

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以帝斯卡磁能鈍水器探討碳酸鈣在工業程序用水中之結晶
行為

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2622-E-002-032-CC3

執行期間：92年12月01日至93年11月30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 林彥志

報告類型：精簡報告

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 94 年 2 月 22 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：以帝斯卡磁能鈍水器探討碳酸鈣在工業程序用水中之結晶行為

計畫編號：NSC 92-2622-E-002-032-CC3

執行期間：92/12/01~93/11/30

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 (含大學部專題研究論文碩博士論文)	工作內容
張孟淳	博士班一年級	2003 化工年會，台北	文獻整理、執行實驗、撰寫報告
林彥志	碩士班二年級		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

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

研究摘要：以帝斯卡磁能鈍水器探討碳酸鈣在工業程序用水中之結晶行為

本研究使用新湧科技公司所提供的工業程序水(特色為組成複雜、過飽和度高、 Mg^{2+} 離子濃度高，且 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 離子濃度相差極大)，在流化床中進行碳酸鈣晶體成長實驗，並在管路中加入該公司所引進之商用 Descal-A-Matic DC-3(帝斯卡磁能鈍水器)，採定組成法探討磁場對程序水中 $CaCO_3$ 成長或成核的影響。第一階段採用程序水實驗，對於經由磁場循環過數年之久的 1014 及 0202 程序水，調整其組成及 pH 值，觀察磁化時間趨近於無限大的情況下，程序水中碳酸鈣的成長及成核現象；然後對於未受磁過的 0507 程序水，進行受磁前後的 $CaCO_3$ 成長實驗及磁場效果持續性實驗；並在程序水中添加 $CaCl_2$ 及 Na_2CO_3 溶液，提高過飽和度(σ)，以及觀察加入 Descal-A-Matic 前後成核現象之差異。

第二階段採用較純淨的去離子水系統做實驗，改變離子強度(導電度)，固定受磁時間，觀察 Descal-A-Matic 對各離子強度溶液中 $CaCO_3$ 成長的影響；於系統中添加 Mg^{2+} 離子，觀察 $CaCO_3$ 成長行為，與加入 Descal-A-Matic 的系統做比較，嘗試提出 Descal-A-Matic 能抑制 $CaCO_3$ 成長的可能機制。

關鍵字：工業程序水、定組成法、碳酸鈣、流化床、磁場

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 Descal-A-Matic 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. 測試 Descal-A-Matic 對於工業程序水中管路積垢(即 CaCO_3 成長)的抑制效果，及其效能之持續性，找出適合磁能鈍水器的水質條件。
2. 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。
3. 提出 Descal-A-Matic 抑制 CaCO_3 成長的可能原因。

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. 定組成裝置可於數小時內取得實驗數據，實際工業用裝置則需數月之久，又可於實驗進行中固定各種操作變數，故可快速且準確地研判磁能鈍水器對不同水質之效應。

可利用之產業及可開發之產品：

本研究可用於任何一種需設有鍋爐、熱交換器或冷卻水循環系統的產業，如石油化學工業、石油煉製工業、化學製造業及火力發電廠等。

推廣及運用的價值：

以磁能鈍水器處理工業程序水管路積垢問題，由於成本較低，且無化學藥劑排放的污染，不但可節約工廠水處理經費，也可減輕廢水處理廠的負荷，若本項技術使磁能鈍水器有效發揮功效且被產業普遍接受，對產業競爭力的提升會有明顯的幫助。

以帝斯卡磁能鈍水器探討碳酸鈣在工業程序用水中之結晶行為

一、前言

商用磁能鈍水器大多安裝於工廠管路內，以永久磁鐵為提供磁力來源，然後使程序用水通過其內部空隙，而達到防垢效果。一般鈍水器製造者常宣稱其產品具有防止管路結垢、甚至可移除已形成之水垢的效果，但對於其適用條件及作用原理，則缺乏較全面的數據及理論。

上一年度本實驗室已採用純淨的去離子水系統進行實驗，確定了 Descal-A-Matic 磁能鈍水器較為適用的水質條件。本年度則以 Descal-A-Matic 直接對工業程序水作用，觀察作用前後程序水中碳酸鈣的成長現象，及其功效之持續性；或作用於已成核的程序水，觀察其去除晶核之能力；再採用去離子水系統進一步實驗，嘗試提出 Descal-A-Matic 能抑制 CaCO_3 成長的可能機制。

二、實驗裝置與方法

實驗裝置如圖 1.所示，將工業程序水置入儲槽(8)中，經由幫浦(7)輸送於定組成系統中循環，藉著控制閥(4)可使程序水流經 Descal-A-Matic 受磁；然後依研究方法不同，選擇進行成長或成核實驗。

