

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

磁場對文石成長之影響及其機制(3/3) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-279-
執行期間：95年08月01日至96年10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：博士班研究生-兼任助理：張孟淳
碩士班研究生-兼任助理：葉士瑋

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 97 年 01 月 31 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告
☐ 期中進度報告

磁場對文石成長之影響及其機制

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-279-

執行期間：2006 年 8 月 1 日至 2007 年 10 月 31 日

計畫主持人：戴怡德

共同主持人：

計畫參與人員：張孟淳 葉士瑋

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：國立台灣大學化學工程學系

中 華 民 國 97 年 1 月 24 日

摘要

本研究在磁場作用下，量測文石晶體在流體化床或攪拌槽中的成長速率，並分別比較磁場作用方式及溫度對磁場效能之影響，進行碳酸鈣成核實驗，測試磁場對碳酸鈣過飽和溶液中分子聚集體（cluster）及晶核之影響，以探究磁能防垢裝置的作用機制。文石成長實驗於流體化床中或攪拌槽中進行，過程中以定組成法控制酸鹼度(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，採天然文石為晶種，並於系統中加入 Descal-A-Matic DC-3 商用磁能鈍水器或 MagneGen Model 100 永久磁鐵，觀察磁場對文石成長速率所產生的影響。根據流體化床與攪拌槽系統之不同型態，在流體化床中比較磁場作用式不同對文石成長之影響，在攪拌槽系統中則可觀察磁場效應與溫度效應之交互作用。然後進行受磁成核實驗，與成長實驗結果作一對比，由磁場抑制方解石成長與促進文石成長之結果，我們提出一磁場影響碳酸鈣結晶之可能機制。

關鍵字：定組成法、磁場、方解石、文石、溫度

目錄

摘要.....	1
目錄.....	2
第一章、前言.....	3
第二章、文獻回顧.....	5
2-1 過飽和度與介穩區.....	5
2-2 操作變數對晶體成長的影響.....	8
2-3 磁場對碳酸鈣成長速率及成核的影響.....	11
2-4 磁能水處理器的性能.....	17
第三章、研究原理及方法.....	21
3-1 本研究之假設.....	21
3-2 定組成法原理.....	21
3-3 受磁成長實驗.....	21
3-4 晶體成長速率計算.....	23
3-5 受磁成核實驗.....	25
第四章、結果與討論.....	26
4-1 流體化床中之文石成長實驗結果.....	26
4-1-1 磁場作用區域對文石成長速率的影響.....	26
4-1-2 受磁時間對文石成長速率的影響.....	27
4-1-3 過飽和度對文石成長速率的影響.....	29
4-1-4 離子活性比對文石成長速率的影響.....	31
4-2 攪拌槽中之文石成長實驗結果.....	32
4-2-1 常溫、磁場作用下 pH 對成長速率的影響.....	32
4-2-2 常溫、磁場作用下過飽和度對成長速率的影響.....	33
4-2-3 溫度對文石成長速率的影響.....	34
4-2-4 高溫下過飽和度對成長速率的影響.....	35
4-2-5 文石成長速率式中參數之求取.....	36
4-2-6 更高溫度下文石成長速率之預測.....	37
4-3 成核實驗結果.....	39
4-3-1 pH 值對溶液受磁成核之影響.....	39
4-3-2 受磁時間對碳酸鈣晶型的影響.....	40
4-4 文石在磁場作用下之成長機制.....	41
第五章、結論.....	43
參考文獻.....	44
成果自評.....	47

第一章 前言

台灣地區氣候潮濕，年雨量雖豐富，但因季節、地域分佈不均，且受地形因素限制無法興建大型水庫儲水，可供使用的水資源並不多，所以水資源之開發與節約乃當務之急，而節水措施的規劃與執行應是化學工程師最重要的責任之一。

近年來經濟迅速發展，工業用水需求量大增，而冷卻水在所有工業程序水佔有相當高的比例，其中以設有大量鍋爐、空調系統或冷卻水循環系統的產業為最，如石油化學工業、石油煉製工業、金屬工業、化學材料業及火力發電廠等，若能冷卻水上採取有效之節水措施，應可舒緩水資源匱乏問題。

一般冷卻水在工業程序中的流程為：冷卻水流經熱交換器，與程序中的質流進行熱量的傳遞。不過在循環使用後，會因蒸發而損失，經補充後又蒸發，如此反覆進行，使得鈣、鎂等離子累積提高水之硬度，再加上酸鹼值或溫度的變化，導致微溶物系沉澱，如鈣、鎂之碳酸鹽、硫酸鹽或磷酸鹽等，造成管壁結垢，其中又以碳酸鈉最為常見。這些垢沉積在熱傳表面及管壁，降低熱傳效率，也提高管路摩擦阻力，動力系統之燃料消耗量也隨之增加，更嚴重者若引起管路阻塞，則工廠需停工，以酸液沖洗管路，或將熱交換器拆卸除垢，這些工作費時、費力且費水，工廠停工期間也造成經濟損失，是工廠管理上的棘手問題，所以工業程序水的結垢現象是工業上必須克服的難題。

目前消除結垢問題最常用的方法，是在冷卻水中添加化學藥劑（多為高分子化合物），再配合補水及排放措施，使冷卻水中離子保持在某個限度以下而達防垢效果，其濃縮倍率可達3倍以上，但化學藥劑花費高，且排放後會對環境造成污染。因此，歐美、日本等先進國家改用物理方式來處理結垢問題，如電磁波、超音波、磁場等，Glaser et al. (1980)認為其中以磁場效果最佳，一般業者亦宣稱，磁能防垢器具有除垢、防垢或使結垢質地鬆軟易被除去之功能，但因實際操作上仍偶有失效，且在學理上之瞭解與其作用機制仍非十分明確，故有些學者懷疑磁場的防垢功效，如Herzog et al. (1989)認為磁場造成鐵離子溶解，才達到防垢效果，磁場對碳酸鈣的成長或成核沒有直接影響，Parsons et al. (1997)認為磁場會改變溶液之pH值，才間接達到防垢效果。

商業化的磁能防垢器(magnetic anti-scale device)或稱磁能水處理器(magnetic water treatment device)大多以永久磁鐵提供磁力，安裝於工廠管路內，使溶液或程序水流過其空隙而達防垢效果。而磁場可能抑制結垢的原因，推測是磁場影響水中微溶物系（主要為碳酸鈣）晶體的成核與成長，因為器壁上的第一層垢，必定是溶液中微溶物成核的結果，之後垢的累積厚度增加，則類似於微溶物晶體成長現象，故研究碳酸鈣在磁場影響下的結晶行為，應有助於瞭解磁能防垢器之作用及效能。會造成眾多學者及業界研究結論不一致的原因，應是操作條件不同，且操作變數無法有效控制所致，舉凡磁場與溶液的酸鹼度（pH）、離子強度（I）、相對過飽和度（ σ ）、 $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ 離子活性比（R）

等化學性質及流體流速 (v)、晶種粒徑 (L)、磁場強度 (B)、磁場作用時間 (t) 等物理條件，都會影響 CaCO_3 的結晶行為，各變數間亦可能產生交互作用，使問題更複雜。故本實驗室首創將定組成裝置與磁場連結，是利用自動滴定儀器，隨時維持實驗變數恆定，因此可單獨觀察某一變數對 CaCO_3 晶體成長的影響，是研究磁場對結晶的影響與磁場防垢問題的最佳利器。

本實驗室採定組成法，在碳酸鈣成長與成核方面的研究，已有豐富成果(陳寶祺，1992；李坤忠，1993；陳復邦，1995；陳仲裕，1995；洪明傑，1996；盧莊鴻，1996；彭永弘，1997；吳志高，2002；謝榮忠，2004)。謝榮忠(2004)以帝斯卡磁能鈍水器 Descal-A-Matic DC-3 為研究對象，已探討過方解石(碳酸鈣最穩定的一種晶型)晶體在溶液中之受磁成長現象。本研究則以帝斯卡磁能鈍水器 Descal-A-Matic DC-3 與永久磁鐵 MagneGen Model 100 為磁場來源，在流體化床與攪拌槽中進行文石(碳酸鈣的另一種晶型)成長實驗，輔以受磁成核實驗，進一步提出磁場抑制結垢作用的可能機制。

第二章 文獻回顧

2-1 過飽和度與介穩區

結晶程序的最基本條件，就是溶液本身需為過飽和溶液，意即溶液之濃度需大於飽和濃度，其間差距即為過飽和度(supersaturation)，也是晶體成長與成核的驅動力(driving force)。最簡單的過飽和度定義如下式：

$$\Delta C = C - C_s \quad (2-1)$$

ΔC ：過飽和度(supersaturation)

C ：過飽和溶液的莫耳濃度

C_s ：飽和溶液的莫耳濃度

若以相對值表示稱為相對過飽和度(relative supersaturation)，如下式：

$$\sigma = \frac{C - C_s}{C_s} = \frac{\Delta C}{C_s} \quad (2-2)$$

σ ：相對過飽和度

所以對飽和溶液來說， $\sigma = 0$ 。

微溶物系情況較複雜，多種離子與錯合物共存於溶液中，故各物種濃度不易直接量測，稱為非當量溶液(non-equivalent solution)，其結晶驅動力一般以Nielsen and Toft (1984)所提出的相對過飽和度表示：

$$\sigma = \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{v}} - 1 \quad (2-3)$$

$$IP = \prod_i a_i^{v_i} \quad (2-4)$$

$$v = \sum_i v_i \quad (2-5)$$

IP ：離子積(ionic product)

K_{sp} ：表溶解度積(solubility product)

v_i ：離子 i 在反應式中之化學計量數(stoichiometric number)

例如對電解質 $A_\alpha B_\beta$ 而言，離子積 $IP = a_A^\alpha a_B^\beta$ ，但活性 a_A 及 a_B 通常無法直接測量，而需由溶液中的電荷均衡及質量均衡之方程式計算。對碳酸鈣的二種晶型，即文石與方解石而言，相對過飽和度如式(2-6)及(2-7)所示，由於方解石溶解度較文石低， $K_{sp, calcite} < K_{sp, aragonite}$ ，故對同一種過飽和溶液而言，計算方解石的過飽和度會高於文石的過飽和度。

$$\sigma_{calcite} = \sqrt{\frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_{sp, calcite}}} - 1 \quad (2-6)$$

$$\sigma_{\text{aragonite}} = \sqrt{\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{\text{sp, aragonite}}}} - 1 \quad (2-7)$$

固相溶質從溶液中析出的現象，其基本條件是溶質的濃度已超過溶解度，所以理論上，只要有過飽和度存在，系統就會驅向產生一種新的固相，但實際上，當過飽和度低於某個臨界值時，溶液相（solution phase）可穩定以一相存在一段時間而不改變，這段區間稱為介穩區（metastable zone），而這種狀態在可溶物系及微溶物系均可發現。

Nielsen and Toft (1984)針對微溶物系提出相似理論，以電解質 $A_\alpha B_\beta$ 為例，在以 pB ($-\log[B]$)及 pA ($-\log[A]$)為座標軸的濃度圖(Fig. 2-1)中，定出四區：

- (1) 未飽和區：晶體會溶解直到飽和。
- (2) 介穩區：溶液已過飽和，在此區間內溶液若加入晶種，會有晶體成長及次成核發生。
- (3) 異質成核區 (heterogeneous nucleation zone)：在此區間內會發生異質成核與成長。
- (4) 均質成核區(homogenous nucleation)：在此區內會引發均質成核。

Fig. 2-1 中各區域的交界線為直線，是因其未考慮生成離子對生成的情況，對微溶物系來說，離子對之形成甚為明顯，且 pH 值會影響其離子平衡，此時各區域的交界線為曲線；Tai et al.(1999)對此理論提出改良，在 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系統中，將濃度校正為離子活性，即以 $\text{pa}_{\text{Ca}^{2+}} = -\log a_{\text{Ca}^{2+}}$ 對 $\text{pa}_{\text{CO}_3^{2-}} = -\log a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 為座標軸作圖（如Fig. 2-2），則各區域的界線會成直線。

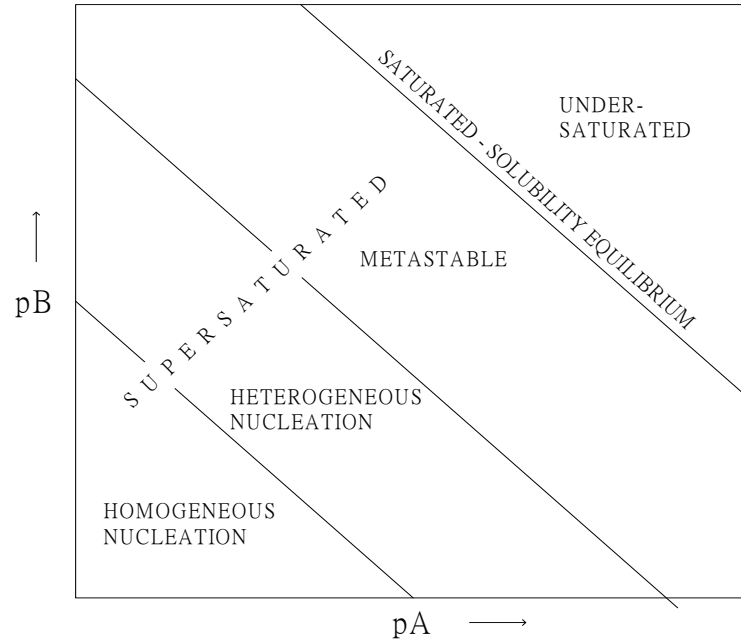


Fig.2-1 Different stability for the electrolyte A_aB_b in a $pA-pB$ diagram, In the different areas the following phenomenon may be studied kinetically : dissolution, seed growth, heterogeneous nucleation and growth, (Reproduced from Nielsen and Toft, 1984)

