

第五章 結果與討論

5-1 DLVO 能障的影響

膠體粒子間的總交互作用位能曲線可由溶液的離子強度及實驗所測得之膠體粒子表面電位來計算出，見圖「5-1」「5-2」「5-3」。此三圖分別是膠體粒子粒徑為 $3.04\mu\text{m}$ 及 $6.2\mu\text{m}$ 在等粒子濃度時分別混合於 NaCl, MgCl_2 與 AlCl_3 三種不同濃度的電解質溶液下的總交互作用位能曲線。當增加電解質溶液濃度時，所測得的膠體粒子表面電位會下降，見附錄 ，可看出膠體表面電位隨著電解質價數的增加而減小，即依電解質的價數來比較，其表面電位的大小為 $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3$ 。而總交互作用位能曲線中的一次極大值(primary maximum)會隨電解質濃度(?)的增加和膠體粒子表面電位(N_R)的降低而減小。由圖中可看出，在一價 NaCl 電解質溶液時，隨著電解質濃度的增加，DLVO 理論的最大能障會逐漸減小，分別是 14729、7838、2821 及 722 $k_B T$ 。在二價 MgCl_2 電解質溶液時，亦有同樣的趨勢，DLVO 理論的最大能障會隨著電解質濃度的增加而減小至分別為 6521、3625、1766 及 62 $k_B T$ ，其最大能障值均較一價電解質的最大能障值來的小。再看在三價 AlCl_3 電解質溶液時，其最大能障會隨著電解質濃度的增加而減小至分別為

554、250、22 及 0.89 $k_B T$ ，這些值亦較二價電解質為小。因為，膠體粒子間的最大能障愈大時則表示其間的電荷排斥力愈大，愈不易膠凝沈降，所以就不同價數電解質來說，價數愈大的電解質其最大能障 V_{max} 愈小，愈容易使膠體粒子凝集沈降。而在三價電解質時，隨著電解質的增加以及膠體粒子表面電位的減少，最大能障會陡降；其中在 $\psi=2.4, N_R=1613$ 和 $\psi=76, N_R=301$ 時，最大能障分別為 554 及 0.89 $k_B T$ ，此結果可看出一次極大能障下降的速度比二次極小能障深度增加的速度還快許多，所以膠體粒子的凝集會從二次極小凝集漸轉變為一次極小凝集，但整個過程仍是以二次極小凝集為主。當電解質濃度增加到臨界凝聚濃度（critical coagulation concentration, CCC）時，即膠體粒子產生膠凝時的電解質濃度，例如 $\psi=76, N_R=301$ 時，其最大能障幾乎等於零，此時膠體粒子間的吸引力遠遠超過電荷排斥力，所以膠體粒子會隨著間隔距離的縮減而快速凝集沈降。此結果顯示出三價電解質較二價電解質容易使膠體凝集沈降，而二價電解質又較一價電解質容易使膠體凝集沈降。

DLVO 理論中的總交互作用位能的大小是分別決定於電荷排斥作用位能及凡得瓦爾作用位能的大小。實驗中的電雙層厚度，即電解質濃度的大小 ψ 值，以及膠體粒子的表面電位 N_R 是控制電荷排斥能障的大小的主要條件。當電解質的濃度增加時，膠體粒子表面的電雙層厚

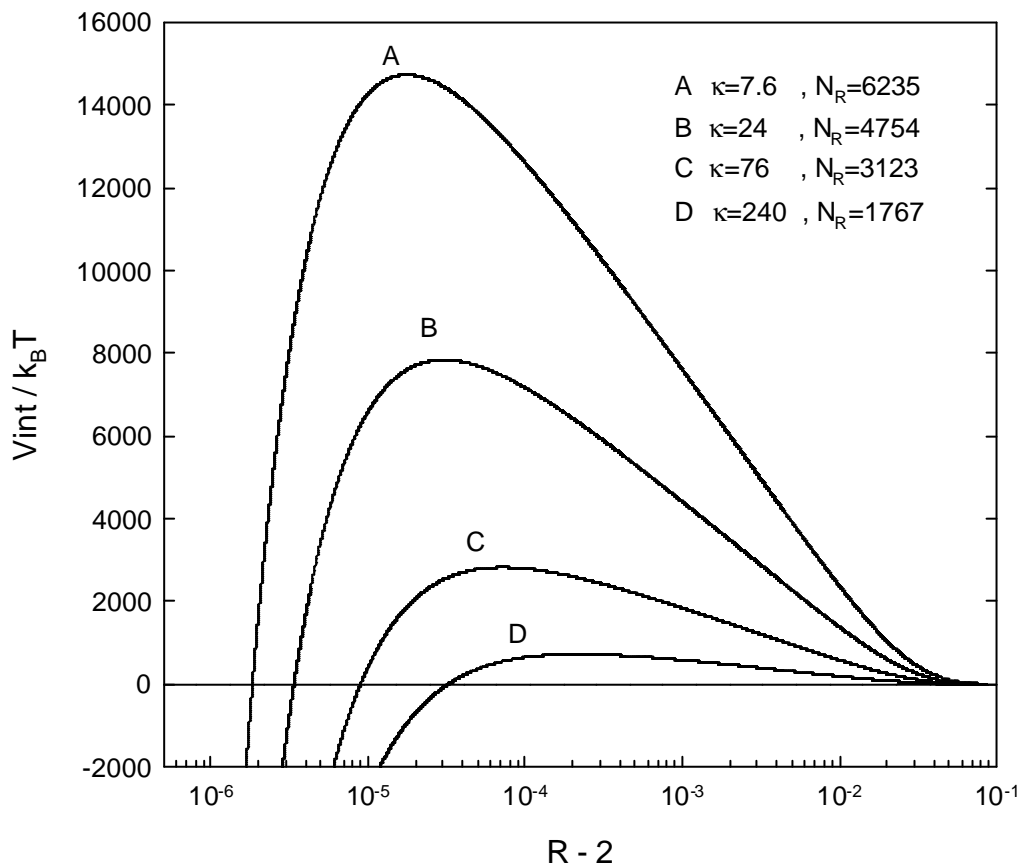
度會被壓縮，則厚度變薄，總作用位能便會降低。當到達 CCC 時，則電雙層厚度完全被壓縮，此時的電荷排斥作用力幾乎為零，只剩凡得瓦爾作用力，所以膠體粒子會快速的形成凝集態。

另外粒徑為 $3.04\mu\text{m}$ ， $1.16\mu\text{m}$ 及 $0.807\mu\text{m}$ 聚苯乙烯膠體粒子的總交互作用位能曲線則見附錄 B。