1. 成長實驗

程序水於裝置內循環後，添加晶種於流化床(1)中進行碳酸鈣晶體成長實驗，並啟動電極(9, 14, 15)及自動滴定儀器(16~20)，以維持水中過飽和度 σ 、pH 值的恆定，成長速率(G)可由 Eq.(1) 推算。

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

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

為量化 Descal-A-Matic 抑制結垢效果，定義磁場對 CaCO_3 成長抑制率(SP)如下：

$$\text{SP}(\%) = \frac{\text{無磁場作用的成長速率} - \text{磁場作用後的成長速率}}{\text{無磁場作用的成長速率}} \times 100\% \quad (2)$$

2. 成核實驗

不添加晶種，直接以 2mL/4min 速率加入 0.1M CaCl_2 及 Na_2CO_3 溶液，提高過飽和度(σ)，進行成核實驗，其間以 pH 電極(9)及控制器(17,19,20)固定 pH 值，直到少量成核後停止。

三、結果與討論

1014 程序水系統之稀釋成長實驗

1014 程序水因其銅離子含量較高，易抑制 CaCO_3 成長現象[1]，故以去離子水稀釋，削弱 Cu^{2+} 及其他雜質離子對 CaCO_3 成長的影響，並在稀釋時以定組成法維持程序水中過飽和度及 pH 不變，然後對稀釋後的程序水，控制流量為 2L/min (即流過 Descal-A-Matic 之表面速度為 4.72cm/s)，在流化床中進行 CaCO_3 成長實驗。

稀釋 6 倍的程序水成長速率為 1.33×10^{-10} m/s，經 Descal-A-Matic 作用 1160 秒後成長完全停止；稀釋 3 倍及 2 倍的程序水，成長速率則分別為 1.12×10^{-10} m/s 及 1.04×10^{-10} m/s，Descal-A-Matic 需分別作用 315 及 435 秒後，碳酸鈣成長完全停止，如圖 2.所示。1014 程序水在稀釋倍率較低時，Descal-A-Matic 可在啟用後較短的時間內，發揮出磁能防垢效果(歸納於表 1.)，此現象與謝榮忠(2003)[2]的實驗結果相同，可能可以 Higashitani et al.(1995)[3]的理論解釋，磁場使離子強度及表面電位提高， CaCO_3 較不易成長；且因 1014 程序水已在工廠

管路中經磁場循環多年，但稀釋時補充回來的 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 離子卻未經磁場作用，故較高倍稀釋後，未受磁的離子比例較高，測得的 CaCO_3 成長速率也較快。

0202 程序水系統之調整 pH 成長實驗

0202 程序水已在工廠冷卻水塔中經 Descal-A-Matic 循環多年，在取出一週內，調整數種 pH，控制流量為 2L/min，在流化床中加入天然方解石晶種，進行 CaCO_3 成長實驗。首先調整 0202 程序水 pH 為 9.00，在流化床中循環 5 小時仍未見 CaCO_3 成長。若調整程序水 pH 為 9.10，循環 3 小時即成核，且其間並未補充 CaCl_2 及 Na_2CO_3 溶液，故推測 CaCO_3 在 pH=9.00~9.10 內應可成長。經調整 pH 為 9.05 後，成長速率約為 0.738×10^{-10} m/s，若提高 pH 至 9.07 時，成長速率則增加到 1.342×10^{-10} m/s，如圖 3.所示；將此結果與去離子水系統比較後，調整 pH 為 9.07 的程序水($\sigma=7.75$)，受 Descal-A-Matic 作用下，其 CaCO_3 成長速率，約與謝榮忠(2003)[3] 無 Descal-A-Matic 作用下的 pH=9.07, $\sigma=1$ 的去離子水系統相同。

0507 程序水系統之成長實驗

0507 程序水為未經磁場作用過的水(pH=8.435, $\sigma=25.55$)，控制流量為 2L/min，在流化床中加入天然方解石晶種，進行 CaCO_3 成長實驗，記錄加入 Descal-A-Matic 磁場前的成長速率，及受磁後多久可完全抑制 CaCO_3 成長；去除磁場後將水靜置，每天進行一次成長實驗，直到恢復成長；若已恢復成長，則記錄成長速率及所需天數。改變流量為 3L/min 重覆本實驗，測定流量對磁場效果的影響。

