

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

磁場對文石成長之影響及其機制(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2214-E-002-036-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：戴怡德

計畫參與人員：張孟淳 鄭百恩

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

磁場對文石成長速率之影響及其機制

Effect of Magnetic Field on the Growth Rate of Aragonite and Its Mechanism

計畫編號：NSC 93-2214-E-002-036

執行期限：93年8月1日至94年7月31日

主持人：戴怡德 教授 台大化工所

計畫參與人員：張孟淳 鄭百恩 台大化工所

一、摘要

本研究之目的在於流體化床中進行文石晶體之成長實驗，首先嘗試採用水苯二相法[1]及鎂離子環境法[2]製備文石晶種，但所得晶體粒徑、機械強度並未能滿足流體化床中操作所需，因此改採天然文石為晶種，以定組成法進行成長實驗。在控制酸鹼度(pH)、離子強度(I)、過飽和度(σ)、鈣/碳酸根離子活性比(R)等成長條件，探討單一變數對晶體成長的影響，結果發現在磁場作用下，pH值愈低時文石成長速率愈快，而在 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 離子活性相等時，文石成長速率有一最小值，初步驗證磁場使碳酸鈣聚集體易以文石型態存在，而達到抑制方解石成長的效果。

關鍵字：文石、水苯二相法、鎂離子環境法、定組成法、成長

二、目的

工業界為防止程序用水於管壁結垢，常將磁場加裝於工廠管路中，此法於國內外已有不少成功的案例，但在某些情況下仍無法產生效果，而學界的研究亦有類似結果。結垢現象之產生主要是由於碳酸鈣的結晶，其中牽涉變數眾多且有交互作用，為一相當複雜的問題。目前已知磁場對方解石 (calcite, 碳酸鈣最穩定的多晶型) 的成長速率有抑制作用，且磁場強度愈高，抑制效果愈明顯，同時在磁場作用下，新核以文石 (aragonite, 碳酸鈣的另

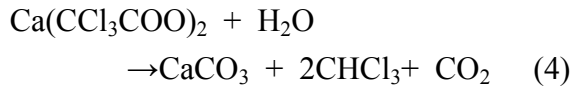
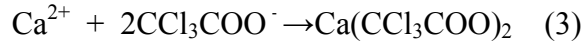
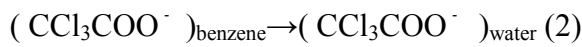
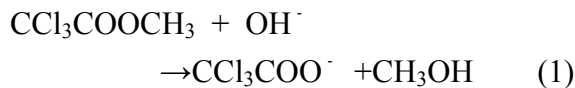
一種多晶型) 形式生成，而非最穩定的方解石[3]。文石為針狀鬆散結構，故無法成長在方解石晶種上。由此我們假設在正常狀態下，碳酸鈣溶質在水中的聚集體 (cluster) 以方解石結構存在，但在磁力作用下，其結構轉為文石，而使方解石晶體之成長速率下降。為證實此假設，本研究嘗試以水苯二相法[1]及鎂離子環境法[2]製備高純度的文石晶種，但成品不能滿足流體化床操作所需，因此改採天然文石為晶種置入流體化床中，改變各種酸鹼度(pH)及鈣/碳酸根離子活性比(R)，量測在帝斯卡磁能鈍水器 (Descal-A-Matic) 作用下的晶體成長速率，與文獻[3]中方解石之成長比較，以利研究磁場作用之可能機制。

三、研究方法

在文石晶種製備方面，採用水苯二相法[1]及鎂離子環境法[2]二種方法進行，所得顆粒再進行XRD分析。

水苯二相法是由 CaCl_2 、 MgCl_2 、氨水及飽和 NH_4Cl 溶液混合於去離子水中成為水相，以 $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$ 溶於苯中製成苯相，定溫72靜置四天，則 CaCO_3 合成反應會在水苯界面發生，反應機構如下：在苯相中， $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$ 於鹼性的環境下解離為 CCl_3COO^- ，然後擴散至水相，與水相中的 Ca^{2+} 進行反應產生 $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ ，最後 $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ 於水相中進行水合反應而形成碳酸鈣晶體，反