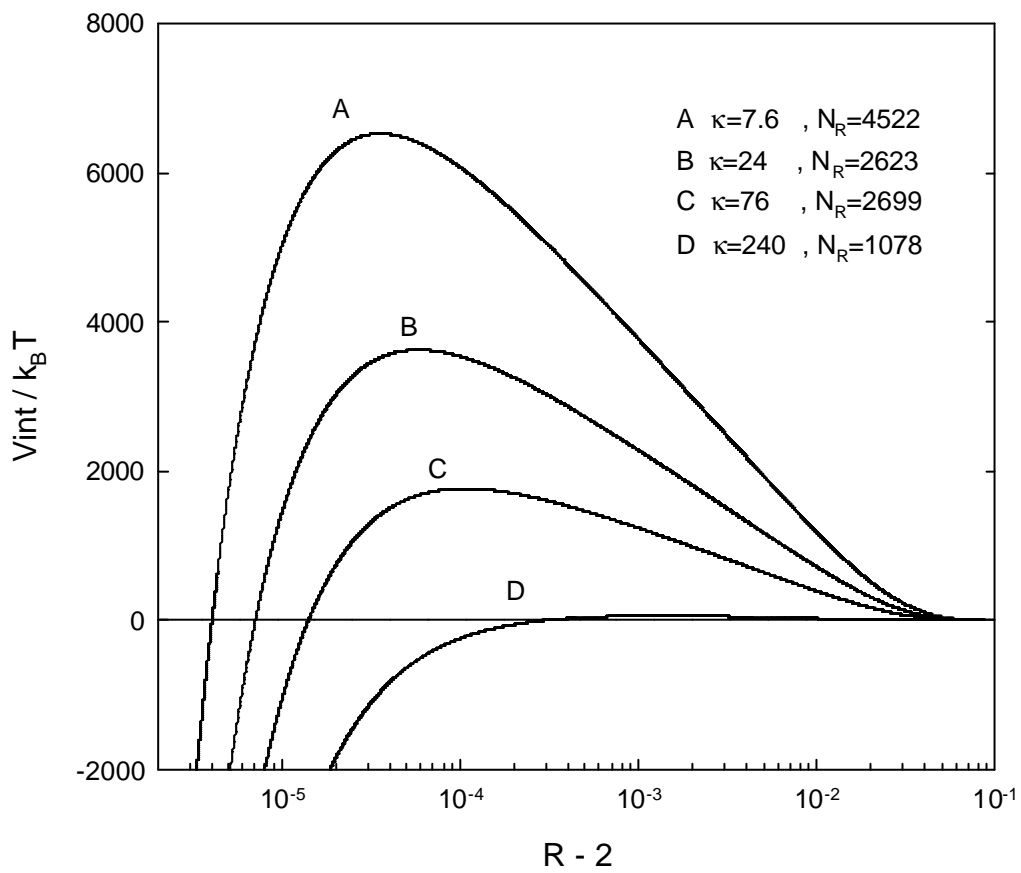
5-2 在不同重力下膠體粒子 *Stability Factor* W_{ii} 實驗值

由實驗所得之數據所計算出來 *Stability Factor* W_{ii} 的實驗值可由圖 [5-4] 看出，在固定的重力下，其穩定度會隨著電解質濃度的增加而下降。當膠體溶液在重力（離心力）分別增加至 1.5G 及 2.0G 時，溶液的穩定度可經由計算後看出，見表 [5-2][5-5]。其穩定度會隨著重力的增加而減小。亦可看出在增加重力的情況下由不同粒徑膠體粒子等濃度混合的膠體溶液，在分別添加不同價數電解質溶液的條件下，其穩定度亦會隨著電解質的價數愈大而減小。此結果顯表示在膠體沈降系統中除了 DLVO 理論提出的電荷排斥力與凡得瓦爾吸引力會影響之外，重力亦是影響 W_{ii} 的條件之一。

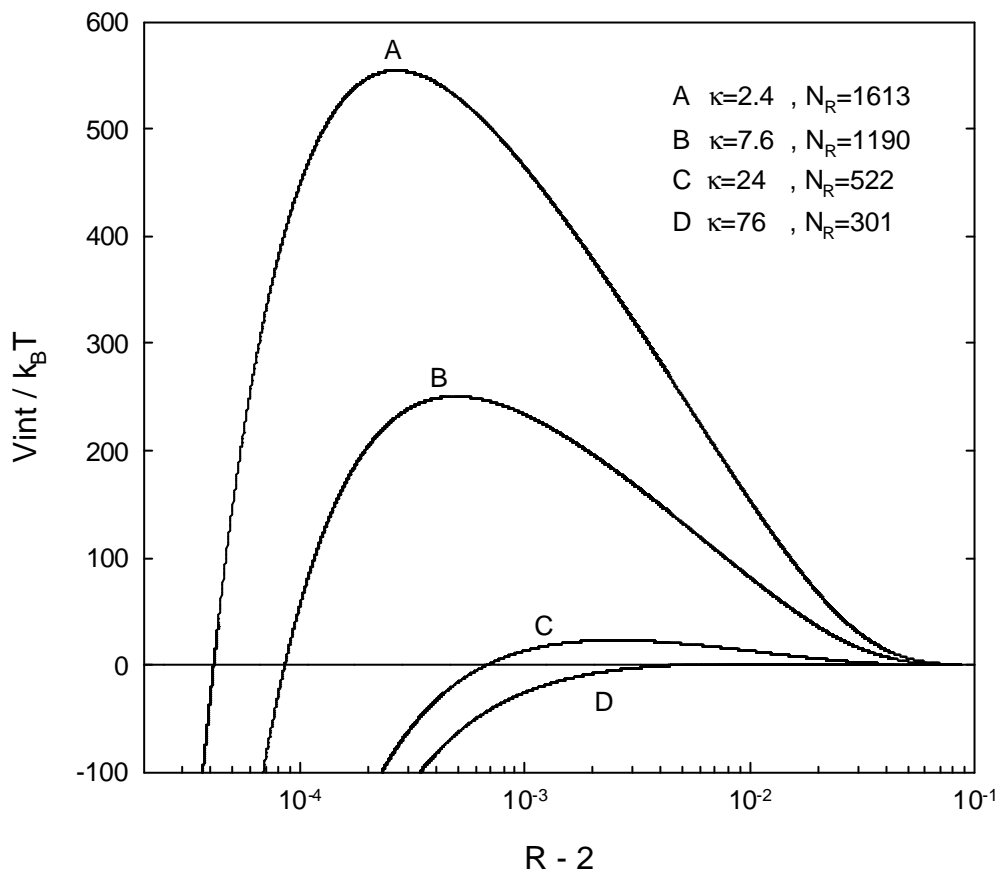
當比較單一粒徑膠體粒子與兩種不同粒徑等濃度混合膠體粒子之沈降實驗，見圖 [5-4][5-8]，可看出單一粒徑膠體粒子的穩定度比兩種



Fig[5-1] Schematic diagram of total interparticle potential energy curves for NaCl when particle diameters are at 3.04 μm and 6.2 μm , respectively.



Fig[5-2] Schematic diagram of total interparticle potential energy curves for $MgCl_2$ when particle diameters are at $3.04 \mu m$ and $6.2 \mu m$, respectively.