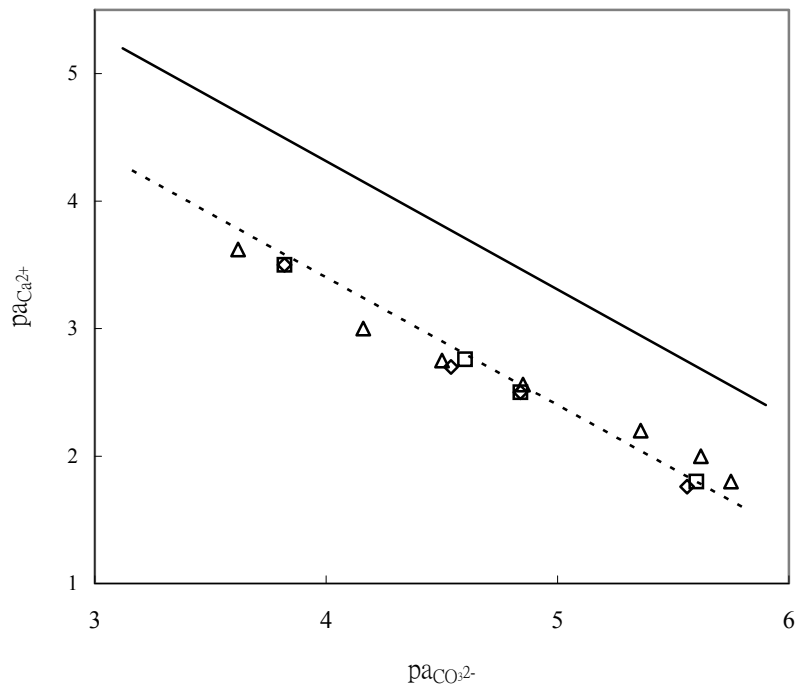


Fig. 2-2 Metastable region of calcium carbonate. (— : solubility curve ; ---- supersolubility curve : $\triangle$ pH = 8.5, $\diamond$ pH = 9.5, $\square$ pH = 10.5) (reproduced from Tai et al., 1999)

2-2 操作變數對晶體成長的影響

Stubičar et al. (1993)在攪拌槽中，對氟化鉛系統作一系列的研究，發現影響成長速率的因素除了過飽和度以外，溶液中離子的活性比、離子強度和 pH 值的不同也都會使成長速率發生改變。

在活性比方面，Stubičar et al. (1993)發現，相同過飽和度之下，陽離子對陰離子的活性比改變，其成長動力方程式也完全不同，如 Fig. 2-3，當活性比小於 1 時，其斜率為 4，大於 1 時則為 1.55。曹志明 (1994)對氟化鈣系統進行研究，也得出類似結果：活性比大於 1 時的成長速率約為比值小於 1 時的 1.2 倍。謝榮忠 (2004)在流化床中研究碳酸鈣系統，發現活性比愈接近 1 則成長速率愈快，但影響幅度不大

在離子強度方面，Stubičar et al. (1993)觀察到在氟化鉛系統中，相同過飽和度的之下，成長速率隨離子強度的升高而增加，如 Fig. 2-4，當溶液中加入 0.1 M KNO_3 時，成長速率約增為原值之五倍左右，並推測應與電荷補償 (charge compensation) 有關。曹志明 (1994)的氟化鈣反應槽系統所得結果為：相同過飽和度下，離子強度一般不太影響成長速率，直到離子強度大於 0.51M 後，成長速率才開始有較顯著的差別，原因應是較高的離子強度已偏離 Debye-Hückel 方程式之適用範圍所致。盧莊鴻 (1996)、吳志高 (2002)及謝榮忠 (2004)於流體化床中研究碳酸鈣晶體的成長，則都得到相反的結論：在離子強度小時，晶體的成長速率隨離子強度的增加而加快，但是在離子強度增大至一定值以後此效應即消失。

在 pH 值方面，Stubičar et al. (1993)發現氟化鉛的成長速率約在 $\text{pH} = 5.6$ 左右有一最大值，偏離此點則成長速率即大幅下降，如 Fig. 2-5，並推論晶體表面電位(zeta potential)在等電點(isoelectric point, IEP)狀態，即溶液的 pH 值恰使表面電位為零時，成長速率將達到最高點。從電雙層 (electrical double layer) 的觀點而言，等電點即是晶體表面 Stern layer 的厚度被壓縮為零時的狀況，此時分子聚集體(cluster)進入晶種表面的質傳阻力最小，所以成長速率最大，但此項推論尚未完全證實。對於不同物系，曹志明 (1994)在反應槽及流化床中進行氟化鈣成長實驗，陳仲裕 (1995)、盧莊鴻 (1996)、吳志高 (2002)及謝榮忠 (2004)在流化床中進行碳酸鈣成長實驗，均發現 pH 值與晶體成長速率有關。

另外再討論晶種粒徑與成長速率的關係，可將整體擴散與表面反應的機構分開討論。在整體擴散方面，若在批式攪拌槽中，Harriott (1962)與 Tai (1997)都認為，晶體愈大則與溶液之間的相對流速愈大，故其質傳係數(K_d)也愈大；在流體化床結晶槽中，Tai et al. (1987, 1999)認為，不論空隙度(voidage)較小的濃稠床(dense bed)，或是已接近連續流體化的稀薄床(dilute bed)，其質傳係數(K_d)均與晶體大小無關。在表面反應方面，Garside et al. (1974)認為粒徑對成長速率的影響以表面反應的步驟為主導，因為大的晶種表面遭受外來粒子撞擊的機率較高，導致其表面形成較多的螺旋缺陷而形成成長中心，使成長速率加快。Tai

et al. (1999)指出在濃稠床中出現粒徑相依成長(size dependent growth)的現象，如Fig. 2-6 所示。Garside et al. (1974)與Tai et al. (1999)都認為晶體粒徑對成長速率的影響主要來自於表面反應係數 K_r ，而非整體擴散的質傳係數 K_d ，如Table 2-1 所示。

Table 2-1 Mass-transfer and surface-reaction coefficients of calcite crystal at pH = 9.5 and I = 0.0025 M. (Tai et al., 1999)

Run No.	Particle Size (μm)	Superficial Velocity (m/s)	K_d (10^{-10} m/s)	K_r (10^{-9} m/s)
A-4-1-O20	920	3.54	1.45	13.78
A-4-2-O13	650	3.54	1.42	2.25
A-2-2-M14	460	3.54	1.33	0.30
A-1-4-M08,16	460	2.36	1.11	0.31
A-2-4-M12,13	460	1.42	1.29	0.34

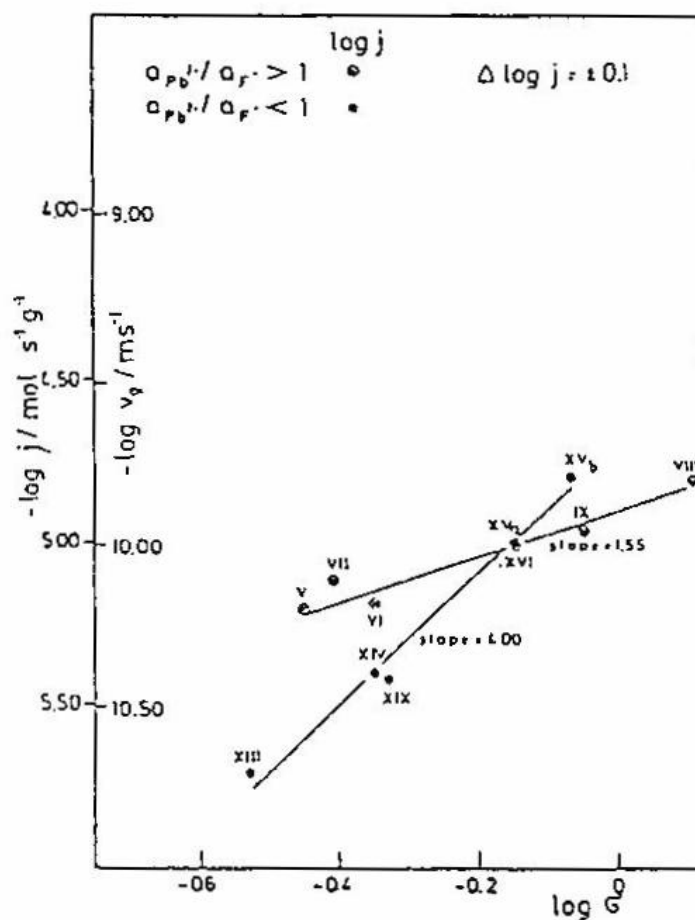


Fig. 2-3 Growth rate of lead fluoride as a function of relative supersaturation. (Stubičar et al., 1993)

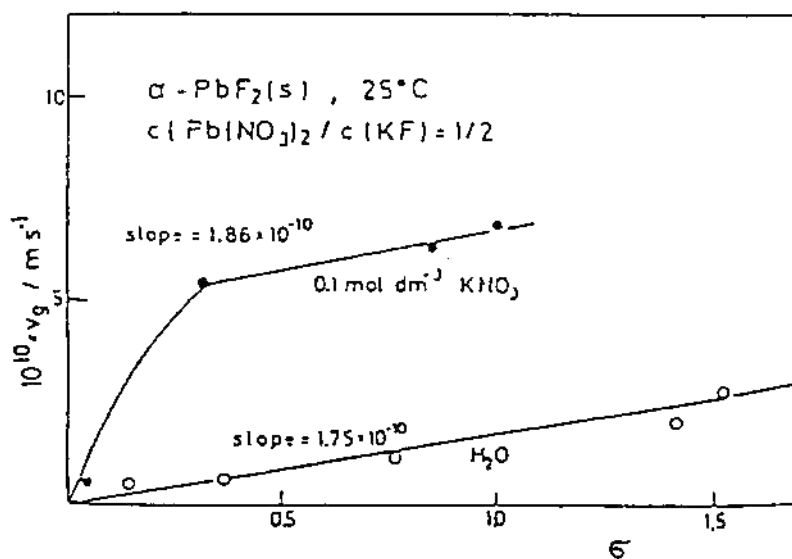


Fig. 2-4 Linear growth rate of $\alpha\text{-PbF}_2$ at 25°C as a function of ionic strength. (Stubičar et al., 1993)

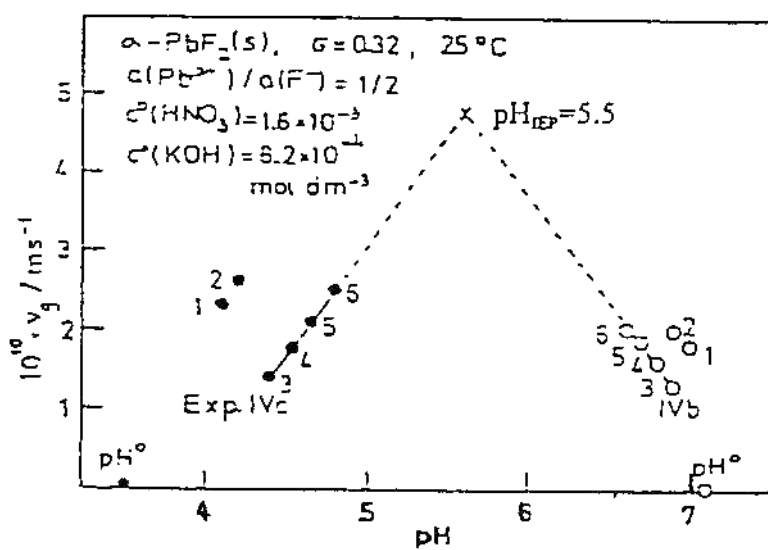


Fig. 2-5 Linear growth rate of $\alpha\text{-PbF}_2$ at 25°C as a function of pH value. (Stubičar et al., 1993)

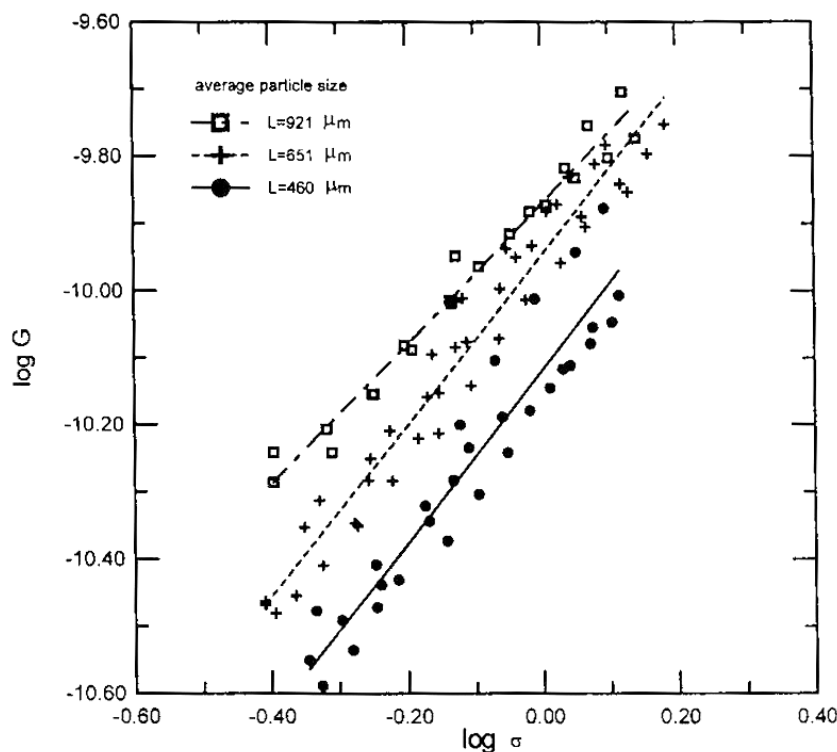


Fig. 2-6 $\log G$ vs. $\log \sigma$ effect of crystal size at pH = 9.5, $I = 0.0025$ M, $v = 4.72$ m/s, $T = 25$ °C. (Tai et al., 1999)

2-3 磁場對碳酸鈣成長速率及成核的影響

磁場對碳酸鈣成長速率及成核的影響，已有許多學者討論，但卻沒有一致的結論，Baker and Judd (1996)整理相關文獻，列表如 Table 2-2，似乎多數學者對於磁場抑制管壁結垢的效果，無法得到完全的證實。