應方程式為：



所得粉體以熱去離子水及 99.9%乙醇清洗後乾燥；本研究亦嘗試降低反應溫度至 60、延長反應時間至七天，並增加溶液體積，希望能減緩質傳速率而得到粒徑較大的碳酸鈣單晶。

鎂離子環境法是以 MgCO_3 (反應物) 分散於 MgCl_2 溶液(提供 Mg^{2+} 環境)形成的懸浮液，在溫度 90 下，以 0.4mL/min 速率滴入 1M CaCl_2 溶液，行取代反應生成 CaCO_3 ，反應方程式為：



所得碳酸鈣粉體經熱去離子水清洗乾燥後，以 2000~6000psi 壓力壓片成直徑約 1cm、厚度約 2mm 的餅狀，置入高溫爐中以 350 溫度燒結，以求緻密化增加機械強度，然後磨成顆粒狀為晶種。

在成長實驗方面，裝置如圖 1.所示，將指定條件的過飽和溶液置入儲槽(8)中，經由幫浦(7)輸送於定組成系統中循環，體積流量定於 2L/min，開啟控制閥(4)使溶液流經 Descal-A-Matic 受磁；30 分鐘後添加天然文石晶種 25g 於流體化床(1)中進行碳酸鈣晶體成長實驗，過程中可啟動定組成裝置，包括電極(9, 14, 15)及自動滴定儀器(16~20)，以維持水中過飽和度(σ)、酸鹼度(pH)、鈣/碳酸根離子活性比(R)的恆定，並由電腦隨時記錄 0.1M CaCl_2 及 Na_2CO_3 補充量，成長速率(G)即可由 Eq.(6)推算。

$$G = \frac{LM}{3w} ([\text{Ca}_*^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]) \frac{dV_a}{dt} \quad (6)$$

L:特性長度(粒徑) M:晶體分子量

w:晶種重量

V_a :自動滴定儀補充液體積

$[\text{Ca}^{2+}]$:初溶液濃度 $[\text{Ca}_*^{2+}]$:補充液濃度

四、結果與討論

以水苯二相法製備的碳酸鈣單晶，由 XRD 分析(如圖 2.)及 SEM 照片(如圖 3.)中針狀晶貌可知其為高純度之文石，並無方解石存在，降溫、延長反應時間的作法，雖出現少量方解石，但可有效增大晶體粒徑，由平均小於 50 μm 提升至 100 μm 以上，然而欲在流體化床中進行成長實驗，所需晶種大小最好大於 300 μm ，才不致於隨溶液溢流氾濫，因此水苯二相法製備的文石晶種並不適合用於流體化床中的成長實驗。

以鎂離子環境法製備的碳酸鈣 SEM 照片如圖 4.，在未燒結前為粒徑約 10 μm 的針狀純文石，以各種壓力壓片燒結後 XRD 分析多晶型仍保持文石，如圖 5.所示；燒結後的文石餅在機械強度上雖強烈振動不致發生碎裂，但置於水中攪拌後，仍會分散形成懸浮液，故鎂離子環境法製備的文石晶種也不適合用於流體化床中的成長實驗。

由於大顆粒、高純度的文石晶種不易以實驗室方法製備，因此採用天然文石，研磨後以 ASTM 標準篩網篩選平均粒徑 774 μm 的顆粒為晶種，進行後續的成長實驗。然而在不加磁場的情況下，指定反應條件為 pH=9, I=0.018M, $\sigma=1$, R=5.54，實驗後並無發現晶體成長現象，因此加入磁場作用於過飽和溶液，量測文石晶種在不同酸鹼度(pH)及離子活性比(R)下之成長速率。典型的滴定曲線如圖 6.所示，該圖為固定 σ 、I 及 R 值而改變 pH 值所得，由曲線斜率即可由 Eq.(6)求得成長速率，與

方解石成長之滴定曲線[3]比較，顯得較不平順，其原因可能為方解石晶種表面平整均勻，而文石晶種經成長過後，表面附著許多針狀文石顆粒所致，如圖 7.所示。文石成長實驗條件及結果如表 1.所示，改變 pH 值的部份，可知成長速率在 pH=8.3 時最大，可達 1.36×10^{-10} m/s，隨 pH 增加而下降，但在 pH=9.0 之後變化不明顯，如圖 8.；而改變 R 值的部份，發現 R=1、即 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 離子活性相等時，成長速率最低，僅有 0.255×10^{-10} m/s，偏離 1 則成長速率逐漸增大，如圖 9.。

