

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

帝斯卡磁能鈍水器對碳酸鈣結晶之影響

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2622-E-002-008-CC3

執行期間：91年06月01日至92年05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

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 92 年 9 月 8 日

國科會補助提升產業技術及人才培育研究計劃成果精簡報告

學門領域：化學工程

計畫名稱：帝斯卡磁能鈍水器對碳酸鈣結晶之影響

計畫編號：NSC 91-2622-E-002-008-CC3

執行期間：91/06/01~92/05/31

執行單位：國立台灣大學化學工程學系暨研究所

主持人：戴怡德

參與學生：

姓名	年 級 (大學部、碩士班、博士班)	已發表論文或已申請之專利 (含大學部專題研就論文碩博士論文)	工作內容
謝榮忠	碩士班二年級	碩士論文	文獻整理、執行實驗
張孟淳	碩士班一年級	輸送現象研討會，2003，台北	文獻整理、執行實驗

合作企業簡介

合作企業名稱：新湧科技公司

計畫聯絡人：陳主福

資本額：1,000 萬元

產品簡介：工業用水的水質處理及水質處理科技之研發

網址：prowater@mail.eranet.net 電話：(02)25153545

研究摘要：帝斯卡磁能鈍水器對碳酸鈣結晶之影響

工業上以磁場抑制工業用水在管壁上結垢的方法已數十年，頗多成功的例子，但在另些情況則無法見到效果。學術文獻關於磁場抑制碳酸鈣結晶的報告也頗分歧。本研究以商用的磁鐵管----帝斯卡磁能鈍水器(Descal-A-Matic)為對象，利用定組成法，固定影響碳酸鈣晶體成長的可能變數：pH、過飽和度、離子強度、離子活性比、水流速度、溫度等，以探討該鈍水器對 CaCO_3 晶體成長速率之影響，進而判斷可適用之水質狀態。

本研究發現帝斯卡磁能鈍水器對於碳酸鈣溶液，於離子強度為 0.018M，鈣離子與碳酸根離子活性比為 5.54，水流速度為 0.047m/s，溫度為 25°C 及過飽和度為 1.0 的情況下，pH 小於 9.5 者，有約 80% 以上的抑制成長效果，但 pH 高於 10.0 者反而有增高之趨勢。同上述條件而 pH 為 9.0 的溶液，過飽和度小於 1.2 者，有約 70% 以上的抑制效果，但過飽和度高於 1.4 者卻有助長效果。PH 為 9.0，過飽和度為 1.0，水流速度為 0.047m/s，離子活性比為 5.54 的溶液，離子強度在

0.005~0.035M 的範圍內，有約 90% 以上的抑制率。同上述條件而離子強度為 0.018M 的溶液，鈣離子與碳酸根離子的活性比在 0.25~8.5 之間，抑制率最高可達 93%，但在活性比為 1 時無抑制效果。

人才培育成果說明：

1. 參與人員對於定組成裝置之研究設備之功能及操作技術有深入的認識。
2. 參與人員對磁場作用於微溶物系的成長及成核之影響有深入的認識。
3. 參與人員對於帝斯卡鈍水器適用的水質條件有深入的認識。
4. 參與人員對磁能水處理裝置之工作原理有更深入的認識有助於提升水處理技術的研發能力

技術研發成果說明：

1. 找出適合磁能鈍水器的水質條件，包括過飽和度、pH 值、離子強度、陰陽離子的活性比、操作流速等的有效操作範圍等，對於提升磁能水處理裝置的效能有關鍵性的突破。
2. 獲得碳酸鈣過飽和溶液系統中磁場在與各影響變數間之交互作用的數據，有助於釐清學界在這方面之爭執
3. 證實可將定組成裝置運用於水處理系統以快速獲取水質數據。

技術特點說明：

1. 將磁場與定組成裝置相結合以探討磁場對碳酸鈣結晶的方法，此為嶄新的嘗試。
2. 此裝置可研判磁場與其他變數之交互作用，變數包括過飽和度、溫度、pH 值、離子活性比、流體速度。
3. 本實驗可於數小時內取得數據比實際工業用裝置快上百倍，故可快速研判磁場處理機對不同水質之效應。