Higashitani et al. (1993)在研究中採用強度在 0.3 T 以上的磁場，對 Na_2CO_3 作用 10 分鐘以上後移除，再與未經磁場作用的 CaCl_2 溶液混合，進行 CaCO_3 結晶反應，發現碳酸鈣的成核現象雖被抑制，但其成長速率與無磁場作用的實驗相比，則有加快的趨勢；這種磁場效應在 Na_2CO_3 溶液受磁過後 120 小時仍可發現，顯示溶液本身因磁場作用而產生改變，進而影響到晶體的成長速率及成核現象。Donaldson (1988)的研究也有類似結論，即磁場抑制了 CaCO_3 的成核，卻加速了 CaCO_3 的成長。Parsons et al. (1997)將強度為 0.7 T 的電磁鐵外夾於管外，處理含鈣量 350 ppm 的溶液，發現磁場作用下碳酸鈣成長與成核速率均增大，管壁結垢量卻可減低 80 %，推測是較大之碳酸鈣顆粒傾向於懸浮在溶液中，而不易附著管壁所致。

也有學者認為磁場會降低 CaCO_3 的成長速率。Dalas and Koutsoukos (1989)在半批式磁石攪拌槽外加裝電磁鐵，再以定組成法觀察對 CaCO_3 晶體成長的影

響，發現磁場會抑制晶體的成長，且磁性強度愈大，成長速率愈小，如Fig. 2-7所示；在動力學分析上，Dalas and Koutsoukos (1989)指出，在攪拌槽中對流旺盛，質傳阻力低，碳酸鈣晶體成長機構為表面反應控制，且不論有無磁場作用，皆屬於二級反應（即 $n=2$ ），如Fig. 2-8所示，所以認為磁場並不會改變成長機構，並推測可能是磁場影響到分子聚集體(cluster)沿晶面擴散至成長位置時的脫水步驟，因而抑制晶體的成長速率。

本實驗室同樣採取定組成法，吳志高（2002）在流體化床外夾磁場(356 Gauss)作用於晶種，測量各操作變數對碳酸鈣成長速率的影響，發現磁場在 $\sigma=0.5-1.5$ ， $\text{pH}=8.5-10.5$ ， $I=0.0053-0.027\text{ M}$ 的範圍內，磁場對碳酸鈣的成長速率有抑制的現象。謝榮忠（2004）以帝斯卡磁能鈍水器（Descal-A-Matic DC-3）作用於溶液，發現一般情況下磁場對碳酸鈣的成長速率也有抑制效果，但在高過飽和度或高 pH 值時，則磁場反而加速碳酸鈣的成長，如Fig. 2-9, Fig. 2-10。

Narasiah (1970)以含硬度 140 ppm的溫水及冷水，測試磁場對 CaCO_3 結垢的影響，發現溫水中結垢成分主要為 CaCO_3 ，故磁場對溫水有減少結垢的效果；但在冷水中，結垢成分大多為 Fe_2O_3 ，僅含少量 CaCO_3 ，故磁場在冷水中效果無法發揮。Gruber and Carda (1981)、Hasson and Bramson (1985)也都提出，以磁場處理硬水後，對垢之形成與成長並沒有影響。Gabrielli et al. (2001)使硬水以各種流速流經強度為 0.16 T的磁場 5 次，觀察溶液流過磁場的表面速度對其中 Ca^{2+} 濃度產生的變化，發現只需要很低的流速，就可以使溶液中 Ca^{2+} 濃度下降，如Fig. 2-11所示，流速為 0.074 m/s時 Ca^{2+} 濃度約下降 15%，流速為 1.8 m/s時下降 25%，但更高的流速則改變幅度不大。

在碳酸鈣結垢的晶型之研究上，Higashitani et al. (1993)的實驗發現無磁場作用下，碳酸鈣結垢的晶形以calcite為主；但在磁場作用下形成的碳酸鈣晶型會有aragonite，而且磁場越強，aragonite含量會越高，如Fig. 2-12所示。Barrett and Parsons (1998)、Kobe et al. (2001)、謝榮忠（2004）也都證實，磁場作用下碳酸鈣結垢之晶型以aragonite為主，aragonite為較鬆散的針狀結構，即使附著在管壁也易於去除，無磁場作用下之結垢晶型則為層狀結構的calcite，清理上就很困難。Kobe et al. (2002)於碳酸鈣懸浮液中通入 CO_2 氣體，建立一 $\text{CaCO}_3\text{-Ca(HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 懸浮液系統，將這些懸浮液於一管內循環，且此管以強度 0.5-1.3 T之電磁鐵包覆，8 小時後過濾取出固體，乾燥後以XRD分析晶型，結果如Table 2-3，顯示磁場強度愈大，aragonite比例愈高。

由 Baker and Judd (1996)及本實驗室研究的經驗，影響碳酸鈣晶體成長速率改變的因素不但多，而且變數間可能有交互作用，所以造成結論混淆不清。為了真正瞭解磁場對晶體成長及成核的影響，就要把這些實驗變數控制住，所得結論才有可信度。

Table 2-2 Effects of magnetic field on nucleation and growth.

(Reproduced from Baker and Judd, 1996)

參考文獻	結論
Narasiah (1970)	磁場對 140 ppm 硬度之溫水有減少結垢的效果；但冷水則完全無效
Kirgintsev (1971)	磁場會增加成核
Ellingsen and Kristiansen (1979)	磁場強度增加會加速沉澱速率
Gruber and Carda (1981) Hasson and Bramson (1985, 1988)	在硬水的結垢和形成方面磁場並沒有效用
Ellingsen and Vik (1982)	會增加CaCO ₃ 溶解度
Deren (1985)	磁場會增加成核
Kronenberg (1985)	會增加沉澱（成核增加）
Donaldson (1988, 1994)	抑制CaCO ₃ 的成核 加速CaCO ₃ 的成長
Dalas and Koutsoukos (1989)	降低CaCO ₃ 的成長速率
Higashitani et al. (1993)	抑制CaCO ₃ 的成核 加速CaCO ₃ 成長速率 發現有 aragonite 的形成
Gehr et al. (1995)	會降低溶解度（增加沉澱）

Table 2-3 Magnetic effect on the yield of CaCO₃ polymorphism at different magnetic field strength.

Magnetic field strength (mT)	Calcite (%)	Aragonite (%)	Vaterite (%)
0	90.2	9.6	0.2
400	80.0	10.4	9.6
1220	28.9	70.6	0.5

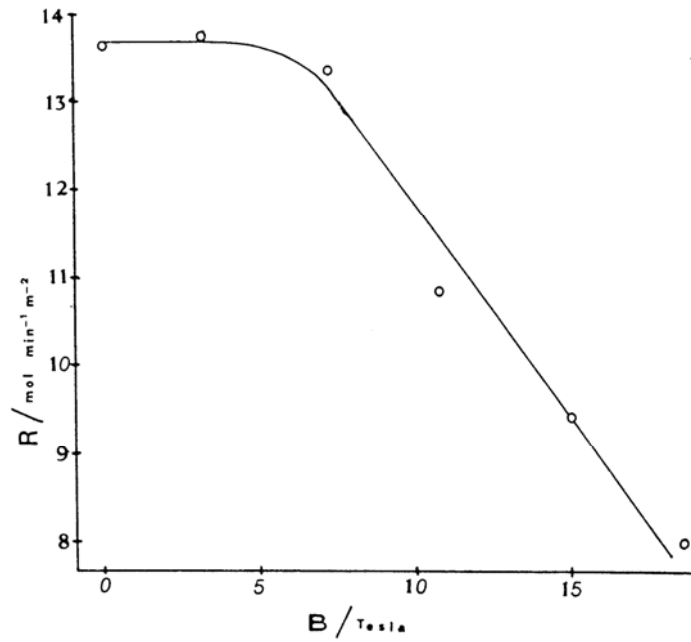


Fig. 2-7 Effect of the strength of the applied magnetic field on the crystal growth rate of calcite. Total calcium (Ca_t) = total carbonate ; (C_t) = 2.5×10^{-3} M; pH = 8.5, $T = 25^\circ\text{C}$. (Dalas and Koutsoukos, 1989)

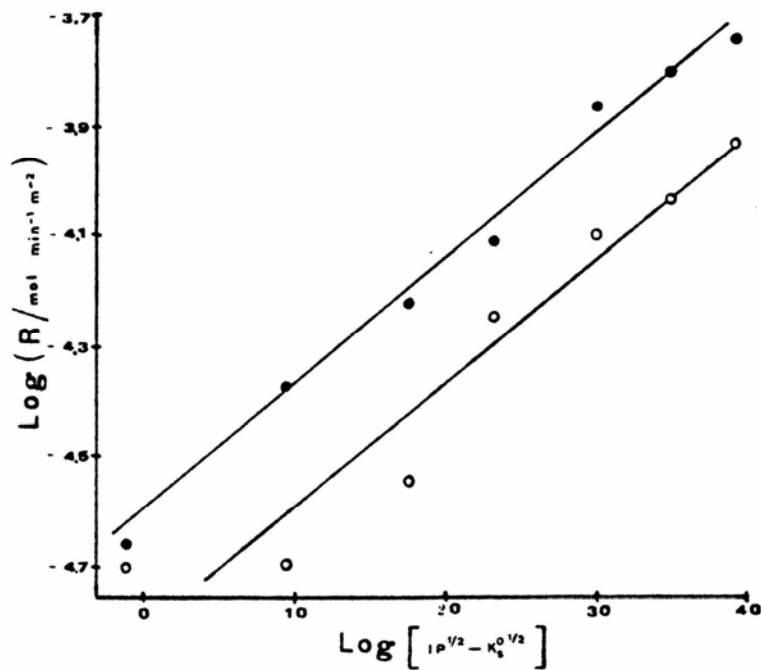


Fig. 2-8 Crystallization of calcite seed crystal at pH = 8.5, $T = 25^\circ\text{C}$. (• in the absence and ○ in the presence of a magnetic field of intensity of 18.6 T, 87 % continuous and 13 % alternating) (Dalas and Koutsoukos, 1989)

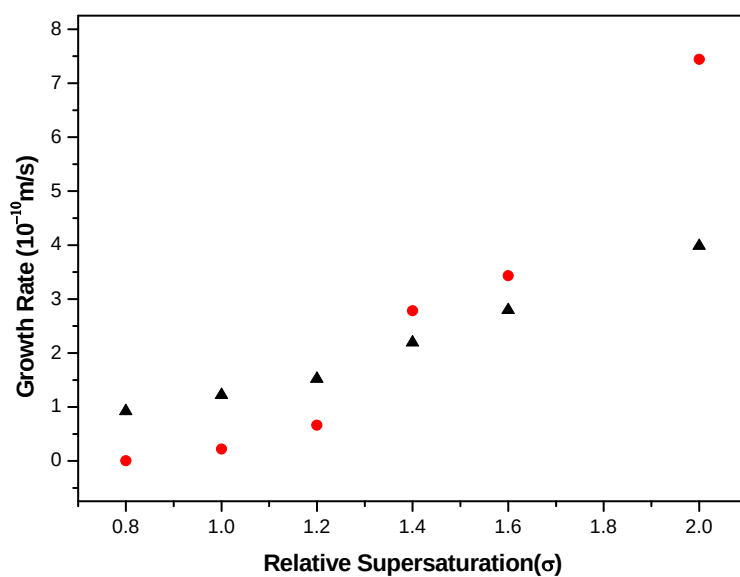


Fig. 2-9 Growth rate of CaCO_3 crystal as a function of relative supersaturation. (For $\text{pH} = 9.0$, $I = 0.018 \text{ M}$, $L = 774 \mu\text{m}$, $R = 5.54$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

- ▲ : Without magnetic treatment
- : Solution circulating through Descal-A-Matic DC-3

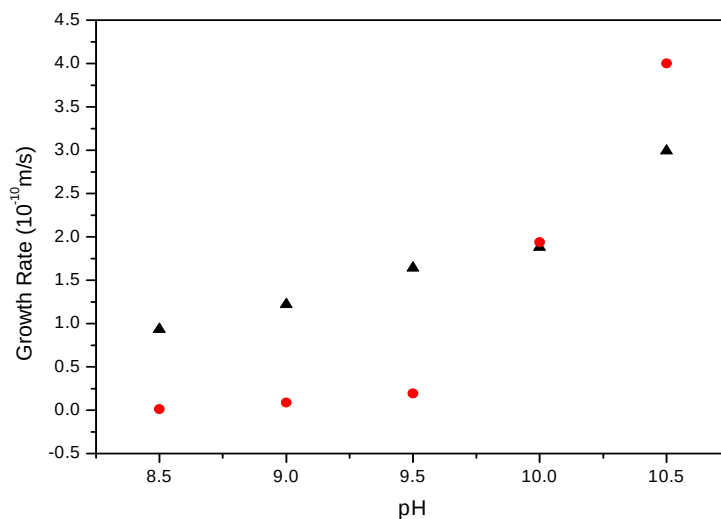


Fig. 2-10 Growth rate of CaCO_3 crystal as a function of pH. (For $\sigma = 1.0$, $I = 0.018 \text{ M}$, $L = 774 \mu\text{m}$, $R = 5.54$, $v = 0.047 \text{ m/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

- ▲ : Without magnetic treatment
- : Solution circulating through Descal-A-Matic DC-3