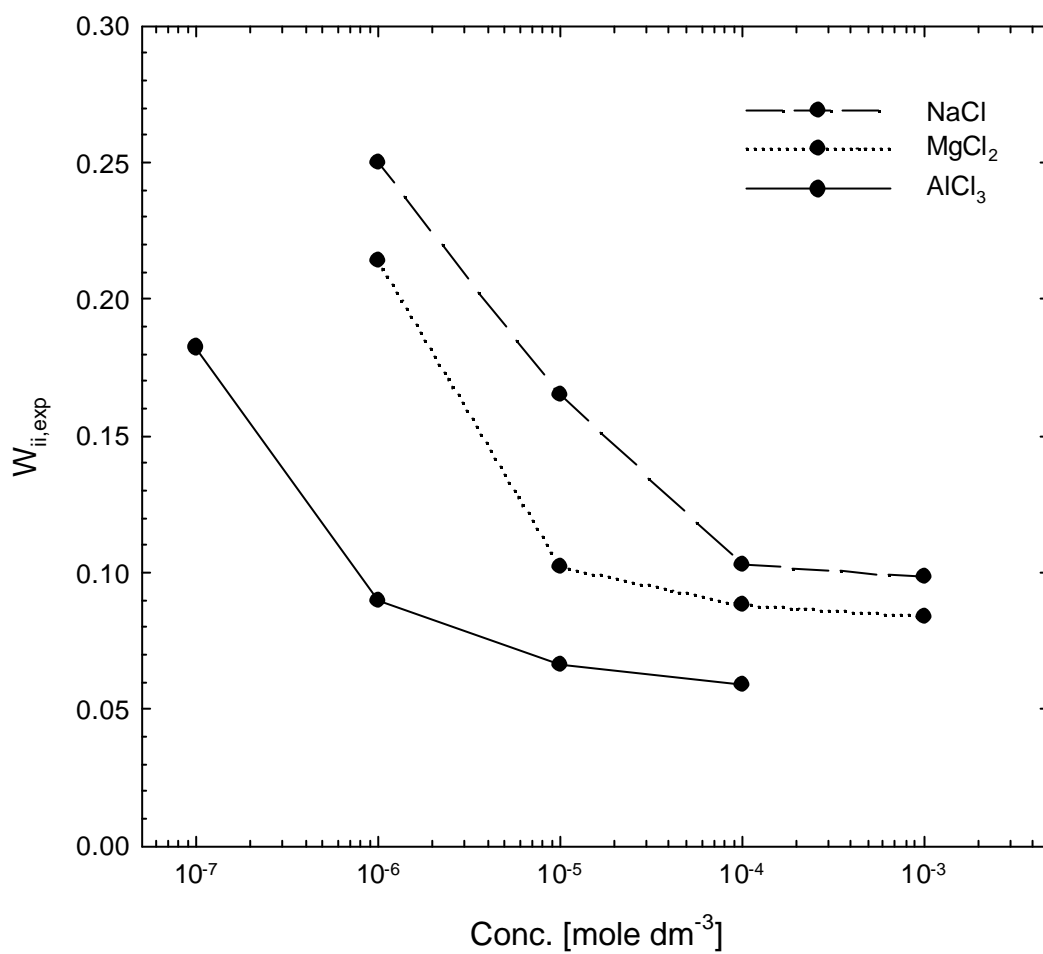


Fig[5-3] Schematic diagram of total interparticle potential energy curves for AlCl_3 when particle diameters are at $3.04 \mu\text{m}$ and $6.2 \mu\text{m}$, respectively.

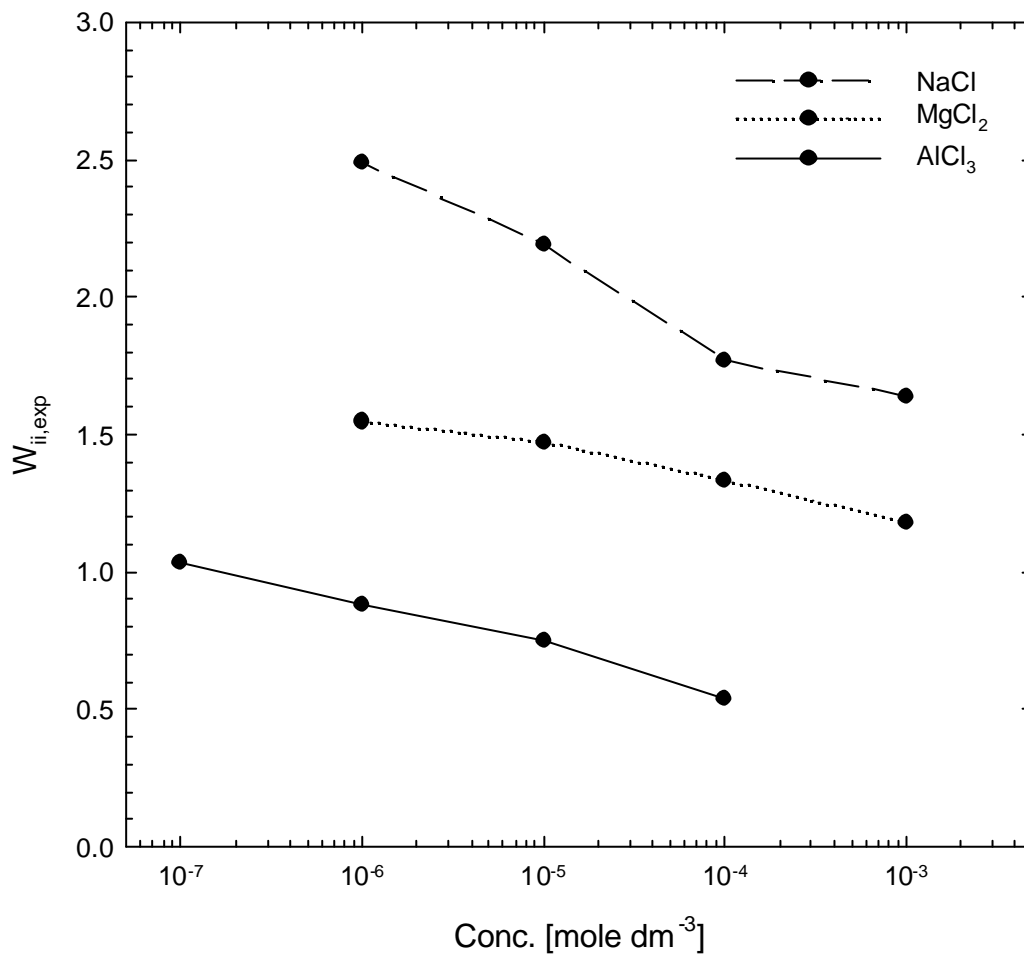
不同粒徑等濃度混合膠體粒子的穩定度還大。因此，我們知道就單一粒徑膠體粒子的膠凝沈降實驗來說，粒徑愈大，其穩定度則愈低；而兩種不同粒徑等濃度混合膠體粒子的膠凝沈降實驗其穩定度又較單一粒徑膠體粒子的穩定度更低。另外粒徑分別為 $3.04\mu\text{m}$ ， $1.1\mu\text{m}$ ， $0.8\mu\text{m}$ 及兩種不同粒徑等濃度混合膠體粒子膠凝沈降的穩定度見附錄。

