

膠體懸浮液的凝聚現象

文／徐治平（化工系教授）

膠體粒子在其懸浮液中的凝聚是我過去近二十年的研究主題，它是廢水處理的前處理中經常可以觀察到的現象。膠體是指大小介於1至1萬奈米（約 10^{-7} 至 10^{-3} 公分）間的氣、液、或固體粒子，具有各種不同的幾何形狀，一般無法以肉眼直接觀察，但普遍存在於自然界與人類生活空間中。例如雲（煙）霧、底片、磁片（帶）、液態食品、化妝品等中都含有這樣的粒子。另外，微生物（如細菌）與動、植物細胞（如血球），由於其大小在前述的範圍內，常被稱為生物膠體。如圖一所示，凝聚是藉著特殊化學藥劑（電解質）的加入使得廢水中原本穩定懸浮的微小粒子（膠體）經由彼此的接觸，形成大的顆粒，得以沉降下來。沉降後的聚集體可經由過濾使其與液相分開，而達到初步的淨水目的。在實際操作過程中，為了加強凝聚效果與增加聚集體的強度，以利過濾步驟的進行，往往在電解質外會再加入高分子藥劑（Weber, 1972）。如圖二所示，高分子扮演了類似膠體粒子間橋樑的角色。不過，高分子的劑量不宜過高，否則可能造成二次污染，過剩的高分子也會阻礙膠體粒子間的接觸。凝聚並不局限於廢水處理，它在許多自然現象與工業程序中都扮演重要的角色。我過去的研究對象，以固體粒子懸浮於液體中的問題為主，因此以下僅就這類系統討論。

探討膠體懸浮液的凝聚現象時，主要的考量是膠體粒子間的各種作用力。如果作用力為斥力，則粒子可以穩定地懸浮在液相中，凝聚現象不會發生，我們稱該系統是穩定的；反之，發生凝聚現象的系統是不穩定的。基於實用方面的考量，有時候我們希望某一系統處於不穩定的狀態，使得懸浮粒子能夠由液相中分離出來，廢水處理就是典型的例子。相反的，有時候我們希望維持一個穩定的膠體懸浮系統，例如液態食品、化妝品、油漆等。因此，如何控制一膠體懸浮系統的物理化學條件使其能夠滿足不同的需求，就是科學家要面對與解決的問題。雖然中國人經常接觸到膠體懸浮液，像墨汁、豆漿等都是典型的例子，也知道如何維持它的穩定性，甚至知道如何以明礬來淨水（即凝聚現象的應用），但是並沒有深入地探究其原因。在歐美方面，系統化的探討始於十

九世紀中期的 Michael Faraday 與 Francesco Selmi。他們注意到鹽類的加入可使膠體懸浮液發生凝聚。不過，比較完整的實驗觀察是由 Schulze 與 Hardy 在本世紀初所完成的。他們注意到凝聚現象與加入懸浮系統之化學藥劑劑量有一定的關係，即 Schulze-Hardy 通則。這個通則完全是由實驗數據中歸納出來的，並沒有理論的依據。至於學理上的解釋，則是在本世紀中期由 Derjaguin, Landau, Verwey 與 Overbeek 四位物理化學家所提出，通稱為 DLVO 模型（Overbeek, 1952；Hunter, 1989）。前兩位為前蘇聯的科學家，後兩位則是荷蘭人，Overbeek 目前已退休，是碩果僅存的一位了。如前所述，決定一膠體懸浮系統穩定與否的關鍵在於膠體粒子間的作用力。大體來說，雖然 DLVO 仍然存在若干有待深入討論的疑點，但是它提供了一個簡潔的結論，對於一般從事實驗者而言，是相當便於使用的工具。最重要的是，它所衍生出的研究課題與方向，無論在理論與實驗方面，都極為豐富，可謂貢獻良多。事實上，在 DLVO 理論提出後近半個世紀的今天，相關的研究不僅始終不曾中斷，並且還有愈來愈多的趨勢。