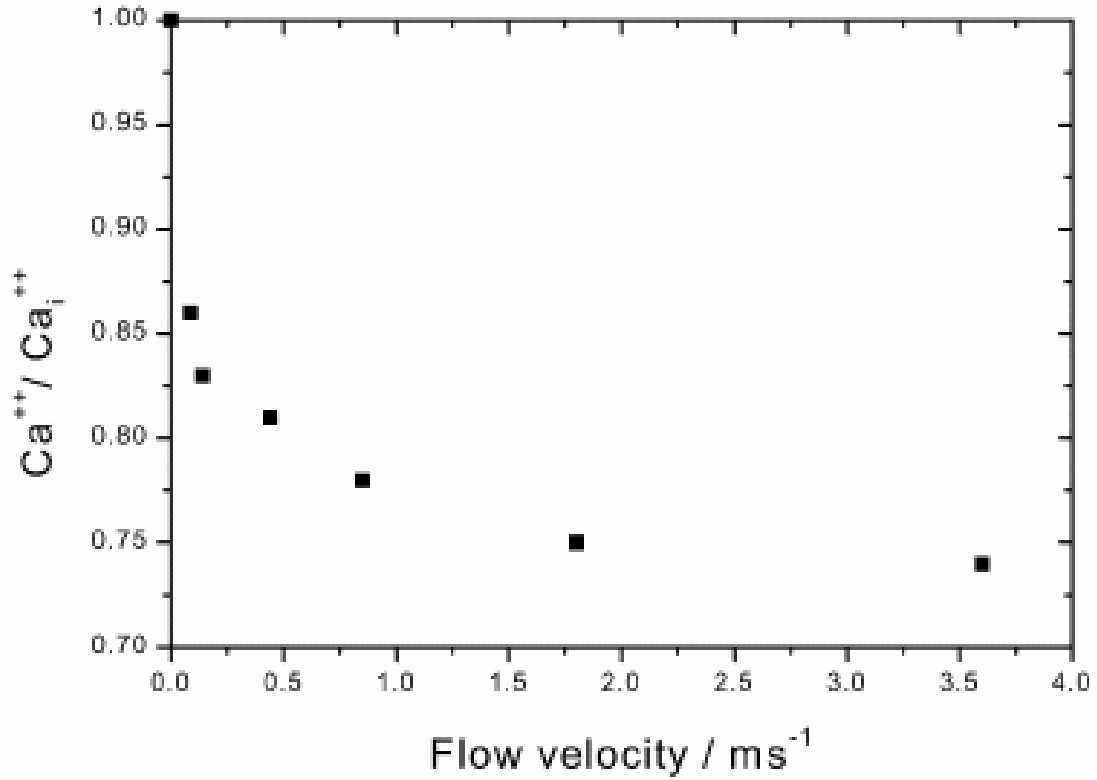


Fig. 2-11 Variation of the concentration of the ionic calcium against the flow velocity. (Gabrielli et al., 2001)

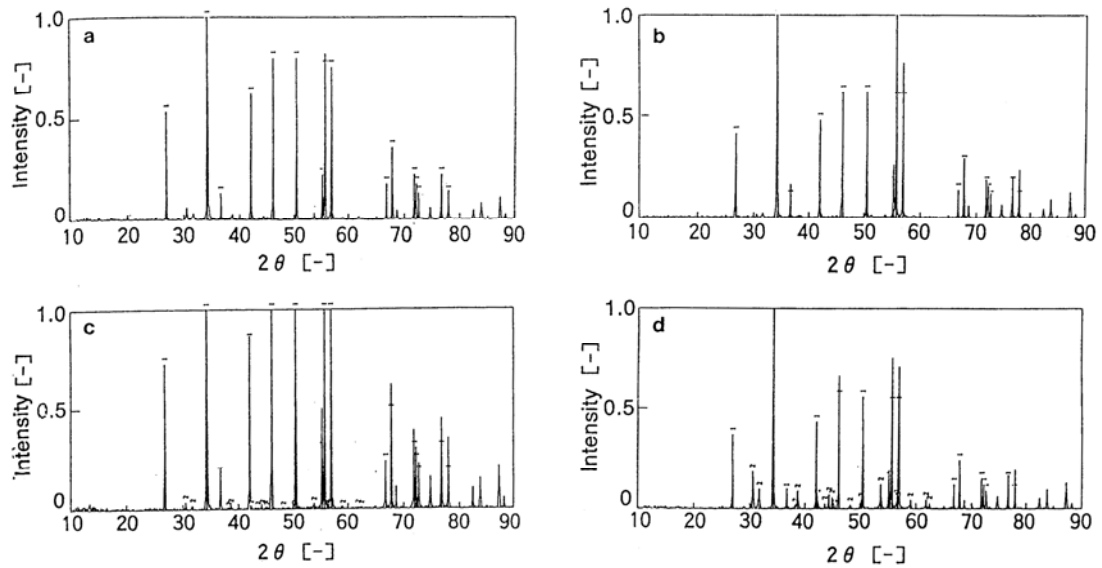


Fig.2-12 Typical data given by X-ray diffraction analysis at $t_e = 10$ min. Keys 1 and 2 in the figures indicate the calcite and aragonite crystals, respectively. (a) $B = 0$ T (b) $B = 0.1$ T (c) $B = 0.2$ T, and (d) $B = 0.45$ T (Higashitani et al., 1993)

2-4 磁能水處理器的性能

磁能水處理器 (magnetic water-treatment device, 以下簡稱 MWTD) 是利用磁能處理用水，而能防垢或除垢的裝置。工業程序中水的耗費佔生產成本的一個大項，理論上以磁能處理用水，既節省又乾淨，但是 MWTD 在工業上已有二、三十年的歷史了，成功應用者固然不少，卻也不乏失敗的例子。因此，磁場的抑制效應之理論與實務，一直是學界重視的研究課題。

工業上 MWTD 產品的種類頗多。使用的磁能來源有電磁鐵及永久磁鐵兩種，而以永久磁鐵為主流。Gruber & Carda (1981) 將以永久磁鐵為磁能的水處理器依照其磁場的利用方式分成四類，如 Fig. 2-13。

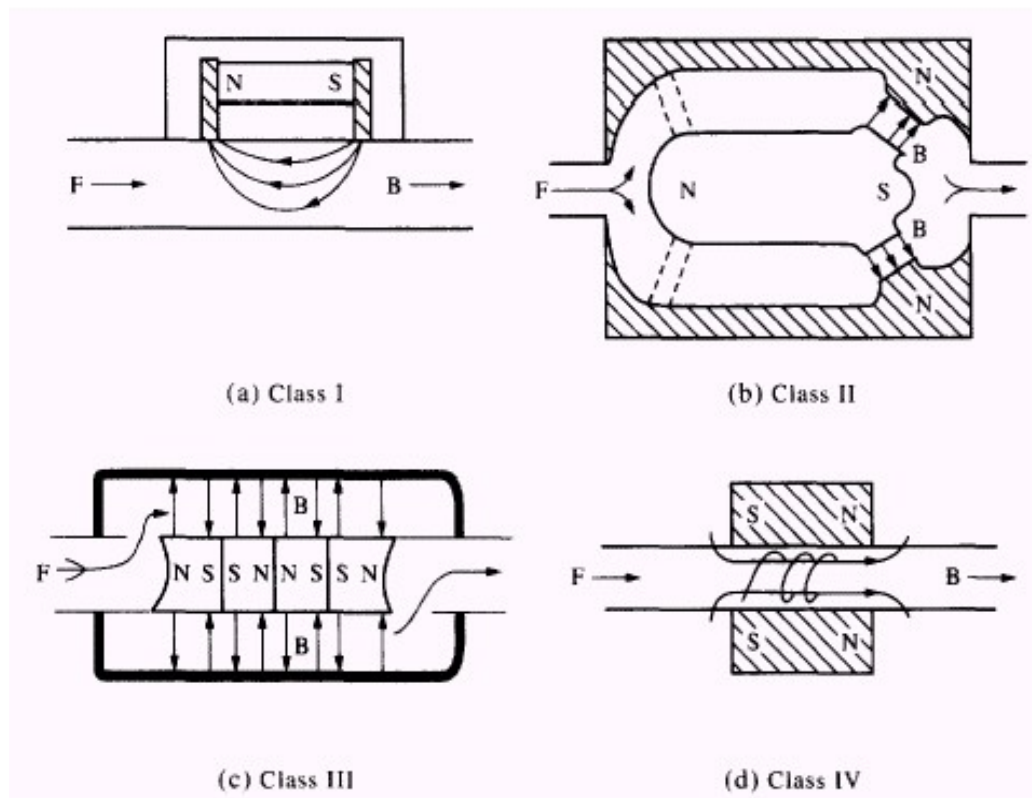


Fig. 2-13 Classification of permanent magnet type MWTD's proposed by Gruber and Carda(1981) (Reproduced from Baker and Judd, 1996)

以上四種型式的 MWTD 對磁場方向的利用方式都不相同，其中 Class I 與 IV 為順磁場式，Class II 與 III 為垂直磁場式。

Busch et al.(1986) 認為 MWTD 的除垢原理，主要是由流體通過磁場的感應現象所造成。由於水溶液是導電體，當其流經磁場時，會因電感效應，而產生電位差，如 (2-8) 式：

$$E_T = E_s + E = E_s + (v \times B) \quad (2-8)$$

E_T : 總電位差
 E_s : 無磁場時的靜電位差
 E : 流體流動的感應電位差
 v : 流體速度
 B : 磁場強度

為探討流速與電位的關係，Busch et al. (1986)設計一套儀器，量取 MTD 上的微量電位差及電流，獲得電位差及電流對應於流速的關係如 Fig. 2-14 及 Fig. 2-15。

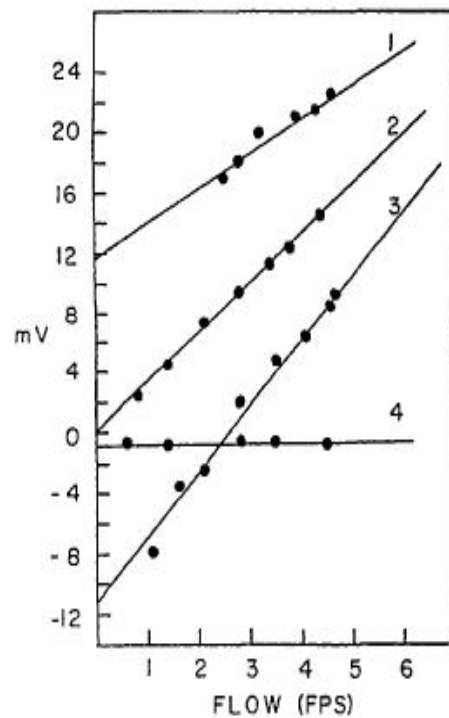


Fig. 2-14 Measured voltage versus solution flow rate

1,2,3 : Various types of electrodes with 0.125 T magnetic field
 4 : Type 1 with 0.0020 T magnetic field (Busch et al., 1986)

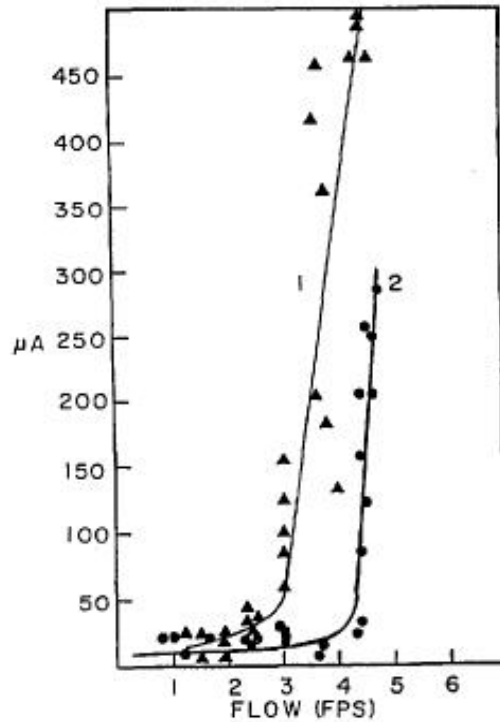


Fig. 2-15 Measured current versus solution flow rate (Busch et al., 1986)

Fig. 2-14 顯示感應電位差與流速成線性正比的關係，Fig. 2-15 則顯示電流強度與流速成指數關係。Busch et al. (1986)認為防垢效率與感應電位有關，所以高的流速有利於抑制結垢。

Busch et al. (1986)並對管內主流體及管壁處的流體測量 pH 值，發現無磁場作用的管壁呈弱鹼性；而 MWTD 管內的磁鐵有一面呈酸性；另一面卻呈鹼性，顯示在兩壁面處產生氧化及還原反應，如 (2-9) 式及 (2-10) 式：



雖然無磁場作用下，鋼管的表面也會發生類似的反應，但在磁場作用下則激烈許多，由於碳酸鈣在酸性環境有較高的溶解度使碳酸鈣較不易在管壁附著，因此抑制管壁的結垢。此外，微量的 Fe^{2+} 溶出也可對碳酸鈣產生抑制作用。此項效用稱為 magnetohydrodynamic effect。

Busch and Busch (1997)認為 magnetohydrodynamic effect 使 MWTD 在處理用水時，可使微溶性物質偏向於發生凝聚但不附著管壁現象，以及抑制微溶物系成核，因而到防垢的功效。

Gabrielli et al. (2001)提出 MWTD 的實務方面的文獻，其等將含碳酸鈣的水溶液以 0.074 m/s 的流速通過其自製的簡易 MTD 發現有 15 % 的抑制效率，但若速度提高為 1.8 m/s 抑制效率可達 25 %，更高的速度則不再增加效率。另外若將磁場的兩極週期交替可產生 1.5 倍的防垢效率，若使用鋼管則除垢效率會高於只用 PVC 管的情況。

Kobe et al. (2001)建造一模型工廠以自製 MTD 管處理自來水經 2 年的持續運轉仍然效率良好，但同時對照的商用 MTD 管則於使用 21 個月後嚴重阻塞，證明 MTD 管的結構設計是一重要因素。

第三章 研究原理及方法

3-1 本研究之假設

由謝榮忠(2004)之研究結果，在大部份條件下磁場可降低方解石之成長速率，某些條件下方解石成長甚至完全停止，Donaldson and Grimes (1984)及Higashitani et al. (1993)亦提出，磁場的加入可將溶液中的方解石晶體逐漸轉為文石。故本研究對磁場之作用機制，嘗試提出一假設：即磁場之加入可使碳酸鈣過飽和溶液中的分子聚集體由親方解石型態轉為親文石型態，由於文石結構不易黏附於異種物質上，即造成方解石晶體成長減慢、文石成長加速、且成核較容易出現文石之結果。為驗證此假設，進行之實驗包括各種定組成條件下流體化床、攪拌槽中之文石受磁成長實驗及受磁成核實驗等，以下對定組成法原理及各種實驗方法作一簡介。