在無磁場的情況下，文石晶種無法成長，但在磁場作用下，則各種條件下均可觀察到文石成長現象，唯速率不同，顯示磁場的加入應有利碳酸鈣聚集體以文石型態存在，符合本研究之假設。在低 pH 值或 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 離子活性有一差距時，文石晶種成長快速；謝榮忠[3]以方解石晶種進行實驗，亦發現此類條件下，磁場對方解石成長抑制效果較好，以本研究之結果說明，即為磁場使碳酸鈣聚集體以文石型態存在之比例較高，而加速文石晶體成長，並抑制方解石晶體成長。但在 pH 值較高或 R 接近 1 時，可能磁場使得碳酸鈣聚集體由方解石轉為文石之比例不高，造成文石晶種成長緩慢，尤其在 R=1 時成長速率甚低，而謝榮忠[3]的實驗中，此時磁場對方解石成長幾乎無抑制效果，R=1 可能為方解石型態聚集體存在之有利條件，故磁場所能造成之轉相效果便相當有限，但此推論則待成核實驗進一步驗證。

五、結論

以水萃二相法及鎂離子環境法合成之碳酸鈣晶體，雖純度較高，卻無法克服粒徑太小、機械強度不足的缺點，不適於流體化床中的晶體成長。但在磁場作用下，

以天然文石為晶種的成長實驗，發現在 pH 較低時成長速率高，而 R=1 時成長速率有最小值，仍可初步驗證磁場作用使碳酸鈣聚集體易以文石型態存在，而有利於文石成長的假設，並明確說明謝榮忠[3]所觀察到的現象，對磁場抑制方解石成長、促進文石成長的效果，提出更直接的證據。

參考文獻

- [1] Wakita, H. and S. Kinoshita, "Growth of tiny calcite single crystals in an aqueous solution", *Journal of Crystal Growth*, **71**, pp.807-809 (1985)
- [2] Hu, Z. and Y. Deng, "Synthesis of needle-like aragonite from calcium chloride and sparingly soluble magnesium carbonate", *Powder Technol.*, **140**, pp.10-16 (2004)
- [3] 謝榮忠, 「帝斯卡磁能鈍水器對碳酸鈣結晶之影響」, 碩士學位論文, 台大化工所 (2003)

圖表

表 1. 溶液經磁場作用，在不同過飽和條件下，文石晶體的成長速率。其他反應條件： $\sigma=1$ ， $I=0.018$ 。

R=5.54		pH=9	
pH	G (10^{-10} m/s)	R	G (10^{-10} m/s)
8.3	1.36	0.2	0.598
8.5	1.21	0.4	0.391
9.0	0.918	1.0	0.255
9.5	0.946	2.5	0.576
10.0	0.89	5.54	0.918