在系統流量為 2L/min 時，未加 Descal-A-Matic 前， CaCO_3 成長速率約為 1.09×10^{-11} m/s，加入後約 12500s 可完全抑制 CaCO_3 成長；去除 Descal-A-Matic，約靜置 14 天後(即第 15 天)磁能效果消除， CaCO_3 恢復成長；如圖 4.所示。改變流量為 3L/min (即流過 Descal-A-Matic 之表面速度為 7.08cm/s)，加入 Descal-A-Matic 前， CaCO_3 成長速率約為 6.01×10^{-12} m/s，加入後約 6500s 可完全抑制 CaCO_3 成長；去除 Descal-A-Matic，約靜置 16 天後(即第 17 天) CaCO_3 恢復成長，如圖 5.所示；故系統中的流體表面速度愈快，Descal-A-Matic 的磁能防垢效果也可在愈短時間內發揮，但對效果持續時間則影響不大。結果綜合於表 2。

0507 程序水系統之成核實驗

0507 程序水在流化床中循環，以 2mL/4min 速率緩慢滴加 0.1M CaCl_2 及 Na_2CO_3 溶液，並維持 pH 恆為 8.435，直到少量成核；成核後待達到新的平衡點 (pH 會下降至一定值)，再加入 Descal-A-Matic 磁場管路循環，直到晶核消失；去除磁場，再度以 2mL/4min 速率滴加 0.1M CaCl_2 及 Na_2CO_3 溶液，並維持 pH 值恆定，直到少量成核；由此觀察磁場使程序水中之介穩區變寬的現象。

實驗結果如圖 6.顯示，加入第 246mL 的 CaCl_2 及 Na_2CO_3 溶液後，肉眼可見微量混濁，即已達成核點，pH 開始下降。當 pH 下降至穩定值 7.8 後，加入 Descal-A-Matic 磁場繼續循環，可觀察到 pH 值及其回升，如圖 7.所示，在此期間，白色混濁逐漸溶解；晶核完全溶解後，需再補充 112mL (即第 358mL) 的 CaCl_2 及 Na_2CO_3 溶液，才會再達到受磁後的新成核點，如圖 8.。經換算後 0507 程序水在加入 Descal-A-Matic 後，成核點的過飽和度約由 64.94 提升至 81.07。

小結以上四種實驗結果，對於組成較複雜、過飽和度高但 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 離子濃度相差較大的工業程序水，Descal-A-Matic 磁能鈍水器可在作用四小時內，抑制碳酸鈣晶體成長，且程序水成核所需 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 離子濃度提高，此即有抑制成核的效果，並可除去已形成之晶核。

去離子水系統之固定受磁時間成長實驗

在程序水中，磁場對 CaCO_3 成長之抑制效果可延續二週以上，高於謝榮忠(2003)[3]去年

之實驗結果-約二天，造成此現象之原因，可能為程序水中離子強度較高(0.093M 以上)，固體顆粒表面電雙層厚度較厚，界面電位也較高，水中粒子較難聚集形成較大的粒子[3]，因此以固定一段受磁時間(20 分鐘)觀察。使用去離子水配製溶液取代程序水，在流化床中加入天然方解石晶種，進行 CaCO_3 成長實驗，固定條件為 $\text{pH}=9$, $\sigma=1$, $R(\text{鈣}/\text{碳酸根離子活性比})=5.54$, 流量 $2\text{L}/\text{min}$ ，以 NaCl 改變離子強度 $I=0.015\sim 0.040\text{M}$ ，待成長速率穩定後，加入 Descal-A-Matic 循環，20 分鐘後去除，觀察去除磁場後碳酸鈣成長速率的後續變化。

成長曲線如圖 9. 所示。發現高離子強度的溶液($>0.035\text{M}$)，即使在去磁後， CaCO_3 成長速率仍會降低，直到完全不成長；離子強度稍低的溶液($0.02\sim 0.03\text{M}$)，去除磁場後則 CaCO_3 成長速率維持去磁當時之值；離子強度更低的溶液(0.015M)，去除磁場後不到 500 秒，成長速率即恢復至與未受磁前相同。

去離子水系統之添加鎂離子成長實驗

各種程序水過飽和度雖高，但 CaCO_3 成長速率卻只有 10^{-11}m/s 數量級，小於謝榮忠(2003)[2] 去年之實驗結果- 10^{-10}m/s 數量級，造成此現象之原因，可能為程序水中之大量 Mg^{2+} 離子(鎂硬度高)，因此擬測試 Mg^{2+} 離子與磁場之交互作用。使用去離子水配製溶液取代程序水，在流化床中加入天然方解石晶種，進行 CaCO_3 成長實驗，條件與上一實驗相同，但不添加 NaCl ，而加入 $2.5335\text{g}\sim 8.5145\text{g}$ MgCl_2 提供 Mg^{2+} (鎂硬度 $444\sim 1494$ ppm as CaCO_3)，觀察加入 Descal-A-Matic 前後，碳酸鈣成長速率的變化。

