

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

磁場對碳酸鈣結晶行為的影響

Effect of Magnetic Field on Crystallization of Calcium Carbonate

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-033

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：戴怡德 國立台灣大學化工系

計畫參與人員：吳志高 國立台灣大學化工系

一、中文摘要

本研究嘗試以加裝外夾式永久磁鐵的方式，輔以定組成法來控制各種會影響成長的操作變數，藉以觀察碳酸鈣在流體化床中成長時的磁場效應。實驗是以天然方解石為晶種，加入 25°C 的過飽和溶液中，並藉由自動滴定儀補充反應物以使溶液維持在定組成，分別在有、無磁場作用下，探討成長速率隨不同操作條件的變化，並比較兩者的差異，最後藉由 XRD 的結果討論磁場對碳酸鈣晶型的影響。實驗結果發現：磁場會抑制晶體的成長速率，且磁場強度愈大，晶體的成長速率就愈小。磁場抑制成長速率的效果會隨著過飽和度及 pH 值的增加而減小；但起初並不會隨著離子強度而有規則的變化，直到離子強度增至一定值後，磁場的抑制效果幾乎維持一定值。對於以方解石為晶種的碳酸鈣而言，在磁場影響下，仍以方解石晶型成長。

關鍵詞：磁場、結晶、碳酸鈣

Abstract

This study is to investigate the effect of magnetic field on the crystal growth rate of calcium carbonate in a fluidized bed crystallizer by the constant composition method. In this experiment, using the natural calcite as seeds suspending in a supersaturated aqueous solution at 25°C, the composition of the solution is maintained constant by an autotitrator. Crystal growth rates under different operating conditions, both in the presence and in the absence of the magnetic field, are measured. Finally, magnetic effect on structure of CaCO₃

crystals is investigated using a X-ray diffractometer. The crystal growth rate is suppressed by magnetic field and decreased with increasing field intensity. The magnitude of magnetic effect is varied with the values of several operating variables, such as relative supersaturation, pH value and ionic strength. In the presence of magnetic field, the structure of seeds, i.e. calcite, remains unchanged in the growth process.

Keywords: Magnetic Field, Crystallization, Calcium Carbonate

二、緣由與目的

許多金屬工業及化學材料業之用水大多用於冷卻上，不過在冷卻水的循環使用上，常因部分水分蒸發而使得冷卻水中的離子濃度增高，再加上酸鹼值或溫度的變化，導致微溶物質的沉積，如鈣鎂之碳酸鹽、硫酸鹽或磷酸鹽等，造成管壁結垢的問題。由於這些垢沉積在熱傳表面上，所以降低了熱傳效率。

目前消除結垢問題常用的方法是在冷卻水中加入化學藥劑，再配合補水及排放措施，使冷卻循環水中離子濃度維持在某濃度以下，而達到防垢的效果。但化學藥劑花費昂貴，且造成污染問題。所以有人開始研究發展一種高效率之防垢技術。此防垢技術有別於上述之化學方法而採用物理方法，能避免化學藥劑造成的污染問題，包括超音波、電磁波及磁場等不同的物理操作方式，其中以磁場效果較佳。

根據以往文獻，磁場對於碳酸鈣的成核及成長皆有人做過研究，但由於實驗裝置的不同和操作變數並未完全控制，造成

結論並不一致。而本研究嘗試以加裝外夾式永久磁鐵的方式，輔以定組成法來控制其操作變數，探討磁場於不同操作條件下對碳酸鈣在流化床中之成長和其晶型的影響。

三、實驗流程

實驗裝置如圖 1 所示，而小磁場的強度為 1266 高斯；大磁場的強度為 3388 高斯。在儲槽中，加入所設定操作條件下的各種試劑共 6 公升，包括 CaCl_2 、 Na_2CO_3 及 NaCl ，利用恆溫器維持系統所需的溫度，並插入 pH 電極監控系統的 pH 值後，開啟 pump，此時並將鈣電極和參考電極插入儲槽中；待流態穩定後，暫停 pump，並加入 25 公克的碳酸鈣晶種於流化床內，再啟動 pump，並啟動鈣離子控制器，開始進行成長實驗：當 CaCO_3 長在流化床內的晶種上時，儲槽內的 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 等量消耗鈣電極偵測到鈣離子減少，而啟動的恆鈣離子控制器會補充 CaCl_2 與 Na_2CO_3 兩種試劑進去，所以溶液維持定組成，此外雖然有 Na^+ 、 Cl^- 累積，但因其不參與反應，且影響離子強度在 5% 以內，本實驗不考慮其影響。而本實驗過程中，pH 會微幅下降，也由恆氫離子控制器來控制。待實驗結束後，即可由電腦所記錄之補充液體積對時間的關係圖，推算出此次實驗的晶體成長速率。