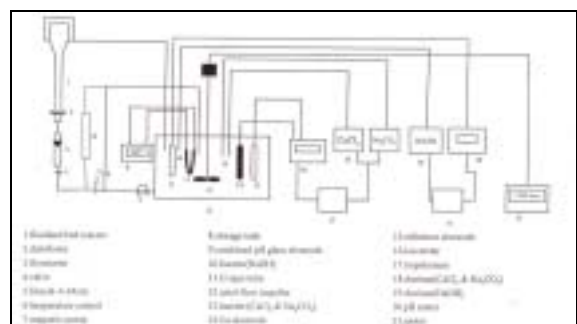


圖 1. 定組成法裝置圖

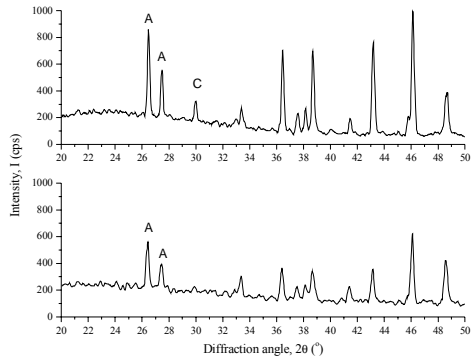
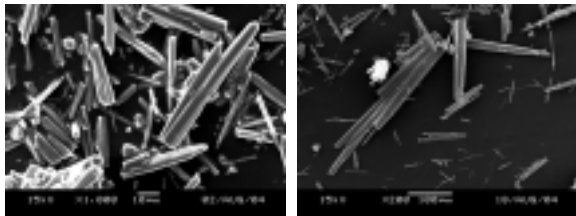
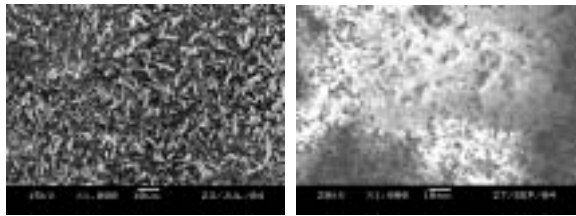


圖 2. 以水萃二相法製備的碳酸鈣 XRD 圖
(上)反應條件：60 天、七天
(下)反應條件：72 天、四天



(A) (B)

圖 3. 以水萃二相法製備的碳酸鈣 SEM 圖
(A) 反應條件：72 天、四天
(B) 反應條件：60 天、七天



(A) (B)

圖 4. 鎂離子環境法製備的碳酸鈣 SEM 圖
(A) 燒結前 (B) 3000psi 壓片燒結後

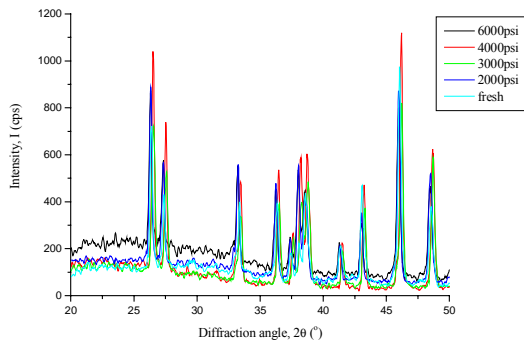


圖 5. 鎂離子環境法製備的碳酸鈣 XRD 圖

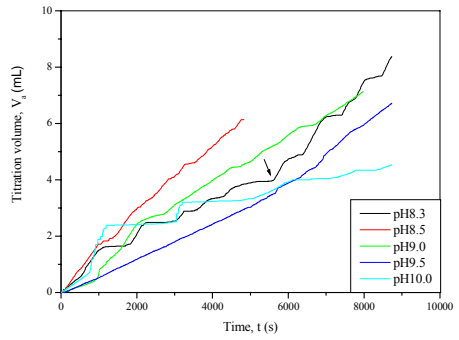
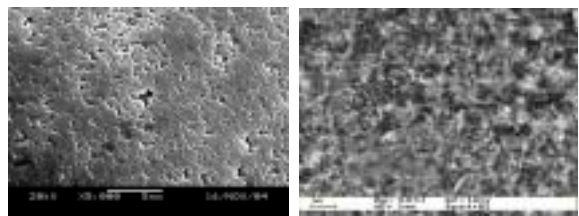


圖 6. 以天然文石為晶種，溶液經磁場作用，在各
種 pH 下的滴定曲線。其他反應條件： $\sigma=1$ ， $I=0.018$ ， $R=5.54$ 。



(A) (B)

圖 7. 碳酸鈣晶種成長後表面結構 SEM 圖
(A)方解石 (B)文石

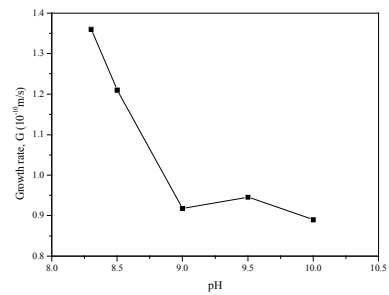


圖 8. 磁場作用下，文石晶體成長速率與溶液 pH
值的關係。

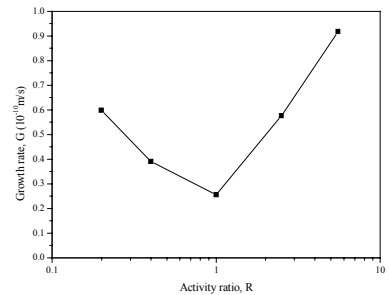


圖 9. 磁場作用下，文石晶體成長速率與溶液離子
活性比的關係。