可利用之產業及可開發之產品：

石油化學工業、石油煉製工業、化學製造業及火力發電廠等設有鍋爐或冷卻水循環系統的產業。

推廣及運用的價值：

本項技術將可使磁能鈍水器有效的發揮功效而易被產業接受，由於其處理的成本低且無化學藥劑排放的污染問題，不但可節省工業用水的處理成本，也可減輕廢水處理廠的負荷，對產業競爭力的提升會有明顯的幫助。

帝斯卡磁能鈍水器對碳酸鈣結晶之影響

一、前言

工業上以磁場抑制工業用水在管壁上結垢的方法已數十年，頗多成功的例子，但在另些情況則無法見到效果。學術文獻關於磁場抑制碳酸鈣結晶的報告也頗分歧。本研究以商用的磁鐵管-----帝斯卡磁能鈍水器(Descal-A-Matic)為對象，利用定組成法，固定影響碳酸鈣晶體成長的可能變數：pH、過飽和度(δ)、離子強度(I)、離子活性比(R)、水流速度(v)、溫度、晶種粒徑(L)等，以探討該鈍水器對 CaCO_3 晶體成長速率之影響，進而判斷可適用之水質狀態。

二、實驗裝置與方法

本實驗採定組成法，以一組恆鈣離子自動滴定裝置，維持溶液固定的 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 濃度；另以一恆 pH 自動滴定裝置，維持溶液中固定的 H^+ 濃度。

1. 裝置

本實驗之裝置如 Fig.1 所示，主要可分為下列兩部份：第一部份為定組成部份，主要設備包括(1)鈣離子自動滴定裝置；(2)pH 自動滴定裝置；(3)恆溫控制系統；(4)數據擷取系統。第二部份為反應器部份，主要設備包括(1)6 L 儲槽及攪拌器；(2)流體化床及管路；(3)帝斯卡磁能鈍水器。

2. 步驟

(1)碳酸鈣晶體成長速率之測量

將實驗的操作條件 pH, I, R, δ 等輸入程式計算配置溶液所需要的 0.10M 的 Na_2CO_3 、 CaCl_2 及 NaCl 用量。將此藥品加入儲槽中，配成 6 L 溶液，並以 HCl 調整酸度至適當的 pH 值。將晶種置入流體化床中，啟動泵浦，設定流量，啟動自動滴定裝置進行成長實驗，當補充的鈣離子達 3mL 時，改使流體流經帝斯卡磁場繼續成長實驗約 2 小時後停止。由電腦記錄的滴定曲線可推算成長速率。

(2)碳酸鈣成核的實驗

如上述的方法配置溶液，啟動泵浦及自動滴定裝置使溶液成核，溶液迅即以真空過濾器過濾，固體於 70°C 下乾燥 12 小時後以 XRD 測量晶型。

(3)成長速率的推算：

以 Fig 2 為例，圖中的曲線可分 (A-B)、(C-D)兩段，段為無磁場作用部份；段為帝斯卡鈍水器作用部份。段於時間間隔 1500~2500s 處呈直線表示程序已穩定，取其斜率即為無磁場的滴定速率，代入式(1)可求出成長速率。同理，段於 7900~11000s 處已成直線可如前法求出磁場作用下的成長速率。

$$G = \frac{LM}{3w} \left([\text{Ca}_*^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}] \right) \frac{dV_a}{dt} \quad (1)$$

式中，L：晶種粒徑；w：晶種質量；M：晶體分子量 dV_a/dt ：滴定曲線的斜率

$[\text{Ca}^{2+}]$ ：原先溶液濃度； $[\text{Ca}_*^{2+}]$ ：加入補充液濃度

三、結果與討論

帝斯卡磁能鈍水器對碳酸鈣溶液的成長速率與成核的影響是以抑制率判

斷，其定義為：

$$\text{抑制率(\%)} = \frac{\text{無磁場作用的成長速率} - \text{磁場作用後的成長速率}}{\text{無磁場作用的成長速率}} \times 100\%$$