四、結果與討論

磁場對碳酸鈣成長速率影響的文獻已經有很多，但是都沒有統一的結果。其可能的原因是操作變數並未完全控制所致。而本實驗裝置可將各種變數控制以進行有系統的研究。我們分別在有無磁場作用下，探討成長速率隨不同操作條件（如磁場強度、過飽和度、pH 值及離子強度等）的變化，並比較兩者的差異，最後藉由 XRD 的結果討論磁場對碳酸鈣晶型的影響。

磁場強度和過飽和度效應

首先利用恆溫水槽將系統的溫度控制在 25°C 、溶液的 pH 值維持在 8.5、離子強度 (I) 調整為 0.018M、活性比 (R) 控制在 5.54、表面流速 (v) 為 0.047m/s、碳

酸鈣晶種的粒徑 (L) 為 $774\ \mu\text{m}$ ，改變溶液的過飽和度 (σ) 分別為 0.5、0.8、1.0、1.1、1.2、1.3、1.5 及改變磁場條件分別為無磁場作用、小磁場作用、大磁場作用，所得結果如圖 2 所示。藉此想觀察磁場強度對成長速率 (G) 的影響及在不同過飽和度下之磁場效應。

我們由圖 2 可以觀察到在磁場的作用下，碳酸鈣晶體的成長速率確實受到了抑制，且在相同的溶液過飽和度下，磁場強度越大，晶體的成長速率越小。而在相同的磁場強度作用下，過飽和度越大的溶液，其驅動力越大，使得磁場抑制成長速率的現象越不明顯；相反的，在低過飽和度時，由於驅動力變小，所以磁場的抑制效果就愈明顯。所以過飽和度越大的溶液，磁場對其成長速率的抑制效果就愈小。

另外，值得注意的是當實驗系統在小磁場的作用下，溶液的過飽和度在 1.3 和 1.5 時，磁場對於成長速率幾乎沒有任何抑制的效應，因此小磁場的抑制力與高過飽和度的驅動力相比較時，小磁場的抑制力是可以忽略的。由此可知我們對於操作區的選取必須要謹慎，否則容易造成結論的混淆不清。

pH 值效應

我們利用恆溫水槽將系統的溫度控制在 25°C 、溶液的過飽和度維持在 1.0、離子強度調整為 0.018M、活性比控制在 5.54、表面流速為 0.047m/s、碳酸鈣晶種的粒徑為 $774\ \mu\text{m}$ ，改變溶液的 pH 值分別為 8.5、9.0、9.5、10.0、10.5 及改變磁場條件為無磁場作用和大磁場作用，藉以觀察在不同 pH 值下之磁場效應。

實驗結果如圖 3 所示，我們可以發現碳酸鈣晶體的成長在大磁場的作用下，其成長速率會隨著 pH 值的增加而增加，此種趨勢在無磁流化床中也曾發現過，所以在磁場的作用下並不會使得這種趨勢發生改變。且磁場抑制成長速率的效果雖會隨著 pH 值的增加而略減小，但變化並不明顯。

離子強度效應

我們利用恆溫水槽將系統的溫度控制在 25°C 、溶液的過飽和度維持在 1.0、pH

值調整為 8.5、活性比控制在 5.54、表面流速為 0.047m/s、碳酸鈣晶種的粒徑為 774 μm 、改變溶液的離子強度分別為 0.0053、0.0095、0.0126、0.0157、0.0180、0.0200、0.0230、0.0270M 及改變磁場條件為無磁場作用和大磁場作用，結果如圖 4 所示，藉以觀察在不同離子強度下之磁場效應。

由圖中可很清楚的發現，在無磁場作用下之成長速率隨離子強度變化的趨勢與在大磁場作用下的趨勢有些許的不同。無磁流化床中的成長速率在離子強度由 0.0053M 增至 0.015M 左右，會隨著離子強度的增強而加快，而繼續調高離子強度至 0.0270M，則成長速率幾乎不再受離子強度所影響；但在受磁流化床中，當離子強度由 0.0053M 調高至 0.0160M 時，我們發現碳酸鈣晶體的成長速率逐漸隨著離子強度的增強而加快，而在離子強度為 0.0160M ~ 0.0200M 的範圍中，成長速率隨離子強度加快的變化更是明顯，直到離子強度調至 0.0200M 以上，成長速率隨離子強度加快的變化才趨於緩和，甚至不再受離子強度所影響。此外，我們將無磁流化床中的成長速率與受磁流化床中的成長速率相比，在離子強度為 0.0053M ~ 0.0200M 的範圍中，我們發現磁場對成長速率的抑制效果並不會隨著離子強度而有規則的變化；但當離子強度調至 0.0200M ~ 0.0270M 時，成長速率在磁場的作用下皆降低了 80 % 左右。