實驗所得成長速率整理於表 3.，可得 Mg^{2+} 離子愈多(鎂硬度愈高)，則磁場對 CaCO_3 成長抑制率愈高，如圖 10.~12.所示。

去離子水系統之文石晶種成長實驗與碳酸鈣合成實驗

為進一步找出磁場發揮抑制結垢效果的原因，以霏石(晶型為文石)為晶種，指定反應條件為 $\text{pH}=9$, $I=0.018\text{M}$ (以 NaCl 調整), $\sigma=1$, $R=5.54$ ，進行 CaCO_3 之成長實驗。根據 Hu et al.[4] 的方法進行 CaCO_3 合成實驗，以 2.52g MgCO_3 (反應物)與 0.16M MgCl_2 (提供 Mg^{2+})形成的懸浮液 50mL ，在溫度 90°C 下進行成核實驗，以 $0.4\text{mL}/\text{min}$ 速率滴入 1M CaCl_2 溶液，直到 Ca^{2+} 過量 20% (約需滴 36mL)，過濾此懸浮液所得粉體，經乙醇清洗乾燥後，以 XRD 分析其多晶型；另取一對照組，以 3.18g Na_2CO_3 (與 2.52g MgCO_3 等莫耳數)加水製成 50mL 溶液，以同樣條件及方法滴入 1M CaCl_2 溶液，所得粉體以 XRD 分析其多晶型。

成長實驗中發現，若以霏石為晶種，在不加入 Descal-A-Matic 磁場的情況下， CaCO_3 晶體幾乎不成長；但若加入磁場，由成長曲線、SEM 照片可看出，針狀的 CaCO_3 以文石形式成長於晶種表面，如圖 13.~14.所示。由於不同晶型 CaCO_3 之彼此不易附著，顯示磁場的加入，可能可促進文石晶型 CaCO_3 之成長，抑制方解石晶型 CaCO_3 之成長。

成核實驗中發現，由 $\text{MgCO}_3+\text{MgCl}_2$ 懸浮液與 CaCl_2 製成的 CaCO_3 粉體，經 XRD 分析知其晶型為純相之文石，對照組的 CaCO_3 則含有部份方解石晶型，如圖 15.所示；顯示 Mg^{2+} 的存在，可能也會使 CaCO_3 的晶核，驅向以文石形式出現，此結果與 Tai et al.[5]的研究一致。

綜合以上兩種實驗所得結果， Mg^{2+} 離子的效果與 Descal-A-Matic 的效果有加成作用，也都使 CaCO_3 易以文石方式出現，它們對溶液中 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 離子造成的影響可能也很類似，因此推測 Descal-A-Matic 抑制結垢的原因，應來自磁場使 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 離子所形成的 CaCO_3 團聚物，屬於不易附著於其他物體的文石晶型所致。

參考文獻

- [1] Parsiegl, K. I., and J. L. Katz, "Calcite growth inhibition by copper(II). II. Effect of solution composition", *Journal of Crystal Growth*, **213**, 368 (2000)
- [2] 謝榮忠, "帝斯卡磁能鈍水器對碳酸鈣結晶之影響", 國科會補助提升產業技術及人才培育研究計劃成果報告, 台大化工所 (2003)。
- [3] Higashitani Ko, Hajime Iseri, Keisuke Okuhara, Akiko Kage, and Ashintaro Hatade, "Magnetic Effects on Zeta Potential and Diffusivity of Nonmagnetic Colloidal Particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, **172**, 383 (1995)
- [4] Hu, Zeshan; Deng, Yulin, "Synthesis of needle-like aragonite from calcium chloride and sparingly soluble magnesium carbonate", *Powder Technology*, **140**,10 (2004)
- [5] Tai, C. Y., and F. B. Chen, Polymorphism of CaCO₃ Precipitated in a Constant Composition Environment, *AIChE J.*, **44**, 1790 (1998).

附表

表 1. 不同稀釋倍率下的 CaCO₃ 成長速率

稀釋倍率	受磁前成長速率 (m/s)	成長被完全抑制所需時間 (s)
6 倍 (1L→6L)	1.33*10 ⁻¹⁰	1160
3 倍 (2L→6L)	1.12*10 ⁻¹⁰	315
2 倍 (3L→6L)	1.04*10 ⁻¹⁰	435

表 2. 不同程序水流速下, Descal-A-Matic 磁場效能比較

程序水流速 (L/min)	成長被完全抑制所需時間(s)	磁場效能持續時間 (天)
2	12500	14
3	6500	16

表 3. 不同鎂硬度下, Descal-A-Matic 作用前後, CaCO₃ 成長速率及抑制率之比較

鎂硬度 (ppm as CaCO ₃)	G*10 ¹⁰ (m/s) (前)	G*10 ¹⁰ (m/s) (後)	抑制率 (%)
444	0.837	0.501	40.14
682	0.496	0.272	45.16
844	0.365	0.159	56.44
1006	0.335	0.121	63.88
1168	0.312	0.098	68.60
1494	0.356	0.0629	82.33