3-2 定組成法原理

定組成方法藉由一組自動滴定系統，隨時補充某項消耗的離子，使水溶液中各離子濃度不因反應而發生改變。以 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 的系統為例，在碳酸鈣晶體成長的過程，水溶液中的 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 兩種離子會消耗，此時自動滴定系統的鈣離子電極會即時偵測到濃度下降的訊息，並將信號傳送給電位控制器，控制器接受信號後與實驗初始設定值比較，發現電位偏低的誤差即輸出命令給滴定器，由滴定器補充等量的 CaCl_2 及 Na_2CO_3 ，直到電位回升才停止，如此可使溶液中的 Ca^{2+} 及 CO_3^{2-} 的濃度維持不變。

雖然由於補充的 CaCl_2 及 Na_2CO_3 溶液中含有不消耗的 Na^+ 及 Cl^- 兩項離子，會導致兩者的累積。但 Na^+ 、 Cl^- 幾乎不參與微溶物系中的錯合物反應，且造成離子強度的改變在5%之內，故不考慮此現象。

3-3 受磁成長實驗

流體化床中的成長實驗裝置如Fig. 3-1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2 L/min，將MagneGen Model 100永久磁鐵外夾於流化床(1)對溶液作用，床內有效強度約212.6 Gauss，或使溶液流經有效磁力強度高達1800 Gauss之Descal-A-Matic DC-3商用磁能鈍水器(4)受磁；受磁一指定時間後，添加文石晶種25g於流化床(1)中開始實驗，在使用MagneGen Model 100永久磁鐵時，可選擇將其移至分散板處(2)直接對晶種作用，或是不移動位置繼續作用於溶液，Descal-A-Matic DC-3磁能鈍水器由於管狀結構無法外夾於流化床，只能對溶液作用。實驗於攪拌槽中進行時之方法與流體化床大致相同，僅藉由閥(5)之控制，使過飽和溶液

不流經流體化床，而在流過Descal-A-Matic DC-3 磁能鈰水器後直接回到儲槽，晶種亦添加於儲槽中。啟動定組成裝置，包括電極(9, 15, 16)及自動滴定儀器(17-23)，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，繪出滴定曲線，成長速率(G)即可由曲線斜率及後述之式 (3-10) 推算。

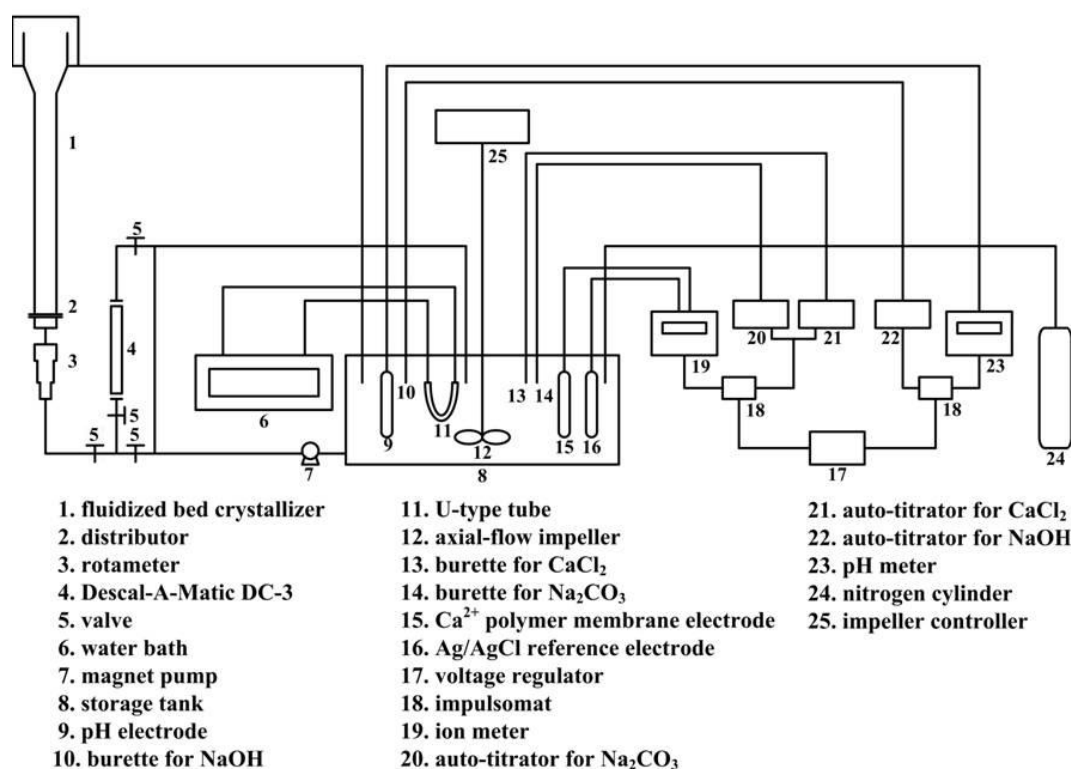
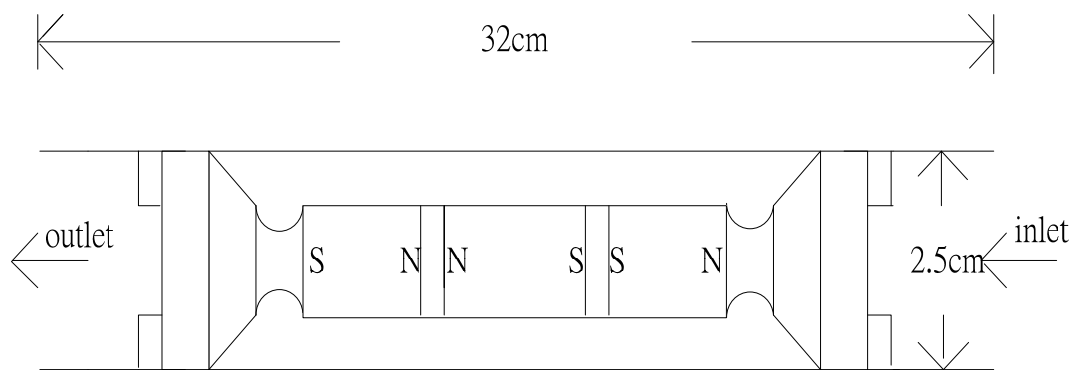


Fig. 3-1 Aparatus of constant-composition method

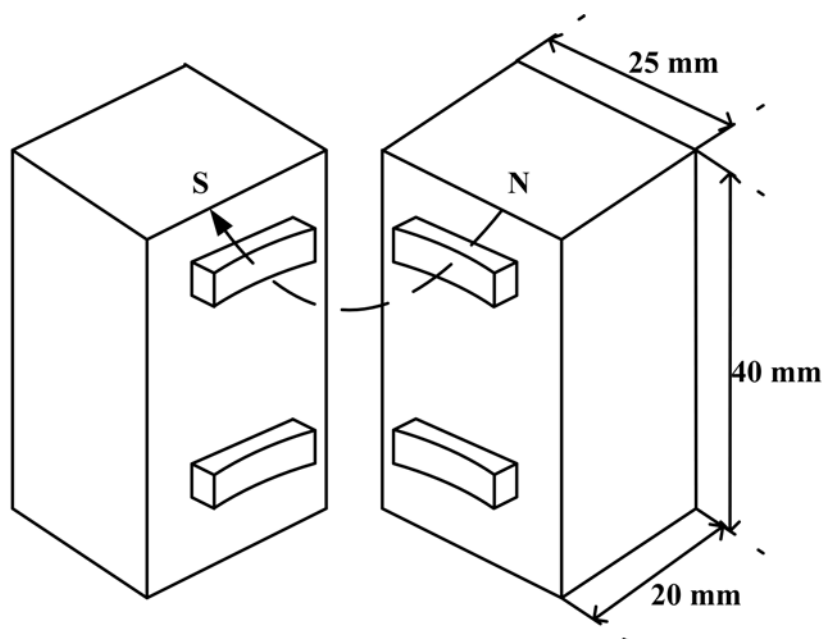
本研究使用的 Descal-A-Matic DC-3 帝斯卡鈰水器構造如 Fig. 3-2，在 Gruber and Carda (1981)分類法中屬於 Class III 式，其內部有三組永久磁鐵，成 S--N, N--S, S--N 的方式排列，外殼為鋼管，永久磁鐵與外殼間的環狀空隙供流體通過，磁力線與流體方向成垂直分佈，環狀空隙處測得的磁強度為 0.18T。MagneGen Model 100 原屬於 Class I 式，但本研究使用一組(二個)，如 Fig. 3-3，夾於流化床外，則磁力線可穿過流化床，而與流體流動方向正交，而產生近似於 Class III 式磁場的效果。



Magnetic flux density: 1800 Gauss

Maximum water flow rate: 3 GPM (11.3 LPM)

Fig. 3-2 The Descal-A-Matic DC-3 magnetic field device.



Nominal intensity: 1265.6 Gauss

Fig. 3-3 The MagneGen Model 100 permanent magnets.

3-4 晶體成長速率計算

微溶物系晶體成長速率，一般定義為單位面積的質量變化率，如下式表示：

$$R_g \equiv \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{\rho_s dV_s}{A dt} \quad (3-1)$$

R_g ：傳統的晶體的成長速率

V_s ：晶體的體積

A ：晶體的面積

ρ_s ：晶體密度

t：時間

為方便表示晶體的大小及面積，定義特性長度(characteristic length)L，如下列二式：

$$V_s = f_v L^3 \quad (3-2)$$

$$A = f_s L^2 \quad (3-3)$$

f_s ：體積形狀因子(volume shape factor)

f_v ：面積形狀因子(area shape factor)

將式(3-16)與式(3-17)代入式(3-15)，並以直線成長速率(Linear growth rate)表示晶體的成長速率，可得：

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{f_s dm}{3f_v \rho_s A dt} \quad (3-4)$$

根據質量守恆，若結晶過程中可忽略成核、凝聚或晶體破損等現象，則晶體的成長速率等於溶液中溶質濃度的減少速率，可以下列式子表示：

$$\frac{dm}{dt} = M \left(-\frac{dn}{dt} \right) \quad (3-5)$$

M: 晶體分子量

N: Ca^{2+} 的莫耳數

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{f_s M}{3f_v \rho_s A} \left(-\frac{dn}{dt} \right) \quad (3-6)$$

由比表面積 S_v (Specific Surface Area)的定義：

$$S_v \equiv \frac{A}{W} = \frac{f_s L^2}{f_v L^3 \rho_s} \quad (3-7)$$

W：晶體的質量

將式(3-7)代入式(3-6)得

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{LM}{3W} \left(-\frac{dn}{dt} \right) \quad (3-8)$$

$$\text{其中 } -\frac{dn}{dt} = \frac{d[(V_0[Ca^{2+}] + V_a[Ca_*^{2+}]) - V[Ca^{2+}]]}{dt}$$

$$= \frac{d[V_a([Ca_*^{2+}] - [Ca^{2+}])]}{dt} = ([Ca_*^{2+}] - [Ca^{2+}]) \frac{dV_a}{dt}$$

(3-9)

$$G = \frac{LM}{3w} ([Ca_*^{2+}] - [Ca^{2+}]) \frac{dV_a}{dt} \quad (3-10)$$

式中， V_0 ：原先溶液體積

V_a ：加入補充液體積

V ：總體積 ($V_0 + V_a$)

$[Ca^{2+}]$ ：原先溶液濃度

$[Ca_*^{2+}]$ ：加入補充液濃度

3-5 受磁成核實驗

成核實驗方法與成長實驗類似，但配製之溶液過飽和度較高，且不在流化床中添加文石晶種。本研究進行二種不同操作方式之成核實驗，分述如下：第一種方式同謝榮忠(2004)之成核實驗方法，溶液固定過飽和度 $\sigma_{cal} = 5.0$ ，但提高pH值至 11.5-12.0，然後使溶液在Fig. 3-1 裝置中經Descal-A-Matic DC-3 磁場循環直到成核，其間並以定組成法控制過飽和條件不變，然後收集晶核乾燥後，以光學顯微鏡觀察其晶型，以探討pH值與磁場效果之競爭效應。第二種方式則降低溶液過飽和度至 $\sigma_{cal} = 2.23$ ，使溶液於系統中經MagneGen Model 100 循環磁化一指定之長時間後，迅速加入NaOH調整pH至 12.5，在強鹼環境下，溶液中之碳酸鈣會因溶解度降低而析出(Gal et al., 1996)，過濾溶液收集碳酸鈣晶體，經去離子水及 95 %酒精清洗乾燥後，以SEM觀察其晶貌，並以XRD確定方解石與文石之比例，以探討文石成長實驗與成核實驗的對應關係。

第四章 結果與討論

本章量測文石晶種在二種不同系統一流體化床及攪拌槽中的成長速率，其差異為在流體化床中可比較受磁位置不同對文石成長之影響，在攪拌槽中易於控制溫度，故可進行不同溫度下之文石成長實驗；然後將成長速率與成核實驗結果做一對比，嘗試提出一文石在磁場作用下之成長機制。

4-1 流體化床中之文石成長實驗結果

4-1-1 磁場作用區域對文石成長速率的影響

為了確定磁場作用區域對文石成長速率的影響，先進行一組溶液不先循環受磁的成長實驗，固定操作條件為： $\text{pH} = 9.0$, $I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 0.73$, $R = 5.54$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，將MagneGen Model 100 永久磁鐵夾在溶液區或晶種區後，就立刻加入文石晶種開始實驗，由電腦記錄滴定曲線，如Fig. 4-1 所示，各時間點換算的瞬時成長速率則列於Table 4-1。圖中三條滴定曲線斜率均隨時間增加而增加，但Model 100 作用於晶種區之滴定曲線(a)初始斜率較大，換算 500 s時瞬時成長速率約為 $0.468 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ ，之後斜率仍緩慢增加，作用於溶液區之滴定曲線，則無論是作用在晶種區前(c)或後(b)，斜率初始值均較小，500 s時分別為 $0.166 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 及 $0.184 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 左右，約需 6000 秒左右，才會與作用於晶種區所得的曲線(a)趨於平行，此時三個作用區域的成長速率均為 $0.5 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 以上。由三條滴定曲線可發現，磁場直接作用於晶種區之效果最好，作用於溶液區則需較長時間才可發揮與作用於晶種區相同的效應，且作用於晶種區前或後，對文石成長造成的影響差別不大。