磁場對碳酸鈣晶型的影響

碳酸鈣的晶型分為三種：方解石、文石和球型方解石三種，其中以方解石最安定，也是垢的主要晶型；而文石屬於較鬆散的針狀晶型。

由於無法得知磁場作用是否會對晶種造成影響，所以在本研究中，我們將同批的碳酸鈣晶種分成兩組，一組為在無磁流化床中進行成長實驗所使用的晶種 (seed A)；另一組則是在受磁流化床中所使用的晶種 (seed B)。因為在多次進行成長實驗的晶種較能看出磁場作用對其晶型的影響，所以在整體實驗後期的階段，我們將 seed A 和 seed B 經風乾後測 XRD，分析的結果如圖 5 所示。可發現不管在有無磁場作用下，其繞射圖形只出現方解石的特徵

繞射峰 (即在 $2\theta = 30^\circ$ 時的 peak)，並沒有其他晶相的特徵繞射峰出現，即磁場不會促進碳酸鈣由方解石晶型成長為文石晶型。會造成此結果的原因可能是由於晶種本身為方解石，故不易長上其他的晶型。況且文石晶型為針狀，容易脫落，就算有文石成長上去，也會受到粒子間的碰撞而使文石脫落，

五、計畫成果自評

本研究以加裝外夾式永久磁鐵的方式，輔以定組成法來控制其操作變數，探討磁場對碳酸鈣晶體成長的影響。初步發現磁場確實會抑制碳酸鈣晶體的成長速率，且隨著操作條件的改變，磁場對晶體成長的抑制也有不同的效果；但對於磁場影響晶體成長的機制尚不清楚，若能再改變其他的操作變數，如水流表面速度、晶種粒徑、活性比、磁場的作用時間及作用對象等，進行晶體成長的實驗，並將所得的數據經動力學分析，應可對磁場影響晶體成長的機制有進一步的了解，不僅有利於磁場在管壁防垢上的操作；更遠者，可將磁場應用於製備微小粒子之研究上。

六、參考文獻

- [1] Dalas, E. and P. G. Koutsoukos, "The Effect of Magnetic Field on Calcium Carbonate Scale Formation", *J. Cryst. Growth*, 96, 802 (1989).
- [2] Higashitani, K., A. Kage, and S. Katamura "Effect of Magnetic Field on Formation of CaCO_3 Particles", *J. Coll. Int. Sci.*, 156, 90 (1993).
- [3] Judd, S. J., and J. S. Baker, "Magnetic Amelioration of Scale Formation", *Water research*, 30, 247 (1996).
- [4] Parsons, S. A., B. L. Wang, S. J. Judd, and T. Stephenson, "Magnetic Treatment of Calcium Carbonate Scale—Effect of pH Control", *Wat. Res.*, 31, 2, 339 (1997).
- [5] Tai, C. Y., W. C. Chien, and C. Y. Chen, "Crystal Growth Kinetics of Calcite in a Dense Fluidized-Bed Crystallizer", *AIChE J.*, 45, 8 (1999).