5-3 兩種不同粒徑膠體粒子等濃度混合之總穩定度 W_{mix} 的實驗值

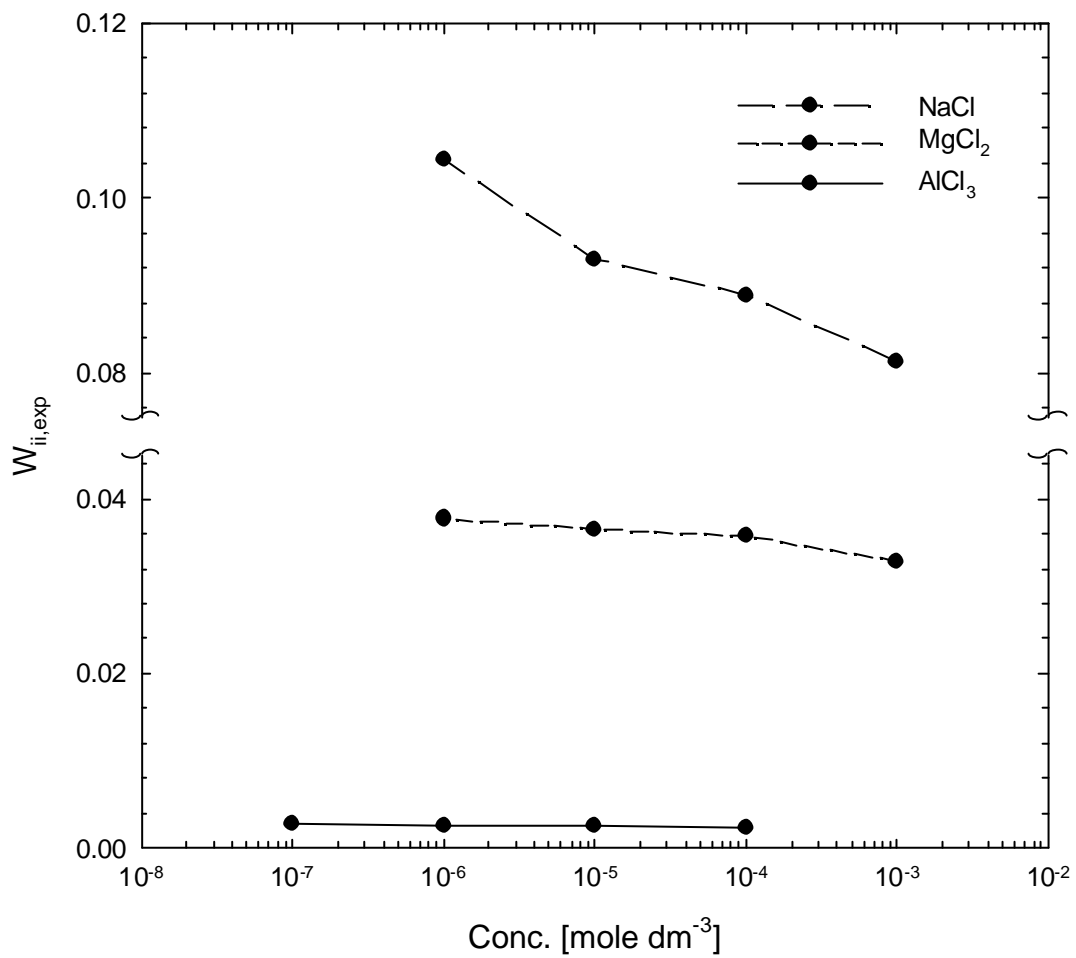
兩種不同粒徑膠體粒子等濃度混合之總穩定度 W_{mix} 可以前面所計算出的單一粒徑膠體粒子穩定度 W_{ii} 及兩種不同粒徑膠體粒子穩定度 W_{ij} 進而計算出來見公式 (3-3.6) 見表[5-9]，為四種不同粒徑膠體等濃度混合並添加三價電解質的情況下，增加其重力條件下計算出來的 W_{mixo} 與 W_{ii} 及 W_{ij} 結果相同的，其穩定度亦是隨著電解質濃度的增加而降低，在增加重力的情況下，穩定度也是隨著電解質濃度的增加而降低。與[5-6]及[5-9]， W_{ij} 和 W_{mix} 的穩定度值相近，尤其是在 1G 的情況時，由此可推測，在無增加重力的條件下，(3-3.5) (3-3.6) 兩式的意義可能是相同的。



Fig[5-4] Experimental values of the stability factor (W_{ii}) for 6.2 μ m colloids at different NaCl, MgCl₂, AlCl₃ concentrations, when G-force=1.0G



Fig[5-5] Experimental values of the stability factor (W_{ii}) for 3.04 μ m colloids at different NaCl, MgCl₂, AlCl₃ concentrations, when G-force=1.0G



Fig[5-6] Experimental values of the stability factor (W_{ii}) for 6.2 μ m and 3.04 μ m colloids at NaCl, MgCl₂, AlCl₃ concentrations, when G-force=1.0G

5-4 不同粒徑膠體粒子等濃度混和膠凝沈降時之 ζ - N_G 穩定圖

見圖[5-7]，在固定粒徑比($\zeta=0.4903$)、電磁阻滯程度($\eta=0.1$)、排斥力參數($N_R=6235$ 、 3123 、 1766)的條件下，以電解質濃度-重力(ζ - N_G) 座標繪成穩定圖的形式，以簡單的表示本實驗在不同重力條件下膠體溶液穩定度分析的結果⁽³⁵⁾。此穩定圖可分為三個主要區域來討論，即一次極小凝集區域(primary minimum flocculation)及二次極小凝集區域(second minimum flocculation)及保持穩定不凝集區域(stable)。依急速凝集與緩慢凝集定義的區別，以 $N_R=1766$ 這條曲線來看，即以臨界凝聚濃度 $\zeta=2572$ 為分野，可將一次極小凝集區域再上下區分為毫無能障抵抗的自然性(natural)一次極小凝集區和有能障阻擋的強迫性(forced)一次極小凝集區。

5-4.1 表面電位 (N_R) 的影響

同樣以圖[5-7]來探討表面電位 (N_R) 大小對膠體溶液穩定度的影響。本實驗的粒徑分別為初始濃度相等的苯乙烯二乙烯基苯 $6.2\mu\text{m}$ 和聚苯乙烯 $3.04\mu\text{m}$ 膠體粒子混合液，其粒徑比為 $\zeta_{ij}=0.4903$ 。排斥力參數 $N_R=6235$ 、 3123 、 1766 是當電解質濃度分別為 $\zeta=24$ 、 76 和 240 時所

