A_{132}=2.4 \times 10^{-20}\text{J}$ 。

由 3-4.1 與 3-4.2 節所計算出的  $V_R$  與  $V_A$  相加，就可得到膠體粒子間的總交互作用位能  $V_{\text{total}}$

### 3-4.3 慢速布朗凝聚實驗<sup>(28)</sup>

對相等粒徑的球形膠體粒子而言，式(3-4.1)可簡化成

$$V_R = \frac{32\pi\epsilon_0 k^2 T^2 g^2}{e^2 z^2} \exp[-kH] \quad (3-7.1)$$

其中， $z$  為反電荷離子電荷數及

$$g = \frac{\exp[ze\psi_d / 2kT] - 1}{\exp[ze\psi_d / 2kT] + 1} \quad (3-7.2)$$

而膠體粒子間的倫敦-凡得瓦爾作用能為：

若假定膠體粒子間的分開距離很小時，且  $H \ll a$  (即  $x < 1$ )，則複雜的(3-4.4)式可簡化成

$$V_A = -\frac{A}{12} \cdot \frac{1}{2x} = -\frac{Aa}{12H} \quad (3-7.3)$$

膠體溶液的穩定度在快速凝聚的情況下，會深受 Hamaker constant A 所影響；而在慢速凝聚的情況下則會受表面電位( $\psi_d$ )的影響。Reerink and Overbeek<sup>(27)</sup>提出一關係式，聯合(3-7.1) 式及(3-7.3)式，可導出當  $\psi_d$  值一定時， $\ln W_{Br}$  與  $\ln C_i$  i.e.( $C_i$  為電解質濃度)之間的直線關係公式。若溫度為 25 及膠體粒子半徑以公尺表示時，可得  $\ln W_{Br}$  值如下：

$$\ln W_{Br} = Const. - 2.06 \times 10^9 \left[ \frac{ag^2}{z^2} \right] \ln C_i \quad (3-7.4)$$

Helik<sup>(27,p142)</sup>導出由斜率  $d \ln W_{Br} / d \ln C_i$  來更精確的計算兩不同粒徑膠體的表面電位對其混合徑粒膠體溶液穩定度的影響，其無因次公式如下

$$\frac{d \ln W_{Br}}{d \ln C_i} = \frac{-k N_A N_R \int_{R=2}^{\infty} \frac{(R-2) \exp[-k(R-2)]}{\{1 + \exp[-k(R-2)]\}} \frac{e^{\frac{V_{total}}{kT}}}{G(R)R^2} dR}{2.0 \int_{R=2}^{\infty} \frac{e^{\frac{V_{total}}{kT}}}{G(R)R^2} dR} \quad (3-7.5)$$

其中

$$V_{total} = V_R + V_A \quad (3-7.6)$$

R 為無因次兩膠體粒子圓心間的距離= $2r/(a_1+a_2)$

G(R)為流體力學中粒子沈降關係的一無因次相對擴散校正因數

$$G(R) = 1 - \frac{6I}{(1+I)^2 R} + \frac{8I(1+I^2)}{(1+I)^4 R^3} - \frac{60I(1+I^3)}{(1+I)^5 R^4} - \frac{32I(4I^5 - 15I^3 - 15I^2 + 4)}{(1+I)^7 R^6} - \frac{480I^4}{(1+I)^8 R^7} + \frac{192I(3I^7 - 22I^5 + 5I^4 + 5I^3 - 22I^2 + 3)}{(1+I)^9 R^8} + 0(R^{-10}) \quad (3-7.7)$$

$N_A$  及  $N_R$  請分別參查 (3-6.4)(3-6.8) 式

### 3-5 離心力與重力的關係

離心力轉換至重力的計算方法為：

離心機的迴轉速度：

$$v = 2 \pi r \times N \text{ (r.p.m)} \quad (3-5.1)$$

由等速度圓周運動導出：

$$v = r \times \omega \quad (3-5.2)$$

合併 (3-5.1)(3-5.2) 式得出：

$$\omega = 2 \pi N \text{ (r.p.m)} \quad (3-5.3)$$

再由法線方向 (重力方向) 加速度公式：

$$a_n = \omega^2 r \quad (3-5.4)$$

將 (3-5.3) 式代入 (3-5.4) 式即可求出  $a_n [=] m/s^2$  即本實驗的重力加速度。

其中：

$w$ ：角速度 (angular velocity of the centrifuge rotor)

$r$ ：作用半徑 (離心機軸心至離心管距離)

$N$  (r.p.m)：迴轉速 (圈數/min)

### 3-6 無因次重力數 $N_G$ 的計算<sup>(35)</sup>

物理意義：

$$N_G = \text{gravity parameter} = \frac{\text{gravitational force}}{\text{diffusion force} \times \text{attractive force}}$$

$$N_G = \frac{(u_{02} - u_{01})(a_1 + a_2)}{2D_0N_A} \quad (3-6.1)$$

其中：

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta m_f} \left[ \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right] \quad (3-6.2)$$

$$g = \frac{(2/3) + (m_p / m_f)}{1 + (m_p / m_f)} (\text{viscosity ratio}), \begin{cases} g = 1 & \text{for rigid sphere} \\ g = 2/3 & \text{for gas bubble} \end{cases}$$

(3-6.3)

無因次凡得瓦爾吸引力數：

$$N_A = \frac{Aa_1a_2}{k_B T(a_1 + a_2)^2} = \frac{A}{k_B T} \frac{I}{(1+I)^2} \quad (3-6.4)$$

對相同物質，相同粒徑的膠體粒子膠凝沉降系統而言：

$$N_G = \frac{2\mathbf{p}ga_{02}^2(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_f)(a_1 + a_2)^2}{3A} = \frac{2\mathbf{p}g(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_f)(1+I^2)a_{02}^4}{3A} = \frac{4\mathbf{p}g(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_f)a_{02}^4}{3A} \quad (3-6.5)$$

對相同物質，不同粒徑的膠體粒子膠凝沉降系統而言：

$$N_G = \frac{\mathbf{p}g(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_f)a_{02}^4}{3A} (1+I)^2(1-I^2) \quad (3-6.6)$$

不同物質，不同粒徑的膠體粒子膠凝沉降系統而言：

$$N_G = \frac{2\mathbf{p}g[a_{02}^4(1+I^2)(\mathbf{r}_{s2} - \mathbf{r}_f) - a_{01}^4(1+1/I^2)(\mathbf{r}_{s1} - \mathbf{r}_f)]}{3A} \quad (3-6.7)$$

由(3-6.5)(3-6.6)(3-6.7)式可知，我們可調整重力加速度  $g$  值、膠體粒子與懸浮液密度差  $(\rho_s - \rho_f)$ 、膠體粒徑大小  $a_{01}$ ， $a_{02}$  或粒徑比等參數來得到不同的  $N_G$  值。

另外在此定義無因次電雙層排斥力參數  $N_R$  :

$$N_R = \frac{e y_0^2 (a_1 + a_2)}{A} \quad (3-6.8)$$

where  $A$  can be either  $A_{132}$  or  $A_{131}$

$$y_0 = \left( \frac{y_{d1}^2 + y_{d2}^2}{2} \right)^{1/2} \quad (3-6.9)$$

其中 :

$A$  : 膠體粒子混合的 Hamaker constant

$a_1, a_2$  : 膠體粒子半徑

$d_1, d_2$  : 1, 2 號膠體粒子表面電位

$\epsilon$  : 溶液介質的介電常數