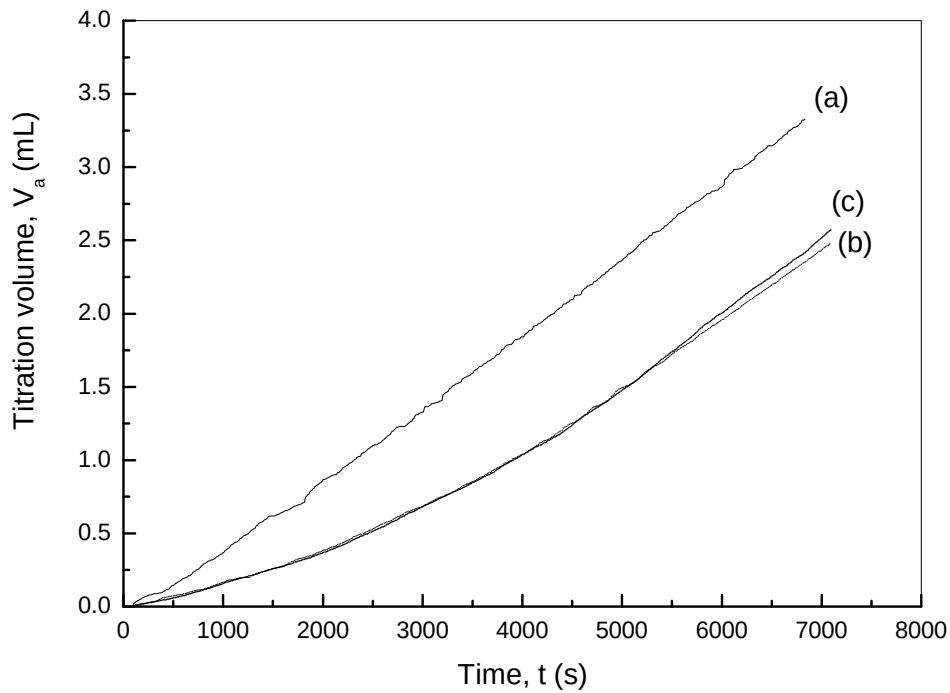


Fig. 4-1 Titration curves recorded by the auto-titrator under condition of pH = 9.0, $I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 0.73$, $R = 5.54$, and $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, with different magnetization positions.

(a) seeds zone

(b) solution zone (after)

(c) solution zone (before)

Table 4-1 Growth rate of aragonite in Fig. 4-1 at different time.

Time, t (s)	Growth rate, G (10^{-10} m/s)		
	seeds zone	solution zone (after)	solution zone (before)
500	0.468	0.184	0.166
3600	0.519	0.374	0.385
6000	0.558	0.521	0.554

4-1-2 受磁時間對文石成長速率的影響

設定溶液條件為 $I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 0.73$, $R = 5.54$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，但改變溶液 pH 在 8.5-10.0 之間。在成長實驗進行前，溶液先經 MagneGen Model 100 永久磁鐵或 Descal-A-Matic DC-3 磁能鈍水器循環受磁一指定時間。加入晶種開始實驗後，MagneGen Model 100 可改變不同位置作用於溶液區或晶種區，Descal-A-Matic DC-3 磁能鈍水器則因其為管狀構造而只能對溶液作用。實驗所得成長速率與溶液 pH 值之關係如 Fig. 4-2 所示，其中 DAM 代表使用

Descal-A-Matic DC-3 鈍水器，seeds與solution分別代表實驗開始後Model 100 作用於晶種區或溶液區，後面的 90 min與 20 h則代表實驗開始前溶液之受磁時間。由圖中六條線之共同趨勢得，無論磁場種類與溶液受磁時間為何，pH值愈高，文石成長速率愈低，以Descal-A-Matic鈍水器而言，pH = 8.5 時可達 1.269×10^{-10} m/s，但pH = 10.0 時僅 0.918×10^{-10} m/s；比較Descal-A-Matic鈍水器與Model 100，溶液先經Descal-A-Matic鈍水器受磁 90 分鐘的文石成長速率，比溶液先經Model 100 受磁 20 小時情況下更快，可見磁力強度是影響磁場效果最主要的因素；使用Model 100 磁鐵時，溶液受磁時間愈長，文石成長速率愈快。作用區域不同，也會對文石成長速率產生些微影響，溶液受磁時間較短時，Model 100 作用於晶種區的成長速率略高於作用於溶液區，但若溶液已受磁一較長時間，則作用於晶種區或溶液區幾乎沒有差異。溶液先經Descal-A-Matic鈍水器受磁 90 分鐘或 20 小時之文石成長速率差距亦小，最高分別約為 1.210×10^{-10} m/s及 1.269×10^{-10} m/s。

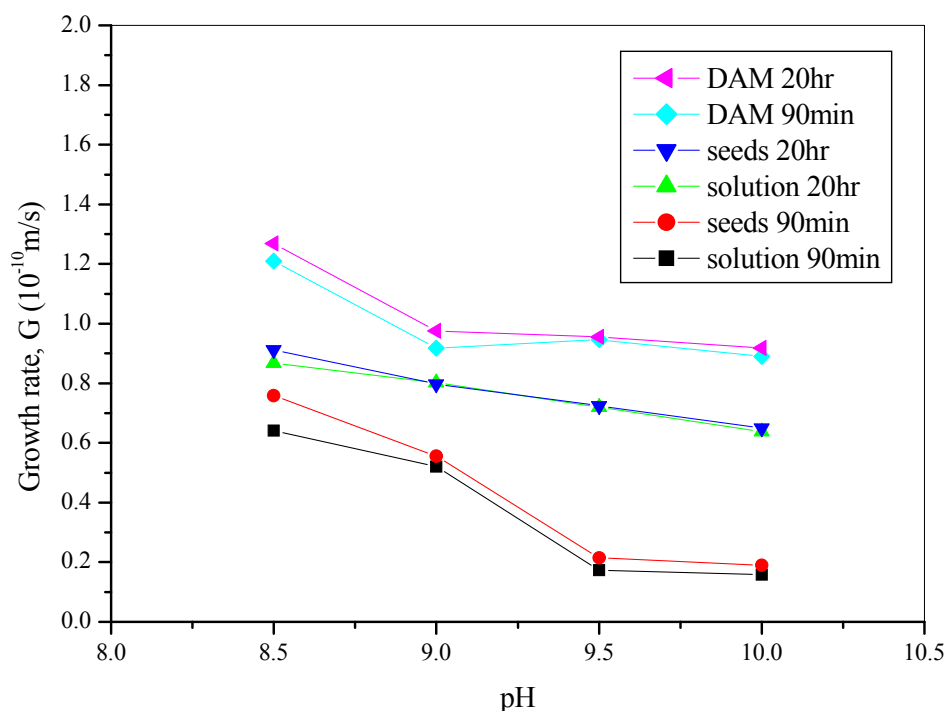


Fig. 4-2 Growth rate of aragonite under different solution pH with other parameters fixed at $I = 0.018$ M, $\sigma_{\text{ara}} = 0.73$, $R = 5.54$, and $T = 25$ °C.

DAM: data of Descal-A-Matic DC-3 as magnetic field

Seeds: data of MagneGen model 100 act on aragonite seeds

Solution: data of MagneGen model 100 act on bulk solution

where 20 h, 90 min stand for the premagnetization time

4-1-3 過飽和度對文石成長速率的影響

改變各種溶液過飽和度，固定成長條件為 $\text{pH} = 9.0$, $I = 0.018 \text{ M}$, $R = 5.54$ ，文石成長實驗結果如Fig. 4-3 所示，比較各種磁場作用 90 min後之效果，仍然是Descal-A-Matic DC-3 最好，Model 100 作用於晶種區次之，作用於整體溶液則效果較差。然而文石成長速率與溶液過飽和度間之關係，卻與謝榮忠（2004）方解石之實驗結果迥異，文石成長速率並未隨過飽和度提高而增加，而是先在 $\sigma_{\text{ara}} = 0.73$ 左右處有一極大值，再提高過飽和度則成長速率反而下降，然後在 $\sigma_{\text{ara}} = 1.25$ 之後又開始上升。

猜測此特殊結果可能與文石非碳酸鈣最穩定之晶型、且溶液受磁未必完全有關有關，在溶液過飽和度甚低(<0.73)時，因過飽和度為晶體成長之驅動力，故文石成長速率隨過飽和度提高而增加；但由於較高過飽和度會促成最穩定的晶型（即方解石）生成，減低介穩晶型（即文石）之比例(Tai and Chen, 1998)，因此在 σ_{ara} 介於 0.732 至 1.08 之間時，高過飽和度（促成方解石）會與磁場效應（促成文石）產生競爭，而使文石成長速率下降；再提升過飽和度(>1.08)，則成長之驅動力更強，故文石與方解石之成長速率均提升。

如 4-1-2 節所述，磁場之作用需一段時間後才可完全發揮，約 20 h後成長速率才較穩定，故同樣採Descal-A-Matic DC-3 為磁力來源，但延長其作用時間至 20 h才開始文石成長實驗，在溶液條件 $I = 0.018 \text{ M}$, $R = 5.54$, $T = 25^\circ\text{C}$ 下，改變 pH 為 8.5-9.0， σ 在 0.7321-2.1177 之間，則實驗所得成長速率與溶液相對過飽和度之關係如Fig. 4-4 所示，圖中 $\square$ 及 $\triangle$ 分別代表 $\text{pH} = 8.5$ 及 9.0 之成長速率。由圖中二組數據之遞增趨勢可知，在過飽和溶液充分受磁的情況下，文石成長之速率隨溶液相對過飽和度增大而加快，而前一年度進行之成長實驗得到的跳動結果，推測應為溶液受磁未完全所致。在選定的 σ_{ara} 變化區間內， $\text{pH} = 9.0$ 下的成長速率會由 $0.975 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 增加至 $1.785 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ ， $\text{pH} = 8.5$ 時，文石成長速率比 $\text{pH} = 9.0$ 時更快，最高可達 $2.780 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ ，顯示較低的 pH 值是文石晶體成長的有利條件。

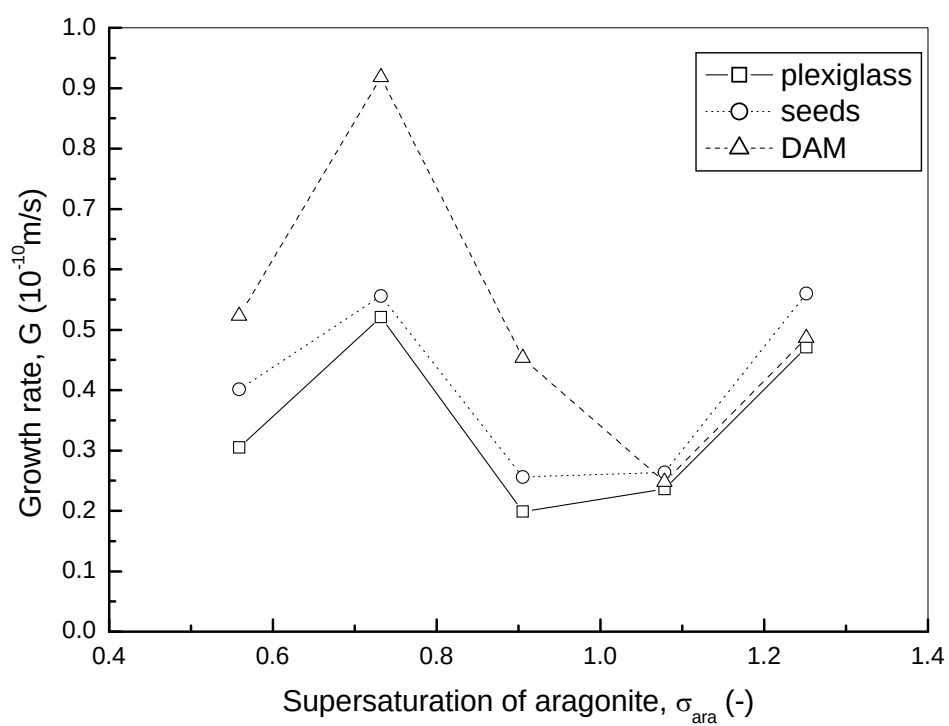


Fig. 4-3 Relationship between aragonite growth rate and relative supersaturation under different magnetization condition, with solution properties: pH = 9.0, I = 0.018 M, R = 5.54, and T = 25 °C.

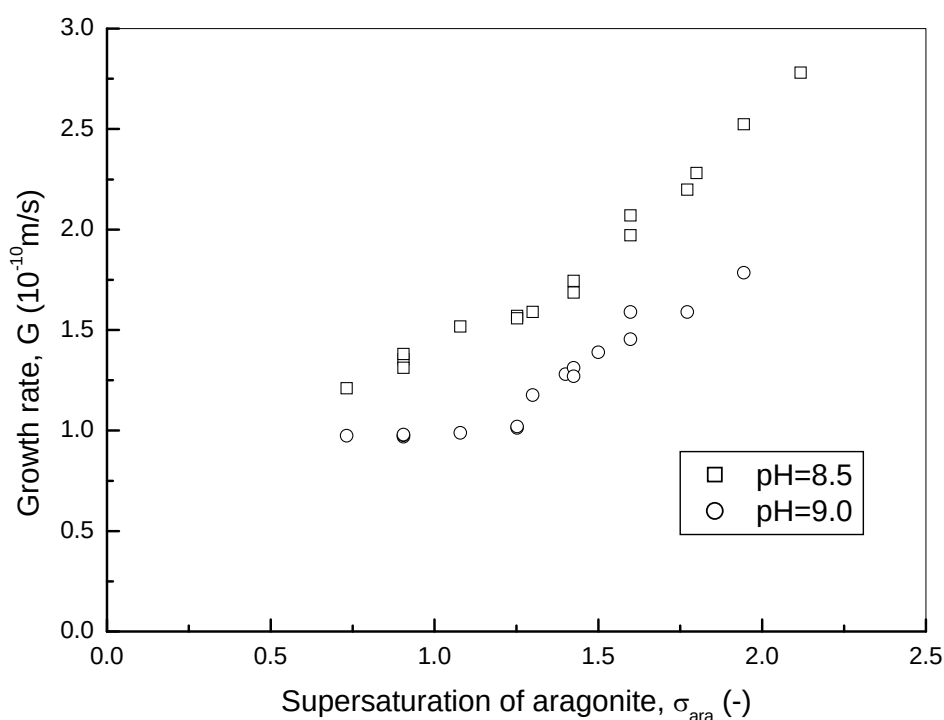


Fig. 4-4 Relationship between aragonite growth rate and relative supersaturation in supersaturated solution premagnetized by Descal-A-Matic for 20 h, with solution properties: $I = 0.018$ M, $R = 5.54$, $T = 25$ °C.