附圖

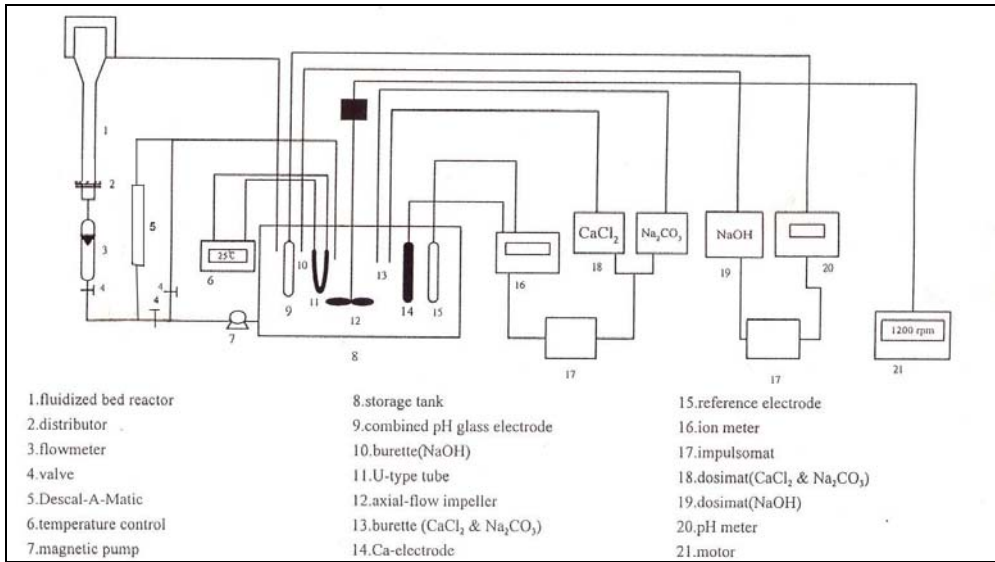


圖 1. 定組成法裝置圖

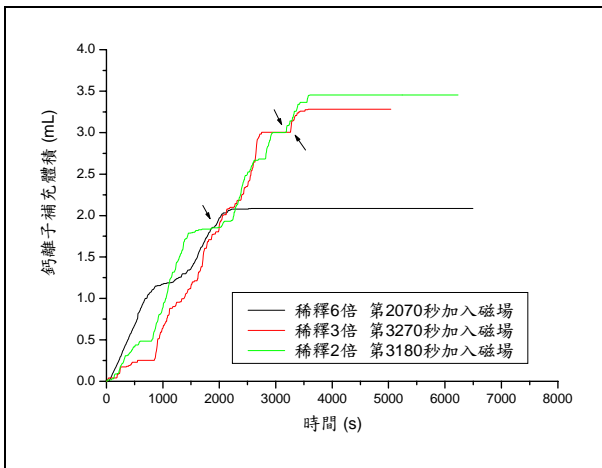


圖 2. 1014 程序水稀釋後之 CaCO₃ 成長曲線
箭頭為加入磁場

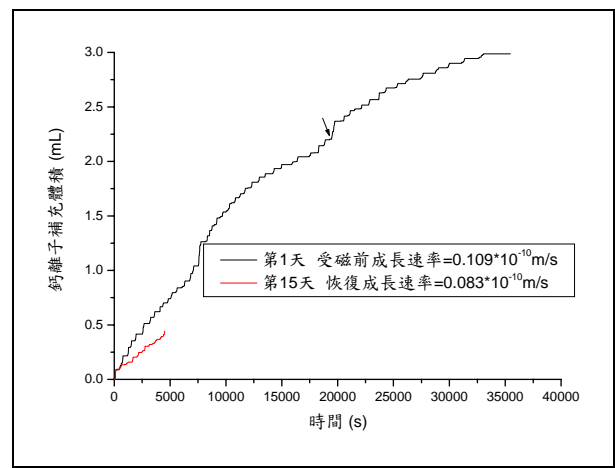


圖 4. 0507 程序水(流速 2L/min)第 1 天及第 15 天之 CaCO₃ 成長曲線
箭頭為加入磁場