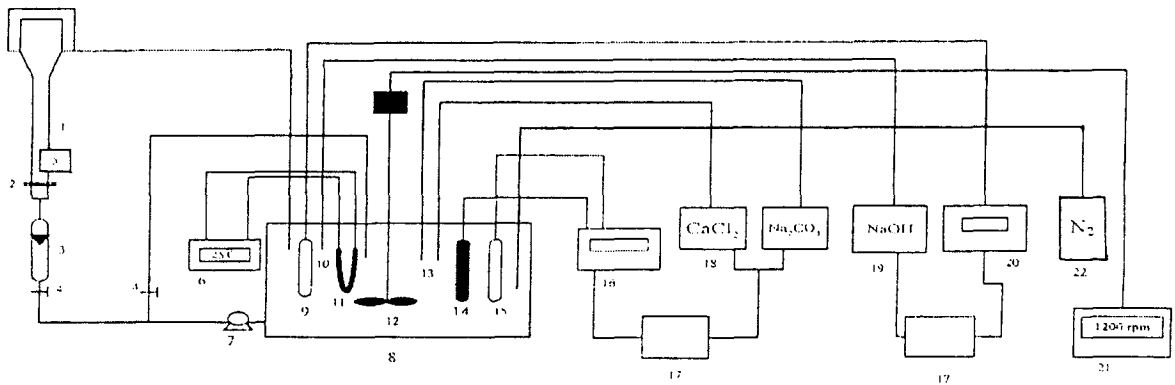


圖 1. 實驗裝置圖 (1.fluidized bed reactor; 2.distributor; 3.flowmeter; 4.valve; 5.permanent magnet; 6.temperature control; 7.magnetic pump; 8.storage tank; 9.combined pH glass electrode ; 10.burette; 11.U-type tube; 12. axial-flow impeller; 13.burette; 14.Ca-electrode; 15.reference electrode; 16.ion meter ; 17.impulsomat; 18.dosimat; 19. dosimat; 20.pH meter; 21.motor; 22.nitrogen)

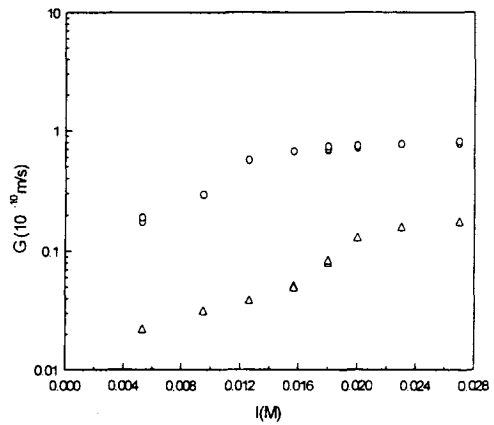
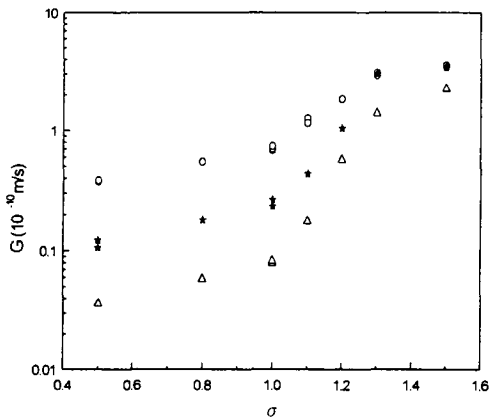


圖 2. 在不同過飽和度下的成長速率 (for pH=8.5, I=0.018M, R=5.54, L=774 μm, v=0.047m/s, T=25°C ; ○ 無磁場作用 ★ 小磁場作用 △ 大磁場作用)

圖 4. 在不同離子強度下的成長速率 (for σ =1.0, pH=8.5, R=5.54, L=774 μm, v=0.047m/s, T=25°C ; ○ 無磁場作用 △ 大磁場作用)

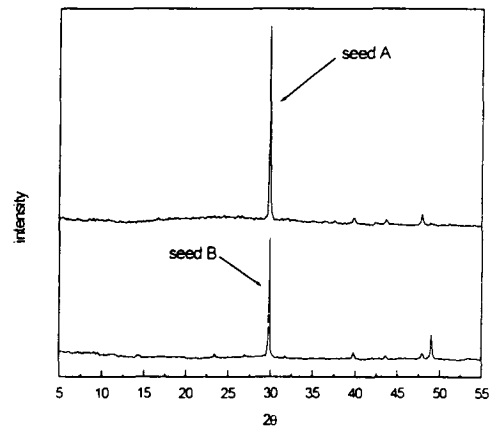
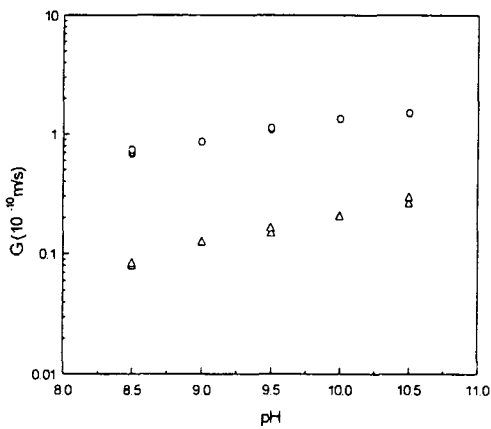


圖 3. 在不同 pH 值下的成長速率 (for σ =1.0, I=0.018M, R=5.54, L=774 μm, v=0.047m/s, T=25°C ; ○ 無磁場作用 △ 大磁場作用)

圖 5. seed A 和 seed B 的 XRD 圖譜 (seed A : 無磁場作用 ; seed B : 有磁場作用)