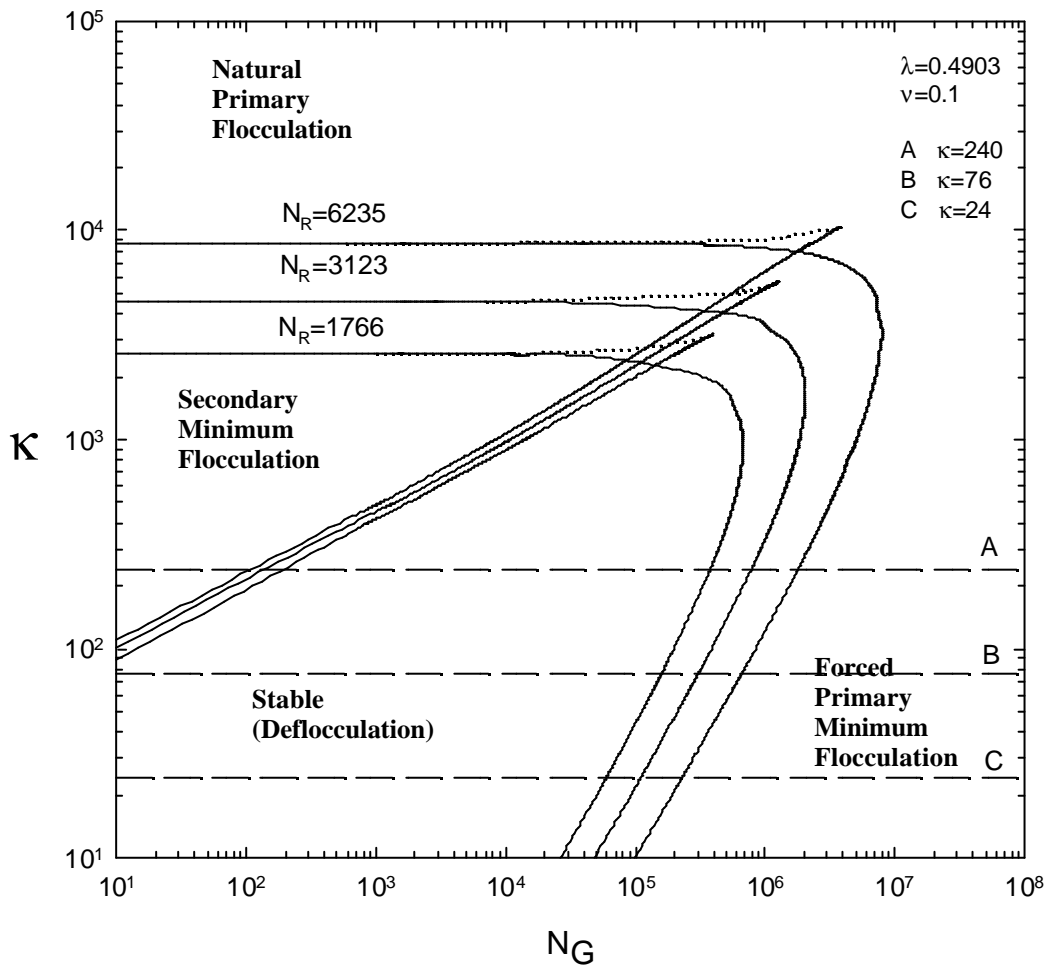
測量出的膠體粒子表面電位值換算得之。膠體粒子表面電位的大小會明顯的改變其所產生 DLVO 作用能曲線中的最大能障 V_{\max} 與二次極小能障 V_{sec} ，因而改變 N_R 值。

由此圖可看出，當 N_R 由 1766 增加至 6235 時，其增幅為 3.5 倍，若在固定電解質濃度(如 $\phi=240$)時，則要求將膠體粒子進行一次極小凝集的重力值增加幅度為 4.8 倍。同樣地，在固定重力值的情況下(如 $N_G = 10^4$)，若要將膠體粒子進行一次極小凝集，其 ϕ 值增幅為 3.4 倍。因此，由上述分析我們可以知道，當膠體粒子的表面電位增加時，其最大排斥能障會大幅提高。所以，在固定重力值 N_G 的情況下，將分散膠體粒子進行二次極小凝集所需的電解質濃度會隨著 N_R 值的增加而增加，也就是說必須添加電解質濃度使降低因表面電位 N_R 增加時所帶來電荷排斥能障增加量。另外，在固定電解質濃度 ϕ 時，因為隨著 N_R 值的增加，其最大淨吸引力或二次極小深谷會減小，所以要將已做二次極小凝集之膠體粒子拉開的重力值會變小。