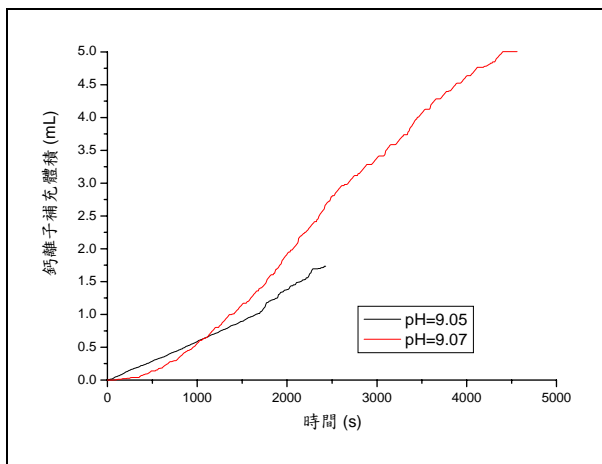


圖 3. 0202 程序水調整 pH 後之 CaCO₃ 成長曲線

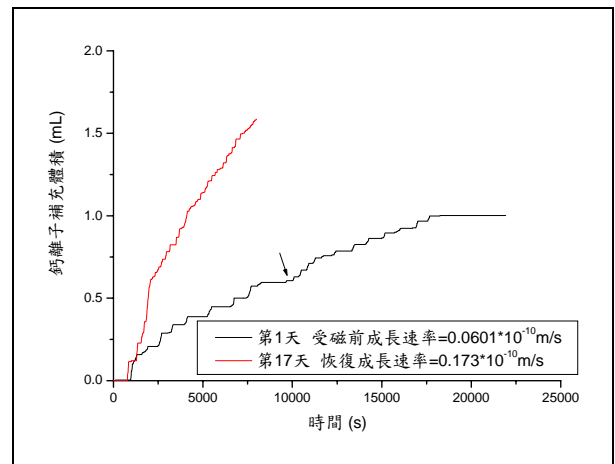


圖 5. 0507 程序水(流速 3L/min)第 1 天及第 17 天之 CaCO₃ 成長曲線
箭頭為加入磁場

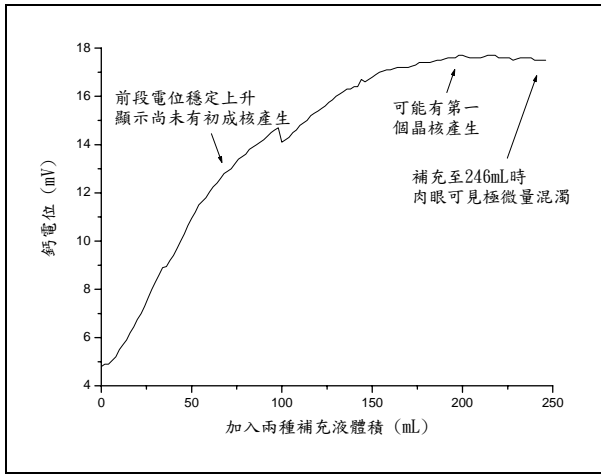


圖 6. 0507 程序水成核測試 (加入 Descal-A-Matic 磁場前)