1. 鈍水器對成長速率的影響

(1) 過飽和度的效應

由 Fig.3 所示，碳酸鈣過飽和溶液(pH = 9.0, I = 0.018M, L = 774 μ m, R = 5.54, v = 0.047 m/s, T= 25)在帝斯卡鈍水器的磁場作用下， σ 小於 1.2 者成長速率有明顯的抑制現象。其中 $\sigma = 1.0$ 及 $\sigma = 0.8$ 的抑制率更高達 90% 以上，顯示過飽和度愈低，磁場造成的抑制效果更明顯。相反的， σ 高於 1.4 者抑制率呈現負值，顯示過飽和度較高的溶液，在磁場作用下反而提高成長速率。由此結果推論，為防止晶體成長，帝斯卡鈍水器的功效於 pH=9.0, I=0.018M, R=5.54, L=774 μ m, T=25 等條件下， σ 須在 1.2 以下才能發揮，並須避免使用於 σ 高於 1.4 的情況。

(2) pH 的效應

由 Fig 4 所示，在 pH = 8.5~9.5，帝斯卡鈍水器，對碳酸鈣晶體的成長有顯著的抑制現象，達 80% 以上的抑制率。但是在 pH=10.0 時，磁場對成長速率幾乎不影響。而在 pH=10.5 時，磁場甚至造成成長速率的提高。

(3) 離子強度的效應

由 Fig.5 所示，離子強度在 0.005~0.035M 範圍，鈍水器的磁場對碳酸鈣的成長均有抑制現象，抑制率約為 80~90%，變化不大。

(4) 活性比的效應

由 Fig.6 所示，在帝斯卡磁能鈍水器的磁場作用下，於 R=1.0 處的成長速率受磁場的抑制最少，而在 R =5.54~8.5 及 R =0.4~0.25 處，成長速率有 85% 以上的抑制率。

(5) 流體速度的效應

如 Fig.7 所示，帝斯卡鈍水器於表面速度 0.0236~0.0708m/s(體積流率 1.0~3.0 L/min)的範圍內，抑制率均約 80% 以上，顯示流體速度對磁場的抑制效果影響不大。

(6) 作用時間的效應

如 Fig.8 實驗數據顯示，溶液受磁場作用後，抑制現象會持續一段時間。作用時間愈久，抑制時間也愈長。以作用 1 小時為例，抑制時間約 70 分鐘，但若作用 1 天，抑制時間可長達 46.5 小時。

2. 鈍水器對成核的影響

(1) 對引發時間的影響

如 Table 1 所示，在帝斯卡鈍水器的磁場作用下，過飽和度相同的溶液的成核引發時間延後。延後的時間隨過飽和度增大而減少。於 $\sigma = 3.0$ 的情況下，引發時間延後約 3 hr。但是於 $\sigma = 5.0$ 的情況下，引發時間無延後的現象。推測原因為高度過飽和的情況下，溶液甚不安定，極易成核，使磁場的效能不及發揮。

(2) 對晶核的影響

如 Table 2 所示，Run 20-5 與 Run 20-2 的組成非常相似，也就是說，在帝斯卡鈍水器作用下， $\sigma = 5.0$ 的過飽和溶液，成核後的晶型並無改變。為進一步探討磁場以較長時間作用下的影響，實施 Run 20-6 之實驗，將 $\sigma = 5.0$ 的過飽和溶液以相同的步驟於帝斯卡鈍水器作用下進行成核實驗，但延長整個成核過程至 450 min 才取出過濾。由 Table 2 所示 Run 20-6 含文石達 84%。由此可推論 Run 20-5 的晶體因為整個成核過程才 10min，帝斯卡鈍水器的磁場來不及影響晶型，所以晶型並未改變。而在帝斯卡鈍水器長時間運轉下，磁場的效應會發揮，使高過飽和度達 5.0 的碳酸鈣溶液之成核會轉變成文石的晶型。

如 Table 2 所示 Run 20-3，過飽和度 $\sigma = 3.0$ (pH = 9.0, I = 0.018M, R = 5.54, T = 25)，無磁場作用下與 Run 20-2, $\sigma = 5.0$ 者相同，主要為球形方解石。Run 20-4 的晶型組成則含有 69% 的文石，球形方解石僅剩 10.5%，一如 $\sigma = 5.0$ 之溶液在磁場作用下成核的晶體之多晶型。

Table 1 Induction period of nucleation as a function of relative supersaturation (pH=9.0, I =0.018M, R = 5.54, T =25 °C, v =0.047m/s)

Run No.	Relative Supersaturation (δ)	Induced Period of Nucleation (min)	
		Without Magnetic Treatment	Magnetized by Descal-A-Matic
20-2	5.0	7	
20-5			7
20-8	4.0	17	
20-7			150
20-3	3.0	29	
20-4			198