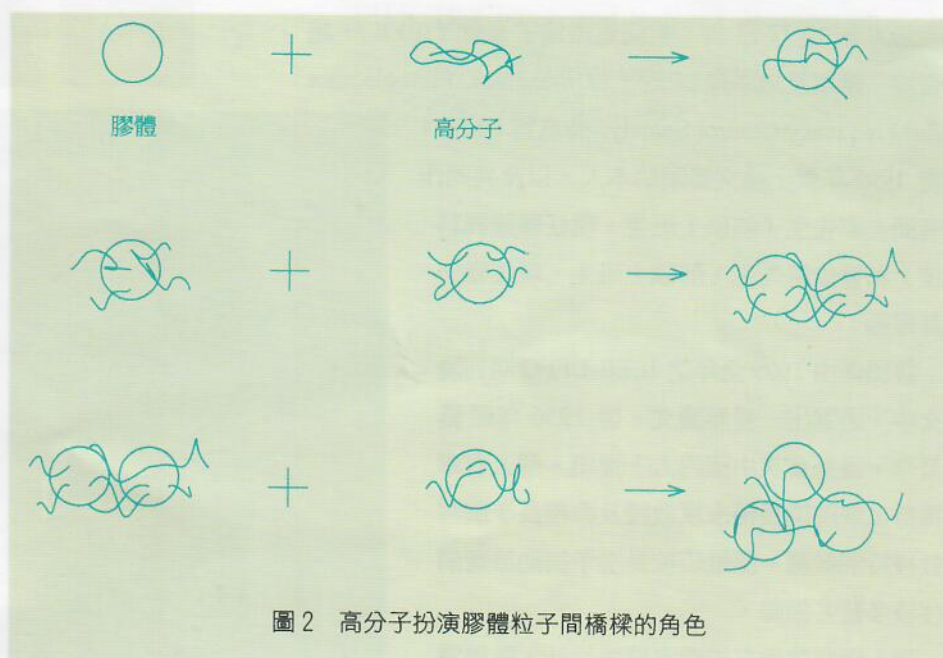
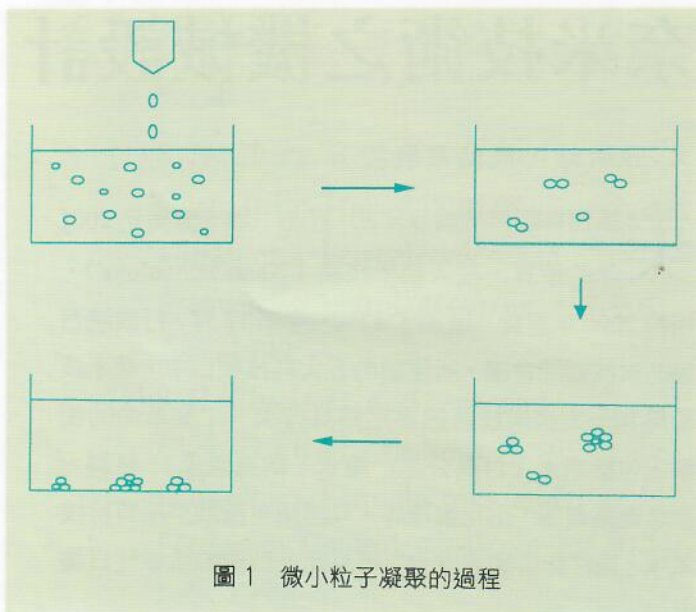
DLVO 成功的地方在於它在理論推導中僅考慮了靜電排斥力與凡德瓦爾引力兩種互相競爭的作用力，所探討的對象也相當簡化，但是卻能夠解釋 Schulze-Hardy 通則。不過，愈來愈多的實驗觀察與深入的探究，顯示 DLVO 所考慮的問題已不足以解釋許多現象，特別是當量測儀器愈精良時，所發現的問題就愈多。當然，許多與 DLVO 預測不符的實驗結果是由於與該理論的基本假設不符，而非理論本身的問題。換言之，實驗者應該針對他的問題，將 DLVO 做適當程度的修正，以符合其實驗條件，而不是質疑 DLVO 的適用性。就這方面而言，我們的研究團隊在過去近十年間也作了一些工作，主要的貢獻在於考慮膠體的幾何形狀、表面性質、以及電解質種類等（Hsu and Kuo, 1995；Kuo and Hsu, 1995；Hsu and Tseng, 1996；Hsu and Liu, 1998a,b,c；Hsu and Liu, 1999）。另外，在高分子參與凝聚的相關問題中也作了一些初步的討論（Hsu and Lin, 1991a,b）。

由於科技的進步，科學家對於膠體行為的觀察能力愈來愈強，所取得的數據也遠較數十年前精確。一般認為，

就現階段而言，DLVO 無論在理論或應用的層面都必須作適度的修正與延伸，否則無法解釋或描述許多問題。例如在某些情況下兩帶相同電荷的表面間可能是引力而非斥力，膠體懸浮液中的其他物質對膠體間之作用力有相當程度的影響，膠體間除了靜電力與凡德瓦爾力外還必須考慮其他的作用力，膠體濃度的影響，電核的體積必須考慮等等。這些都是目前被投入相當多人力的研究課題。另外，如何在實驗技術上再求進步，以避免因儀器或人為的誤差導致矛盾的結論，亦為科學家努力的目標之一。

關於凝聚問題的探討雖然已有相當的歷史，但是有待解決的問題仍多。早期的研究，由於儀器或計算設備的關係，深度與廣度都受到相當程度的限制。

在過去近二十年內，科技的進步極為快速，也大幅提高了膠體科學家的研究能力。相信在數年內即會獲得豐碩的成果，造福人類。有趣的是，許多古典的問題在目前高科技的時代也扮演了重要的角色。例如，廢水處理與半導體製程中之化學機械研磨有密切的關係。在前者中吾人希望改變一懸浮液的環境使其不穩定，而在後者中則希望維持一懸浮液的穩定；兩者的基本理論是一體兩面的。 Ω



參考文獻

1. Hsu, J.P. and Kuo, Y.C., *J. Chem. Phys.*, 103, 465 (1995).
2. Hsu, J.P. and Lin, D.P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 1177 (1991a).
3. Hsu, J.P. and Lin, D.P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 3245 (1991b).
4. Hsu, J.P. and Tseng, M.T., *J. Chem. Phys.*, 104, 242 (1996).
5. Hsu, J.P. and Liu, B.T., *J. Phys. Chem.*, 102, 334 (1998a).
6. Hsu, J.P. and Liu, B.T., *J. Phys. Chem.*, 102, 3892 (1998b).
7. Hsu, J.P. and Liu, B.T., *J. Phys. Chem.*, 102, 8492 (1998c).
8. Hsu, J.P. and Liu, B.T., *J. Chem. Phys.*, 110, 25 (1999).
9. Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1989.
10. Kuo and Hsu, J.P., *J. Chem. Phys.*, 102, 1806 (1995).
11. Overbeek, J.Th.G., *Colloid Science*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1952.
12. Weber, W.J., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, New York, 1972.