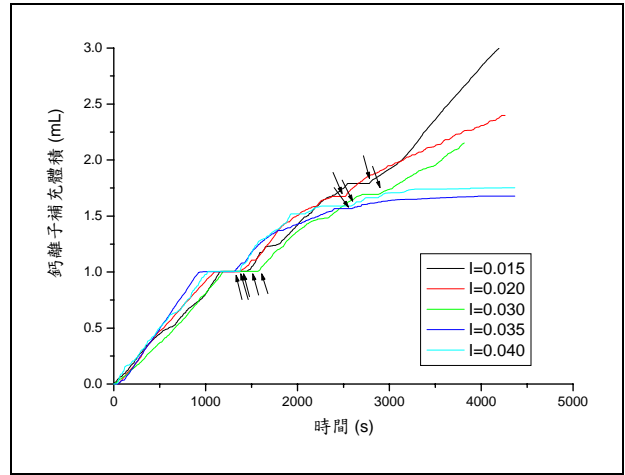


圖 9. 固定受磁 20 分鐘，不同離子強度溶液的 CaCO₃ 成長曲線
箭頭向上為加入磁場，向下為去除磁場

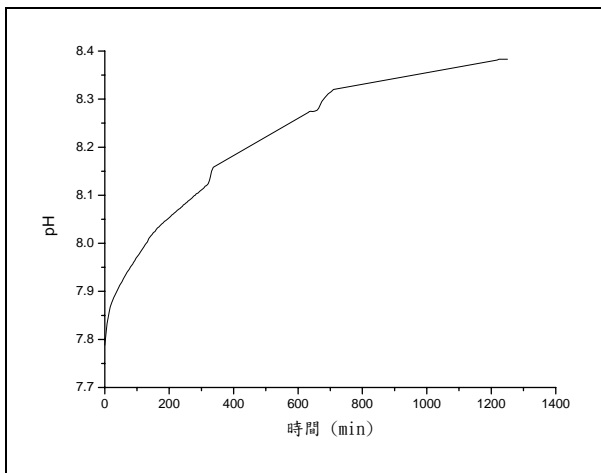


圖 7. 0507 程序水成核後，加入磁場期間 pH 上升現象

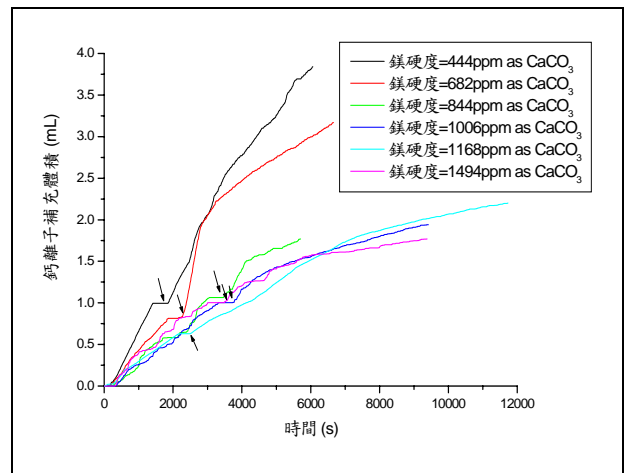


圖 10. 反應條件 pH=9, $\sigma=1$, $R=5.54$ ，在不同鎂硬度下之 CaCO₃ 成長曲線
箭頭為加入磁場

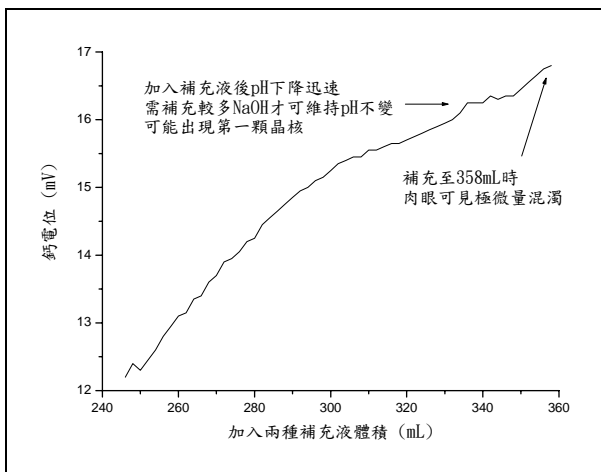


圖 8. 0507 程序水加入 Descal-A-Matic 磁場後再次達成核點

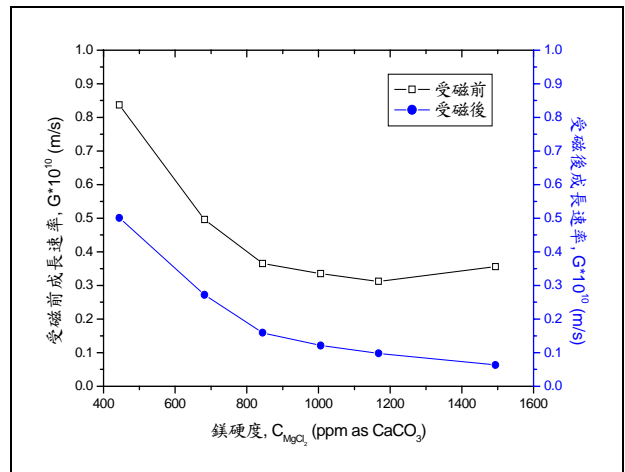


圖 11. 不同鎂硬度下，Descal-A-Matic 作用前後，CaCO₃ 成長速率

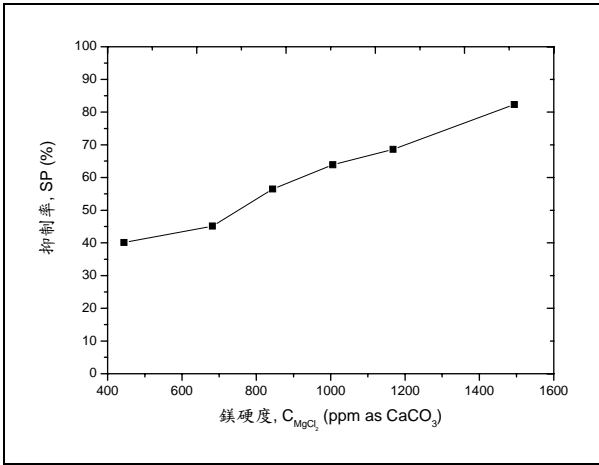