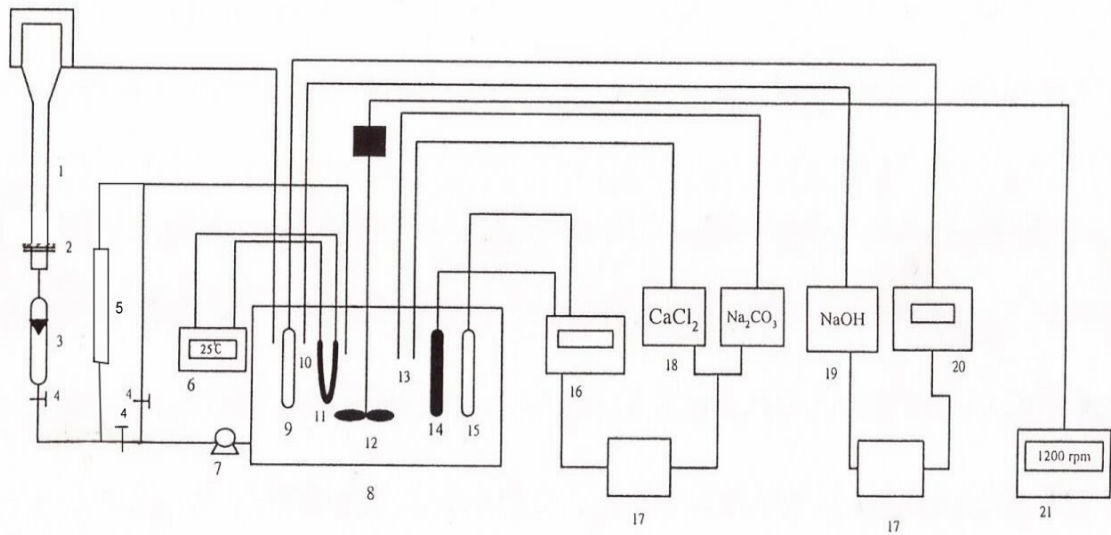
Table 2 Magnetic effect on the yield of CaCO₃ polymorphism as a function of relative supersaturation

Run No.	δ	Magnetization	Wt % of polymorphism			Nucleation Time (min)
			Aragonite	Calcite	Vaterite	
20-2	5.0	No	2.2	3.2	94.6	15
20-5	5.0	Yes	7.2	3.8	89.0	10
20-6	5.0	Yes	83.7	16.3	0	450
20-3	3.0	No	2.3	1.7	96.0	70
20-4	3.0	Yes	69.0	20.5	10.5	384

參考資料

- (1) 台灣地區工業用水現況調查分析成果彙編 (六大製造業), 經濟部, 84年11月。
- (2) C. Y. Tai and F. B. Chen, Polymorphism of CaCO₃ Precipitated in a Constant Composition Environment, AIChE J. 44, 1790 (1998).
- (3) D. A. Edward, Investigation of Magnetic Water Treatment Devices, Ph. D. Thesis, Clemson University (1997).
- (4) J. Glater, J. L. York and K. S. Campell, Scale Formation and Prevention. In: Principles of Desalination, 2nd ed., Part B, K. S. Spiegler and A. D. K. Laird, eds., Academic.
- (5) J. L. Katz, S. Tahasaki and K. I. Parsiegla, Calcite Growth and the Inhibiting Effect of Iron(III), J. Crystal Growth, 143, 261 (1994).

(6) J. S. Baker and S. J. Judd, Magnetic Amelioration of Scale Formation, *Wat. Res.* 30, 247 (1996).