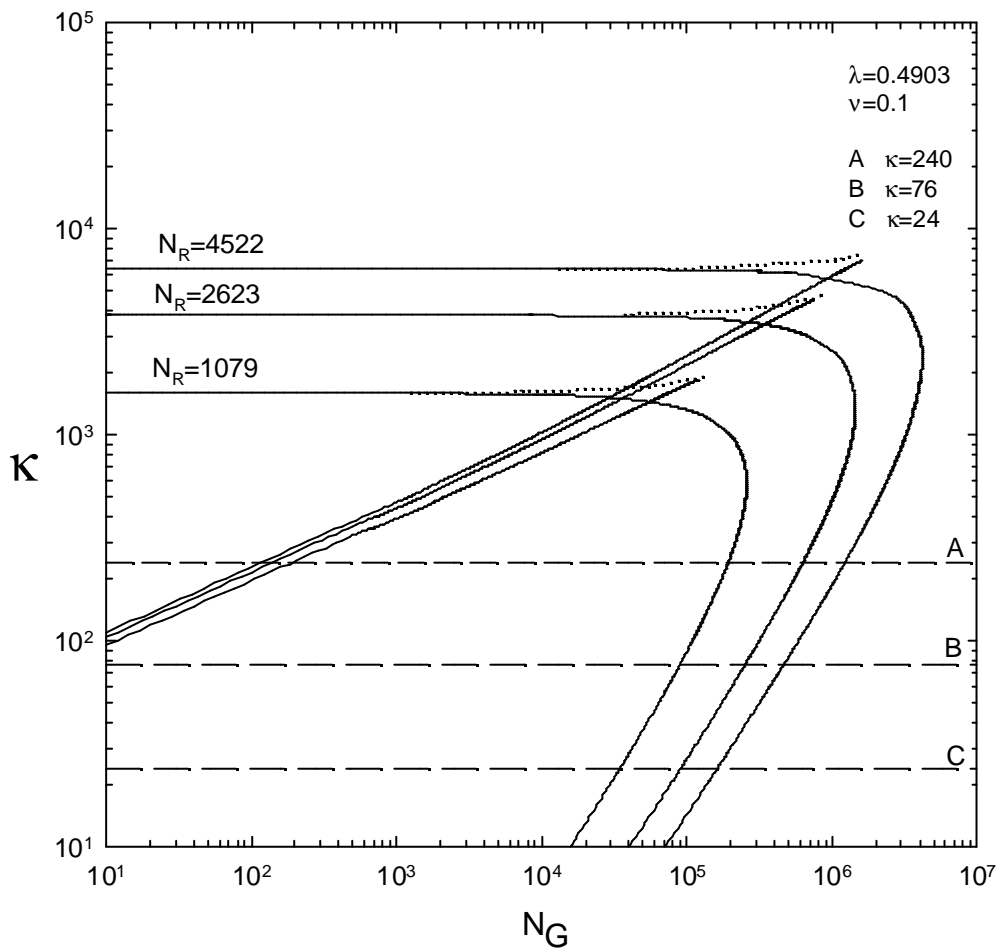
5-4.2 電解質濃度 (ϕ) 的影響

在固定電解質濃度的情況下，藉由重力大小 N_G 的改變來解釋膠體粒子產生凝集分散的過程，見圖[5-7]。本實驗以粒徑 $6.2\mu\text{m}$ 的苯乙烯

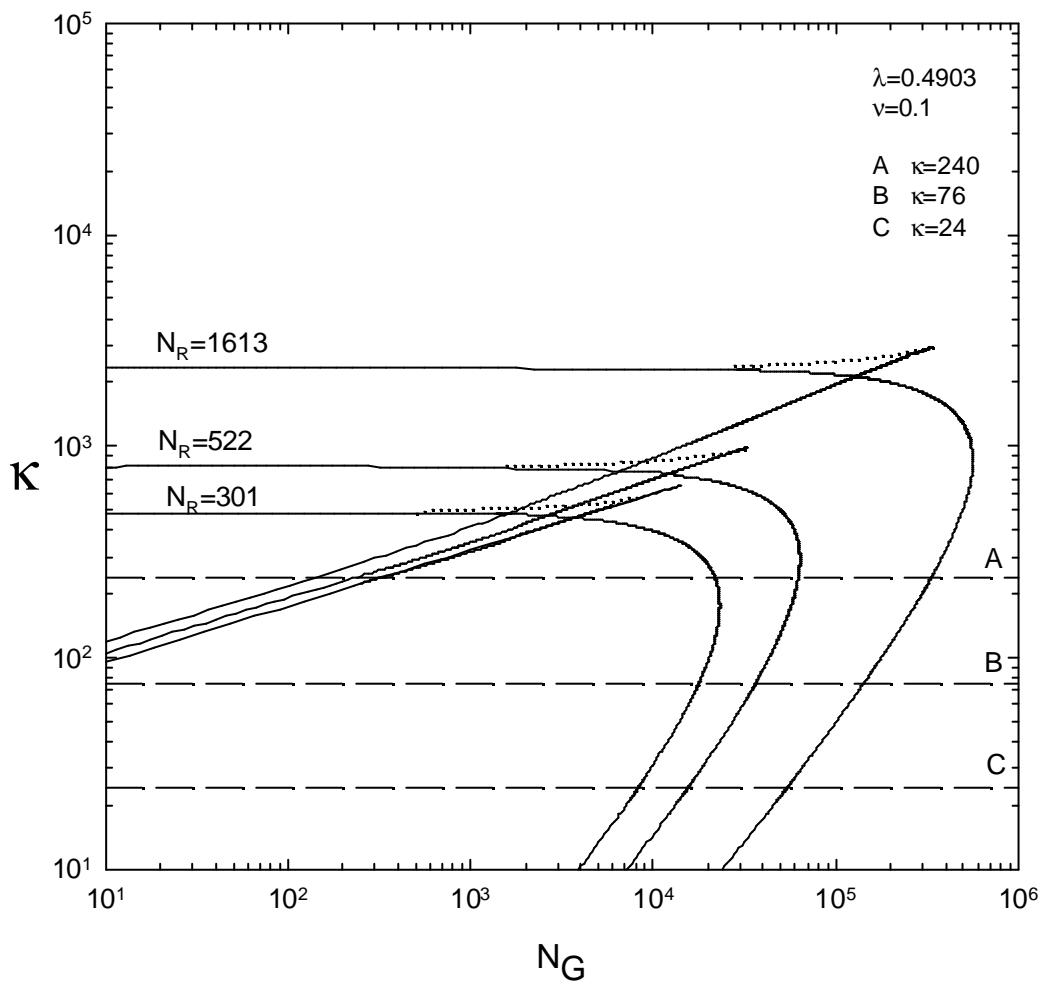
二乙烯基苯膠體粒子與水的密度差為 0.0894 g/cm^3 和粒徑為 $3.04\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯膠體粒子與水的密度差為 0.06 g/cm^3 及 Hamaker constant $A_{132}=2.4*10^{-20}\text{J}$ 下，參考 (3-6.7) 式來換算三種不同重力下的 N_G 值分別為 $N_G=165.6$ 、 248.4 及 331.2 ，見附錄 G。將以上的膠體懸浮液以等比例混合後放入離心機，以達到所需要的重力環境。離心力轉換重力的方法請參考 3-5 節。而此實驗所設定的重力加速度分別為 9.8m/s^2 、 14.7 m/s^2 和 19.6 m/s^2 。首先，由此圖中我們可看出，在固定電解質濃度 $\varphi=24$ (curve C) 時，因為此時的電解質濃度過低使得膠體粒子間具有很大的能障，再加上實驗增加的重力 N_G 值不足以克服其最大能障，故膠體粒子在此處是呈現穩定的懸浮態。若要使膠體粒子進行一次極小凝集，則重力 N_G 值必須增加至 700000 ，換算至重力為 $g=934440 \text{ m/s}^2$ ，而離心機轉速必須高至 $5.68\times 10^8 \text{ rpm}$ ，但就實際狀況來說，離心機無法達到此高轉速。其次，在固定 $N_R=1766$ 時，當電解質濃度增加至 $\varphi=76$ (curve B) 時，膠體粒子懸浮系統仍處於在穩定的狀態，因為此時的電解質濃度還沒有高到能使膠體粒子進行凝集，若要使膠體粒子進行一次極小凝集，則所需的重力亦非常大。當電解質濃度增加至 $\varphi=240$ (curve A) 時，在 $N_G < 200$ 時，膠體粒子懸浮液處於二次極小凝集的狀態，因為此時體粒子間的最大吸引力大過於重力。當增加重力至 $N_G=248.4$ 或 331.2 時，則此時的重力已無法克服最大淨排斥力，因此



Fig[5-7] Effect of surface potential on the $K - N_G$ stability plane for the various electrolyte(NaCl) at particle size ratio=0.4903.



Fig[5-8] Effect of surface potential on the $K - N_G$ stability plane for the various electrolyte($MgCl_2$) at particle size ratio=0.4903.



Fig[5-9] Effect of surface potential on the $\kappa - N_G$ stability plane for the various electrolyte(AlCl_3) at particle size ratio=0.4903.

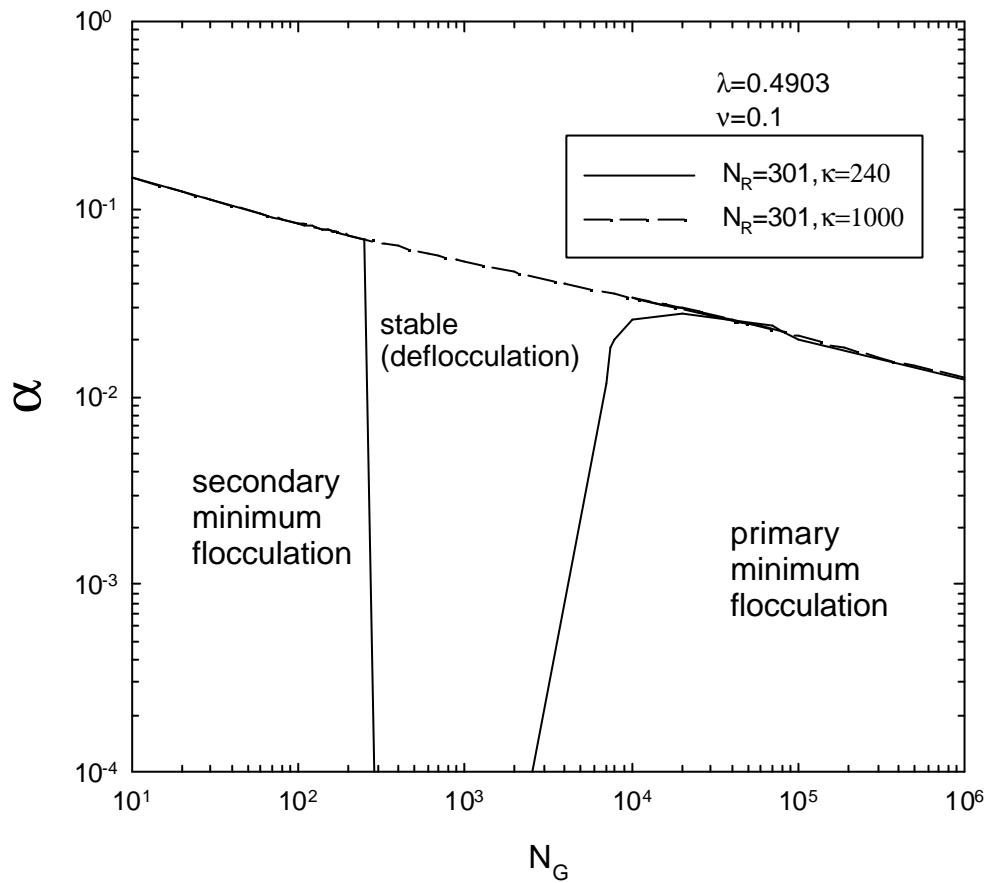
在此重力及電解質濃度下的膠體粒子懸浮液呈現於穩定懸浮狀態 (stable)。若繼續提高電解質濃度，則在本實驗使用的三種重力值下，均無法將已形成二次極小凝集的膠體粒子拉開。