圖 12. 不同鎂硬度下，Descal-A-Matic 對 $CaCO_3$ 成長的抑制率

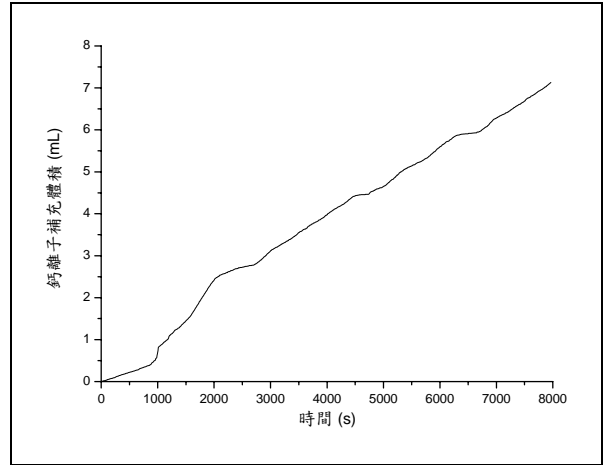


圖 13. 以霰石為晶種，在 $pH=9$, $I=0.018$, $\sigma=1$, $R=5.54$ 條件下，加入磁場之 $CaCO_3$ 成長曲線(速率為 $0.924 \times 10^{-10} m/s$)

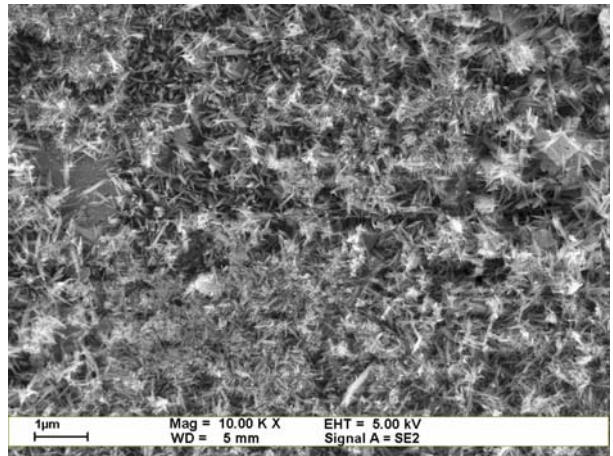
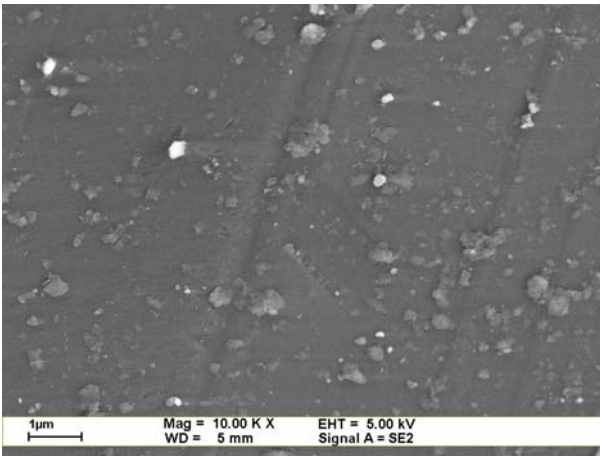


圖 14. 乾淨的霰石晶種表面(左)，與 $CaCO_3$ 成長過後的霰石晶種表面(右)之 FEG-SEM 照片

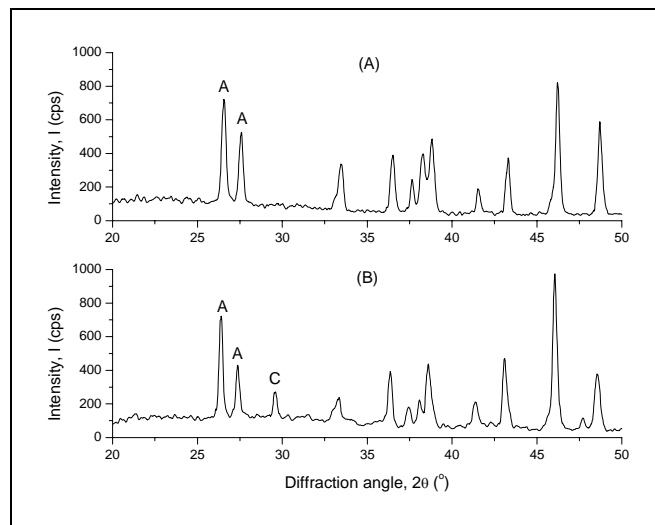


圖 15. 在 $90^\circ C$ 合成 $CaCO_3$ 之 XRD 分析圖
(A)有 Mg^{2+} 離子環境 (B)無 Mg^{2+} 離子環境