□: aragonite growth rate under pH = 8.5

○: aragonite growth rate under pH = 9.0

4-1-4 離子活性比對文石成長速率的影響

改變 R 值的實驗，固定成長條件為 $pH = 9.0$, $I = 0.018$ M, $\sigma = 1.0$ ，在Descal-A-Matic DC-3 作用下進行，發現在 $R = 1.0$ 、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 1.0 則成長速率逐漸增大，如Fig. 4-5 所示。

在無磁場的情況下，文石晶種難以成長，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分子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（2004）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 $R = 1.0$ 時成長速率甚低，而謝榮忠（2004）的實驗中，此時磁場對方解石成長幾乎無抑制效

果， $R = 1.0$ 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。

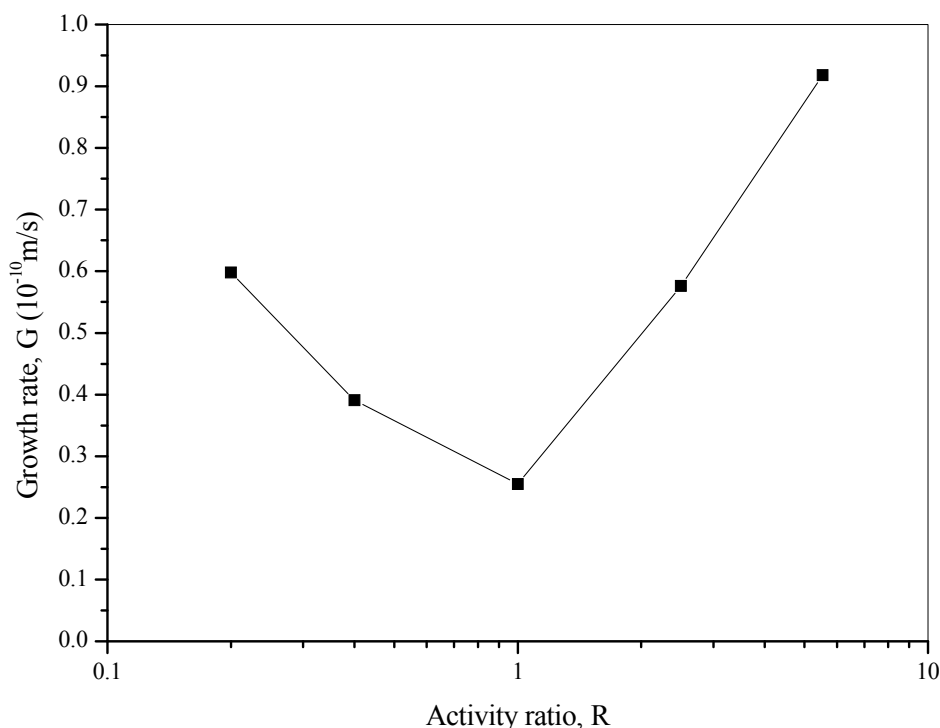


Fig. 4-5 Growth rate of aragonite under different activity ratio with other parameters fixed at $\text{pH} = 9.0$, $I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 0.73$, and $T = 25^\circ \text{C}$.

4-2 攪拌槽中之文石成長實驗結果

4-2-1 常溫、磁場作用下 pH 對成長速率的影響

在常溫 25°C 下，設定溶液條件為 $I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 0.91$, $R = 5.54$ ，但改變溶液 pH 在 8.5-10.0 之間。實驗所得成長速率與溶液 pH 值之關係如 Fig. 4-6 所示，實驗發現 pH 值愈高，文石成長速率愈低， $\text{pH} = 10.0$ 時，文石成長速率僅為 $0.871 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 。流化床中亦得到相同之趨勢（如 Fig. 4-2），顯示不論在流化床或攪拌槽中，高 pH 皆為文石成長之不利環境。

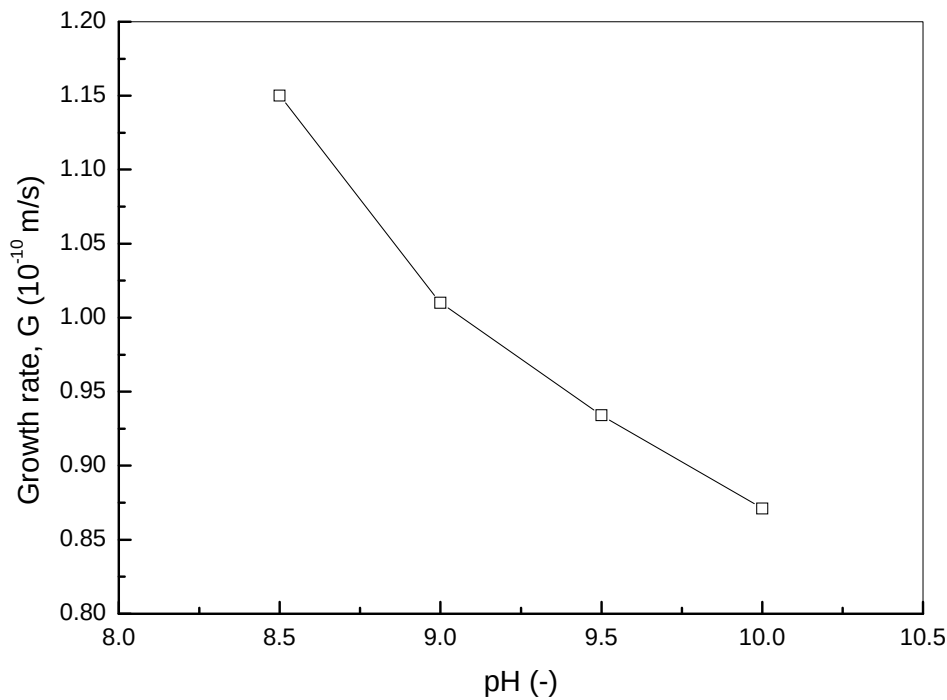


Fig. 4-6 The aragonite growth rates under different levels of pH in the presence of the Descal-A-Matic DC-3 in the stirred tank system. ($I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 0.91$, $R = 5.54$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

4-2-2 常溫、磁場作用下過飽和度對成長速率的影響

本項實驗探討的變數為過飽和度，但由於攪拌槽內擾動較流化床中激烈，過飽和度高於 1.42 溶液即會產生初成核，故選定變化範圍為 0.73 至 1.42。實驗結果如 Fig. 4-7 中◇數據點所示，文石成長速率會隨過飽和度升高而加快，過飽和度增為二倍時，成長速率亦增為二倍左右，若與流化床中的文石成長速率比較（如 Fig. 4-7 中□數據點所示），發現在低過飽和度時，文石在流化床或攪拌槽中的成長速率接近，但在過飽和度超過 1.08 之後，攪拌槽中測得之成長速率會明顯高於流化床中所得，此結果是由於在低過飽和度時，擴散阻力易於消除，故攪拌槽與流化床中成長速率差異不大，而在高過飽和度下，擴散阻力對成長速率的影響愈顯重要(Tai, 1997)，攪拌槽中的激烈擾動有助於消除此擴散阻力，故成長速率會明顯高於流化床的數據。

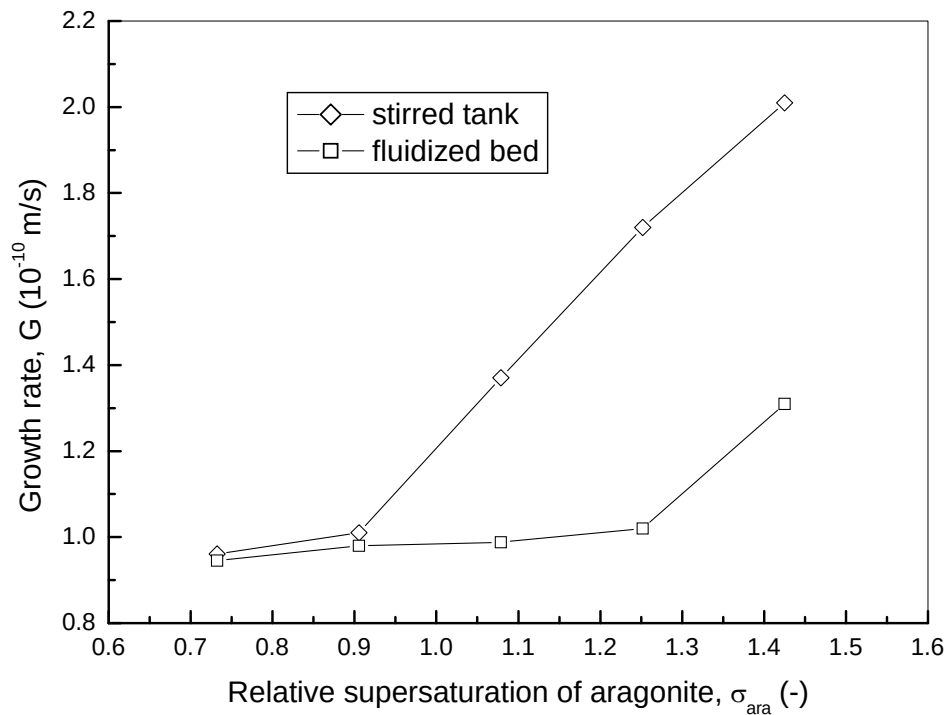


Fig. 4-7 The aragonite growth rates under different levels of supersaturation in the presence of the Descal-A-Matic DC-3. (pH = 9.0, I = 0.018 M, R = 5.54, T = 25 °C)

◇: the stirred tank system

□: the fluidized bed system

4-2-3 溫度對文石成長速率的影響

因受限於鈣離子電極之最高承受溫度為 40 °C，故本節成長實驗的溫度操作在 25-40 °C 之間，探討溫度對文石成長速率的影響。為方便比較結果，即使是不受磁的實驗，仍將溶液不經磁場循環 20 h 再開始實驗。結果如 Fig. 4-8 所示，其中 ◇ 與 □ 數據點分別代表不加磁場及加入磁場作用之成長速率，發現在不受磁情況下，25 °C 時文石晶種幾乎沒有成長的現象，此與流化床中的結果類似，推論是無磁場且低溫環境下，沒有利於文石存在的條件 (Tai and Chen, 1998)，但隨著溫度升高，文石成長速率開始上升，到 40 °C 時可達 0.953×10^{-10} m/s；在受磁情況下之成長速率比未受磁時更快，且亦有類似趨勢，溫度由 25 °C 提升至 40 °C，可使文石成長速率由 1.01×10^{-10} m/s 提高到 1.76×10^{-10} m/s，顯示溫度提升與磁場加入，是文石成長的有利環境。

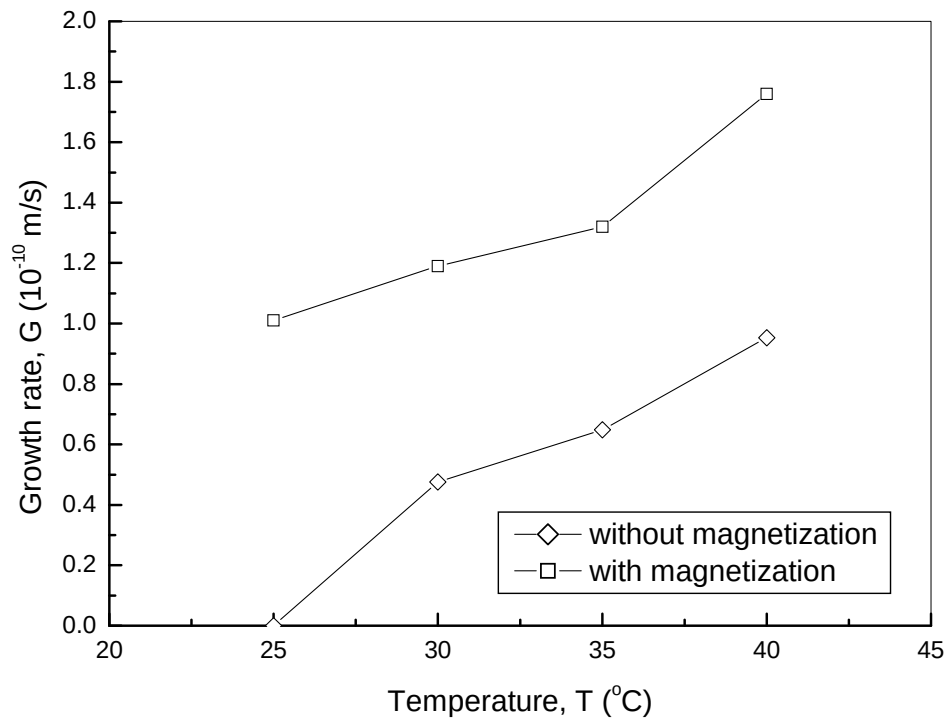


Fig. 4-8 The aragonite growth rates under different temperature. (pH = 9.0, I = 0.018 M, $\sigma_{\text{ara}} = 0.91$, R = 5.54)
 ◇: in the absence of the Descal-A-Matic DC-3
 □: in the presence of the Descal-A-Matic DC-3