1 : fluidized bed reactor , 3 : flowmeter. , 5 : Descal-A-Matic , 6 : temperature control
 7 : magnetic pump , 8 : storage tank , 9 : combined pH glass electrode , 12 : axial-flow impeller
 13 : burette(CaCl_2 & Na_2CO_3), 14 : .Ca-electrode , 16 : ion meter , 17 : impulsomat
 18 : dosimat(CaCl_2 & Na_2CO_3) , 19 : dosimat(NaOH) , 20 : pH meter , 21 : motor

Fig.1 The magnetic treatment of constant composition crystallization system

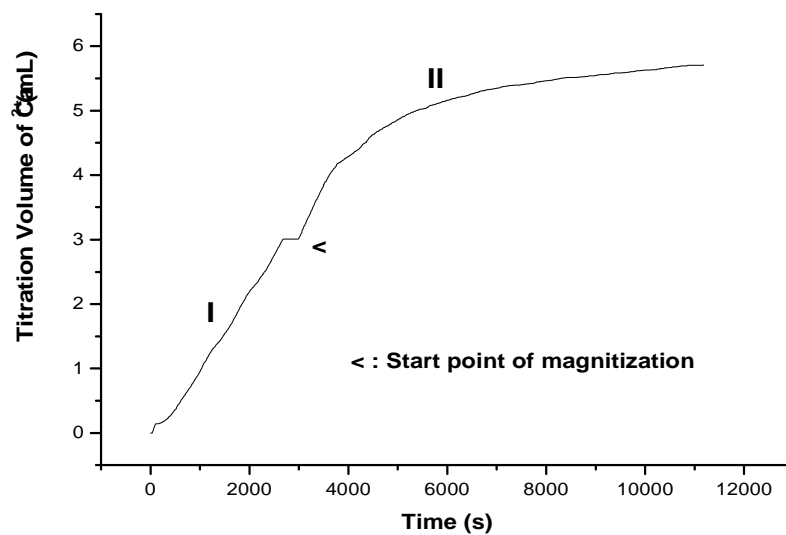


Fig 2 Titration curve of calcium ion

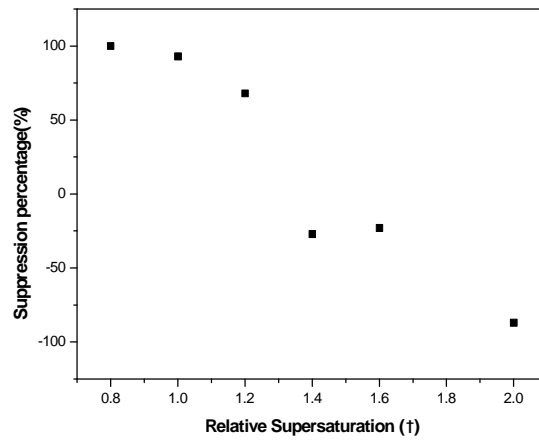


Fig 3 Magnetic effect on the suppression of growth rate of CaCO_3 crystal as a function of relative supersaturation. (For $\text{pH}=9.0$, $I = 0.018\text{M}$, $L = 774\mu\text{m}$, $R = 5.54$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $T= 25$)

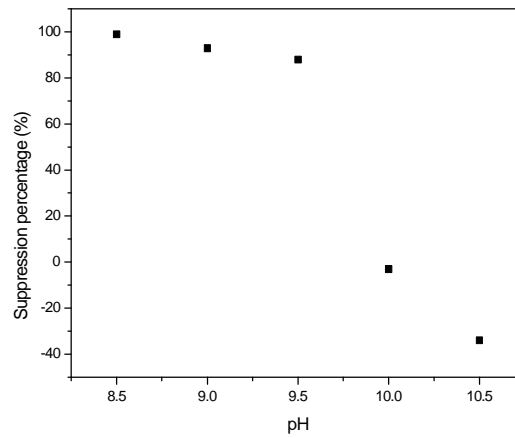


Fig 4 Magnetic effect on the suppression of growth rate of CaCO_3 crystal as a function of pH (For $\sigma = 1.0$, $I = 0.018\text{M}$, $L = 774\mu\text{m}$, $R = 5.54$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $T= 25$)

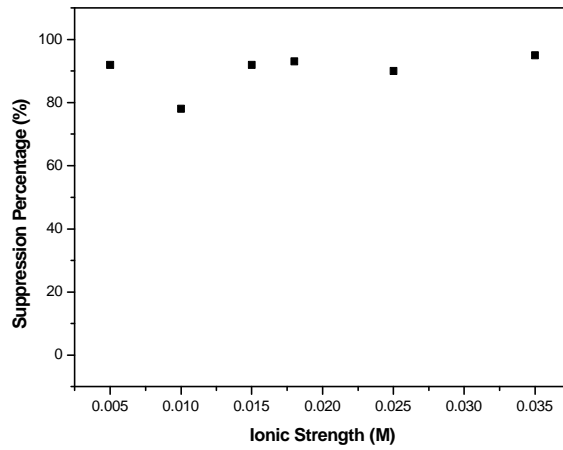


Fig 5 Magnetic effect on the suppression growth rate of CaCO_3 crystal as a function of ionic strength. (For $\text{pH}=9.0$, $\phi = 1.0$, $I = 0.018\text{M}$, $L = 774\mu\text{m}$, $R = 5.54$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $T = 25$)