另外，分別在 NaCl、MgCl₂、AlCl₃ 不同價數電解質情況下，隨著價數愈大，而膠體溶液的表面電位愈小，其排斥力會愈小，表示膠體粒子間愈容易產生膠凝，所以需要較大的重力值才能使膠體粒子離開二次極小凝集區而進入穩定區。由圖[5-7][5-8][5-9]可看出當電解質濃度同樣增加至 $\phi=240$ (curve A)時，在 NaCl、MgCl₂、AlCl₃ 三種不同價數電解質溶液中，分別固定 $N_R=1766$ 、 $N_R=1079$ 、 $N_R=301$ 時這條曲線下，則其 N_G 值分別在小於 200、220、350 時，膠體粒子懸浮液會處於二次極小凝集的狀態。

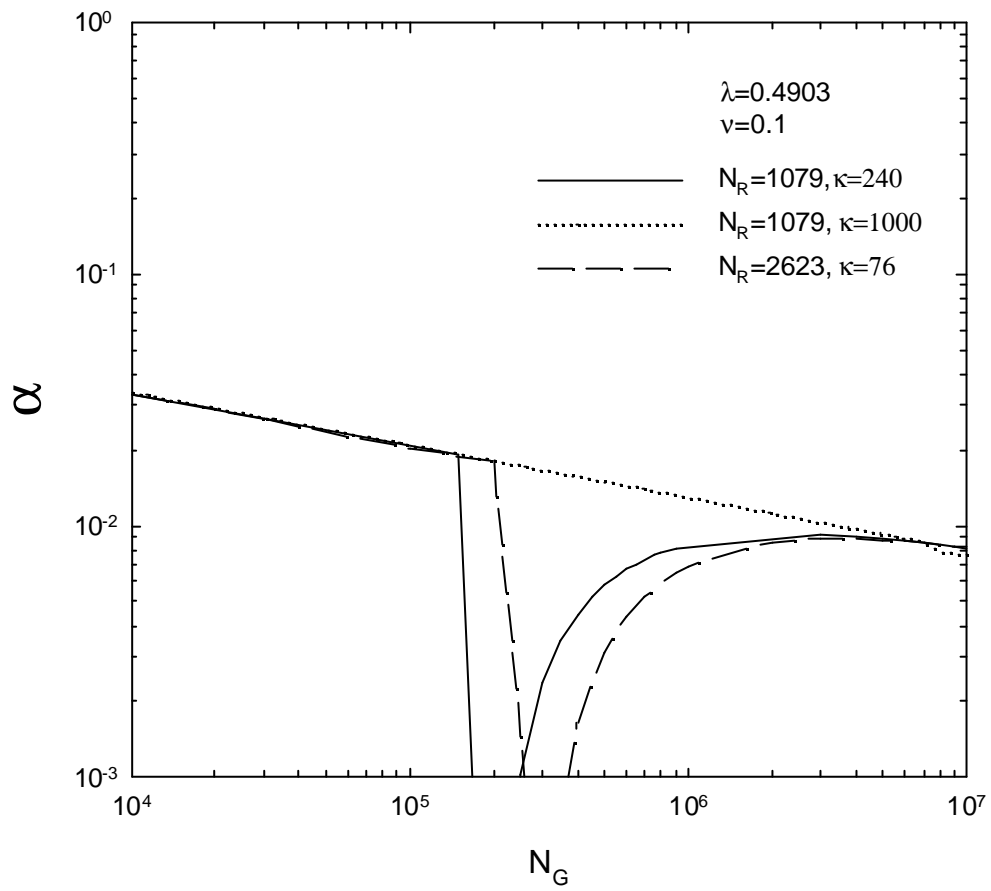
另外， $\phi_{ij}=0.3816$ 和 0.734 之 $\phi-N_G$ 穩定圖請參閱附錄 E 所示。

5-5 不同粒徑膠體粒子等濃度混合膠凝沈降時之凝集效率

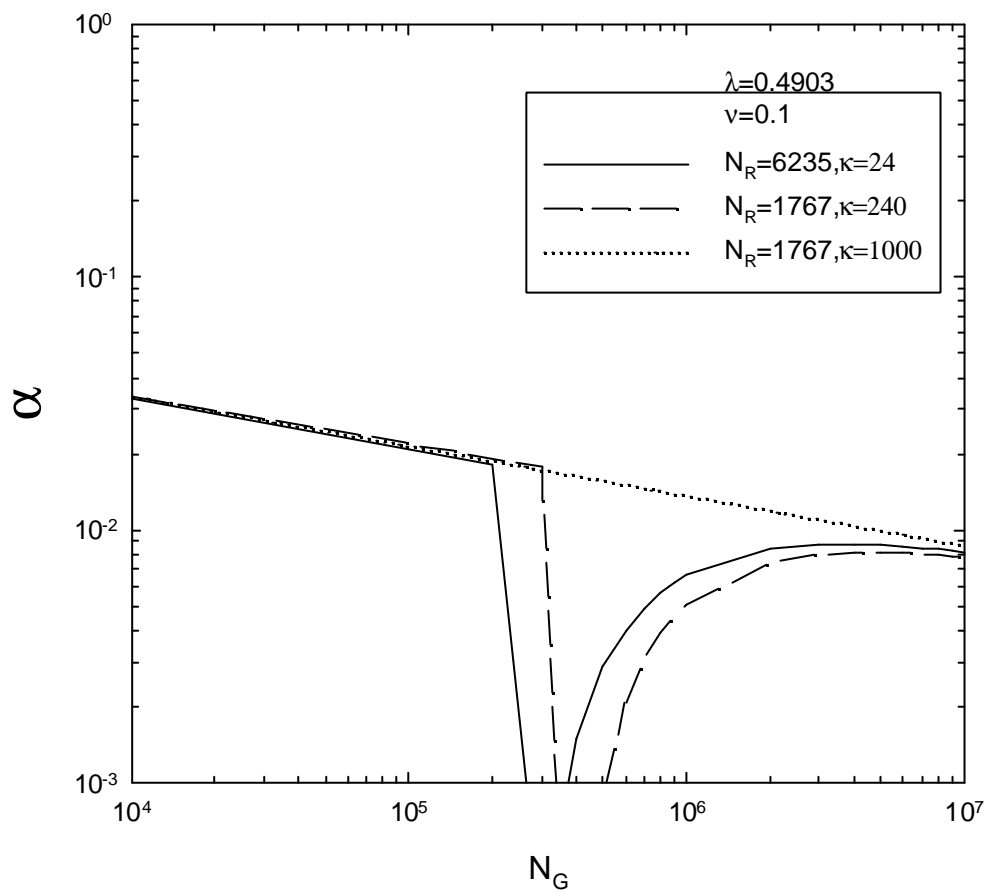
利用膠體粒子的表面電位 N_R 與電解質濃度 ϕ 值可以描繪出在不同重力值 N_G 時的膠體粒子凝集效率 圖[5-10]為 $\phi=0.4903$ 、 $N_R=301$ 、 $\phi=240$ 在 AlCl₃ 電解質下的 $\phi-N_G$ 圖。當 $N_G = 10^{2.45}$ 時，此電解質濃度 $\phi=240$