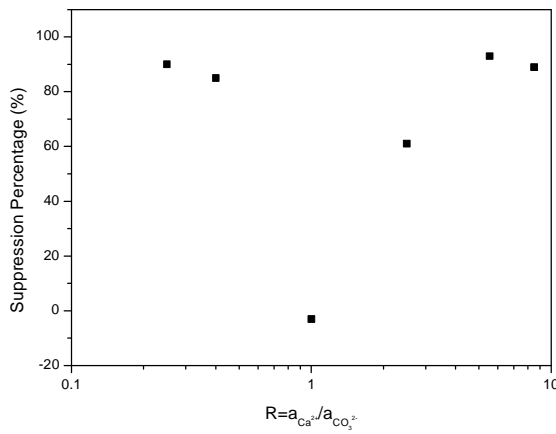


Fig 6 Magnetic effect on the suppression of growth rate of CaCO_3 crystal as a function of activity ratio (For $\text{pH} = 9.0$, $\phi = 1.0$, $I = 0.018\text{M}$, $L = 774\mu\text{m}$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $T= 25$)

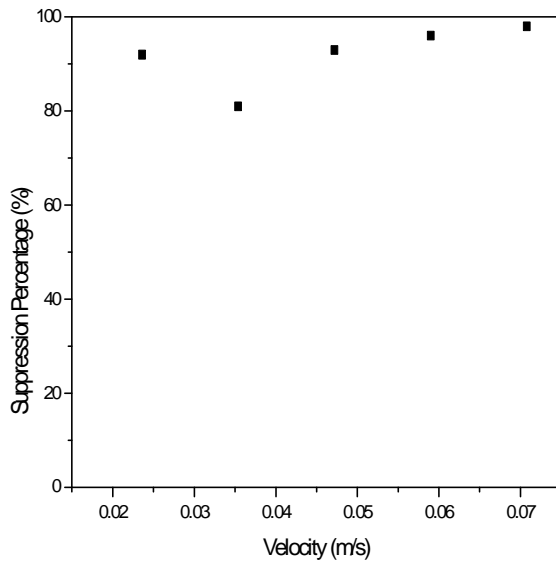


Fig 7 Magnetic effect on the suppression of growth rate of CaCO_3 crystal as a function of superficial velocity (For $\phi = 1.0$, $\text{pH}=9.0$, $I = 0.018\text{M}$, $R = 5.54$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $L = 774\mu\text{m}$, $T = 25$)

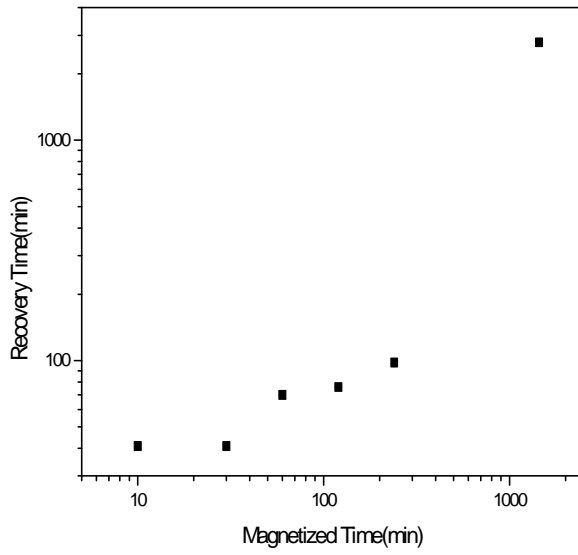


Fig 8 Recovery time of growth

rate of

CaCO_3 crystal as a function of magnetized time prior growth (For $\phi = 1.0$, $\text{pH}=9.0$, $I = 0.018\text{M}$, $R = 5.54$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $L = 774\mu\text{m}$, $T = 25$)