Fig[5-10] Effect of gravity on the capture efficiency for the various electrolyte ($AlCl_3$) concentration at particle size ratio=0.4903.



Fig[5-11] Effect of gravity on the capture efficiency for the various electrolyte (MgCl_2) concentration at particle size ratio=0.4903.



Fig[5-12] Effect of gravity on the capture efficiency for the various electrolyte (NaCl) concentration at particle size ratio=0.4903.

的凝集效率曲線幾乎等於高電解質濃度 $\eta=1000$ 時的凝集效率曲線，表示在此時的重力值並無法將已形成二次極小凝集的膠體粒子分開。但是當 $10^{2.45} < N_G < 10^{3.41}$ 時，凝集效率會陡降至趨近於零，表示在此時的重力值足夠將已形成二次極小凝集的膠體粒子分散開，但卻不足以克服最大淨電荷排斥力使膠體粒子作一次極小凝集，所以膠體會呈現懸浮穩定現象，稱此現象為再分散現象(deflocculation)。而隨著重力的增加，當 $N_G > 10^{3.41}$ 時，凝集效率會先迅速的爬升至一極大值，然後才緩慢的降低至與高電解質濃度 ($\eta=1000$) 相同時的凝集效率值。

由此圖可以知道針對本實驗所設定的三個重力值 (9.8 m/s^2 、 14.7 m/s^2 及 19.6 m/s^2)，其 N_G 值分別為 165.6、248.4 和 331.2，其中 $N_G=165.6$ 及 248.4 時並不足以去克服以上所描述的再分散現象，因此，膠體粒子間僅會保持在二次極小凝集的狀態；而在 $N_G=331.2$ 的情況下，膠體粒子則是坐落在分散區，顯示此時重力已可將已形成二次極小凝集的膠體粒子拉開而呈穩定狀態。

同樣地，圖[5-11]與[5-12]為在相同 $\eta=0.4903$ 時分別在 NaCl 和 MgCl_2 電解質下的 $a-N_G$ 圖。在 MgCl_2 情況時，見圖[5-11]；當 $10^{5.26} < N_G < 10^{5.47}$ 時，凝集效率會陡降至趨近於零，表示在此時的重力值足夠將已形成二次極小凝集的膠體粒子分散開，而隨著重力的增加，當 $N_G > 10^{5.47}$ 時，此時的重力可使膠體粒子作一次極小凝集。但因本實驗的

三個重力值均不足以將膠體粒子拉開再分散，顯示膠體粒子均處於二次極小凝集的狀態。

圖[5-12]為在 NaCl 電解質時的 $\eta - N_G$ 圖，其說明與圖[5-11]相同，仍保有一個近似垂直線的陡降點（ a 值趨近於零）。綜合以上三圖，我們可以知道在相同的粒徑比 η_{ij} 下，不同的是隨著電解質價數的增加，其要使膠體粒子由二次極小凝集分散開所需的重力會減少；例如，在同樣 $\eta=240$ 的條件下，NaCl、MgCl₂、AlCl₃ 的 N_R 值分別為 1767、1079 及 301 時，表示隨電解質價數的增加，膠體的表面電位會顯得較低，其間的電荷排斥力也會降低，膠體粒子愈易形成膠凝現象。所以 NaCl、MgCl₂、AlCl₃ 可以將膠體粒子由二次極小凝集拉開使分散的值分別為 $N_G = 10^{5.43} > 10^{5.26} > 10^{2.45}$ 。

而粒徑比 $\eta_{ij}=0.266$ 、 0.3816 和 0.734 之膠體凝集效率圖請參閱附錄 F 所示，現象同為前面所描述。

5-6 表面電位對膠體溶液穩定度的影響

將由公式(3-7.5)所計算出之斜率 $d \ln W_{Br} / d \ln C_i$ 值與由實驗值所計算出的 $d \ln W_{Br} / d \ln C_i$ 值做比較後發現，理論 $d \ln W_{Br} / d \ln C_i$ 值會高於實驗的 $d \ln W_{Br} / d \ln C_i$ 值，因此我們將表面電位值稍做調降後則其理論值

與實驗值顯得較為接近,見表[5-6.2]。而由公式(3-7.4)所計算出之 $\ln W_{Br}$ 值為單一粒徑膠體溶液之穩定度,相同的,與實驗所計算出來的 $\ln W_{Br}$ 值做比較後發現理論值會高於實驗值所計算的 $\ln W_{Br}$,這時,也以調降表面電位值後來做比較,見表[5-6.3]。另外,我們發現在調整公式(3-7.4)和(3-7.5)中的 Hamaker const. A 值時,對 $\ln W_{Br}$ 和 $d\ln W_{Br} / d\ln C_i$ 值的影響並不大。

比較此三表可看出其調整過後的表面電位值表[5-6.2]與[5-6.3]相接近。此結果表示本論文 3-4.3 章節中所提到由公式(3-7.4)及(3-7.5)觀察在慢速凝聚的情況下膠體溶液的穩定度會受表面電位(ψ_d)影響的因素是相符合的。

5-7 膠體粒子在多價電解質溶液沈降中的臨界凝聚濃度(criticle coagulation concentration)實驗值與理論值之比較

表[5-7.1]顯示由實驗所測得的表面電位值再由公式(2.10)所求得的臨界凝聚濃度理論值。表[5-7.2]顯示由本實驗所做出的穩定度圖估測而得之臨界凝聚濃度實驗值。由此二表可看出臨界凝聚濃度的理論值比皆大於實驗值。就這些比例值來看,見表[5-7.3],對粒徑較大的膠體粒

子，其 CCC 理論值與實驗值之間的差異較少。但仍和早期提出的 Schultz-Hardy rule 的結果有很大的出入(i.e. 1 : 11.4 : 729)。討論可能造成誤差的因素是本實驗並無特地針對 CCC 臨界凝聚濃度的部份加以測量，而是以膠體溶液沈降後所計算之穩定度來做估測，因為其誤差顯得較大許多。