4-2-4 高溫下過飽和度對成長速率的影響

本節實驗觀察 40 °C 高溫下文石成長速率隨過飽和度變化的情形，並蒐集數據以進行下一節欲討論的成長模式分析。為避免初成核產生，過飽和度亦選擇控制在 0.73 至 1.42 之間。結果如 Fig. 4-9 所示，其中 ◇ 與 □ 數據點分別代表不加磁場及加入磁場作用之成長速率，圖中二條線之共同趨勢可看出，無論是否加入磁場，高溫下之文石成長速率亦隨過飽和度升高而加快，與常溫下之趨勢相同（如 Fig. 4-7）。但無磁場作用下在 $\sigma_{\text{ara}} = 1.25$ 時即會產生初成核，顯示磁場作用可提高初成核發生所需之過飽和度，謝榮忠（2004）亦指出，磁場可延長碳酸鈣的成核引發時間，可見磁場具有抑制初成核發生的效果。

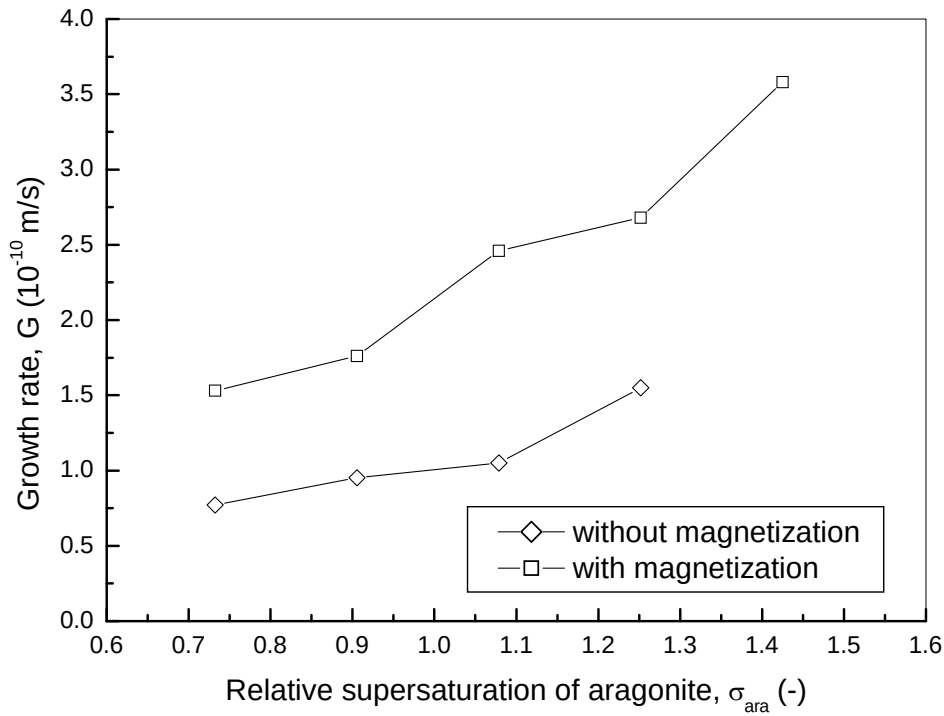


Fig. 4-9 The aragonite growth rates under high temperature and different levels of supersaturation in the stirred tank system. (pH = 9.0, I = 0.018 M, R = 5.54, T = 40 °C)

◇: in the absence of the Descal-A-Matic DC-3

□: in the presence of the Descal-A-Matic DC-3

4-2-5 文石成長速率式中參數之求取

對晶體成長來說，過飽和度為最主要的驅動力，故本節以總成長速率式（式（4-1））分析攪拌槽中文石的成長模式，然後利用總反應係數 K_g 值來判斷磁場與溫度何者對文石成長的影響比較大。

$$G = K_g \sigma_{ara}^n$$

(4-1)

將 4-2-2 節、4-2-4 節中所得三組文石成長速率對過飽和度的資料，以 σ_{ara}^n 為x軸、G為y軸作圖然後線性回歸，其斜率即為 K_g 值。在 $n = 0.9-2.1$ 的範圍中，以 $n = 1.4$ 時，三條回歸直線之偏差值 R^2 最接近 1，如Fig. 4-10 所示，意即不論在高溫加磁場(□)、常溫加磁場(◇)、高溫無磁場(△)三種情況下，均以 $n = 1.4$ 最能代表真實的成長速率與過飽和度之間的關係。三種情況下所得之 K_g 值分別為 2.1035×10^{-10} 、 1.2339×10^{-10} 、 1.0634×10^{-10} m/s，由 K_g 值大小可知，高溫加磁場對文石晶體成長之助益最大，其次為常溫加磁場，若僅有高溫而無磁場作用則對文石成長幫助較小，且溫度效應與磁場效應具有加成性。

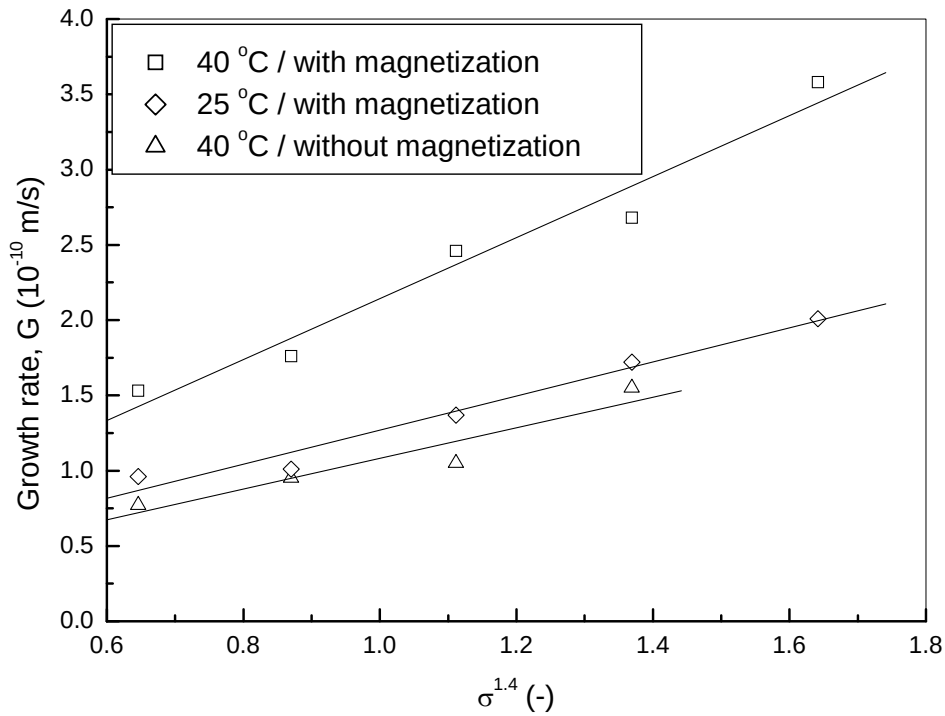


Fig. 4-10 The overall aragonite crystal growth kinetics analysis with $n = 1.4$. (pH = 9.0, $I = 0.018$ M, $R = 5.54$)
 $\square$: 40 °C, with Descal-A-Matic DC-3 ($y = 2.1035 \times 10^{-10} x$, $R^2 = 0.9477$)
 $\diamond$: 25 °C, with Descal-A-Matic DC-3 ($y = 1.2339 \times 10^{-10} x$, $R^2 = 0.9431$)
 $\triangle$: 40 °C, without Descal-A-Matic DC-3 ($y = 1.0634 \times 10^{-10} x$, $R^2 = 0.8953$)

4-2-6 更高溫度下文石成長速率之預測

由前面幾節的實驗結果發現，在各種過飽和度下，常溫及磁場作用下之文石成長速率，均會比高溫但無磁場之成長速率高約 15 %，可推測在高於 40 °C 的某一溫度下，單純由溫度造成的文石成長速率會與常溫下磁場造成的成長速率相同。另一方面，由 4-2-3 節可得，在各種溫度下，磁場作用下的文石成長速率均會高於無磁場作用之速率，但其高出之比率會隨著溫度上升而下降，亦可推測在高於 40 °C 的某一溫度下，有無磁場作用將不再影響文石成長速率。

但本研究受限於鈣離子電極之最高承受溫度，實驗部份僅能在 40 °C 以下進行，故本節使用 Arrhenius equation (式 (4-2)) 來推測 40 °C 以上之文石成長速率。

$$G = G^0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (4-2)$$

$$\ln G = \ln G^0 - \frac{\Delta E}{RT} \quad (4-3)$$

取對數後可得式 (4-3)，以 $1/T$ 為 x 軸、 $\ln G$ 為 y 軸作圖，如 Fig. 4-11 所示，

所得回歸直線斜率即為 $-\Delta E/R$ ，進而求出成長反應活化能 ΔE 在無磁場及加入磁場作用下分別為 54,752 及 27,405 J/mol，磁場可降低活化能約 50 %，而由常溫、磁場作用下的文石成長速率代入此方程式，可求出無磁場作用下，溫度上升至 41.2 °C 時，其成長速率會與常溫、磁場作用下的速率相同，即在 41.2 °C 下單獨由溫度造成的效應將與磁場在常溫下造成的效應強度相同。繼續以 Arrhenius equation 推測更高溫度下的受磁及未受磁的成長速率，如 Fig. 4-12 所示，二條線分別代表受磁及未受磁的文石成長速率，二線交於約 57 °C 附近，即此溫度下有無受磁之文石成長速率應會相等。

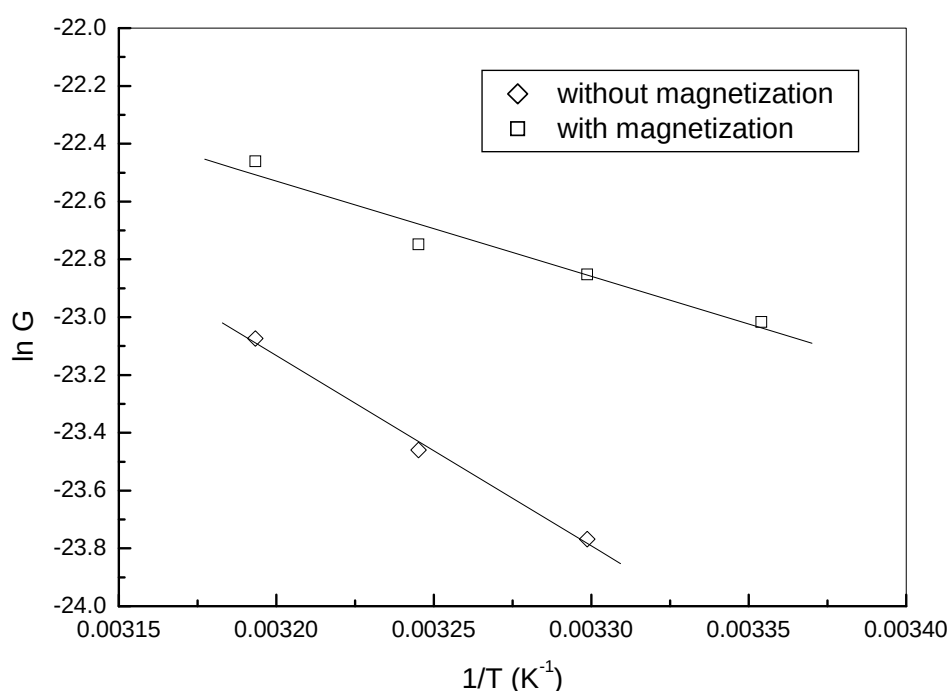


Fig. 4-11 Activation energy analysis of the aragonite crystal growth using Arrhenius equation. (pH = 9.0, I = 0.018 M, $\sigma_{\text{ara}} = 0.91$, R = 5.54)

◇: without Descal-A-Matic DC-3 ($y = -6585.57 x - 2.06$, $R^2 = 0.9946$)

□: with Descal-A-Matic DC-3 ($y = -3296.29 x - 11.98$, $R^2 = 0.953$)

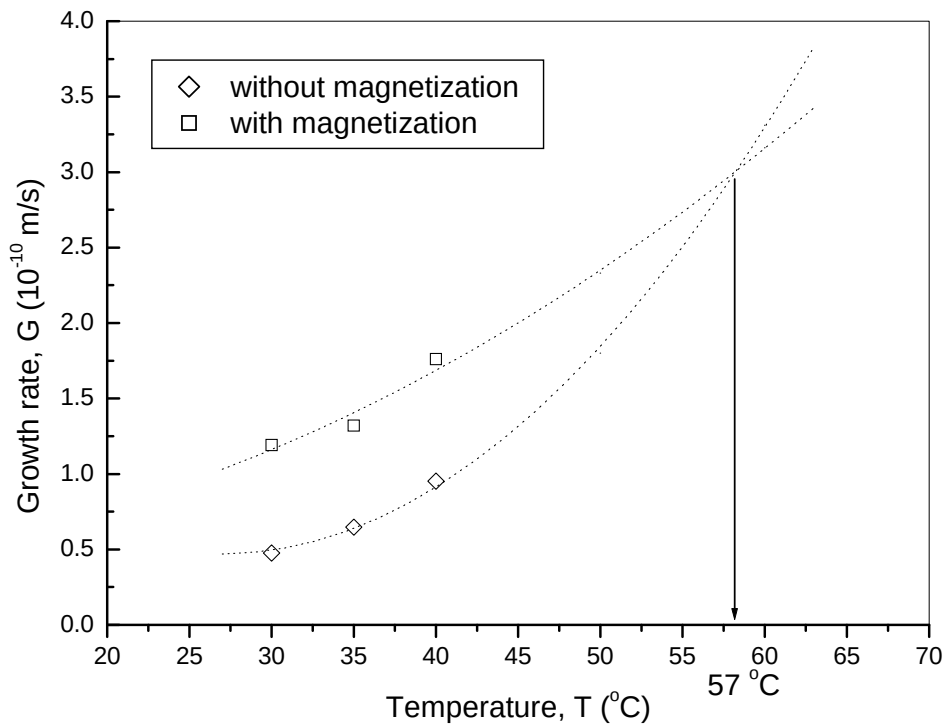


Fig. 4-12 The aragonite crystal growth rates under different temperatures. The data points are the growth rates measured by the growth experiments, and the dash lines are the estimated value with Arrhenius equation. (pH = 9.0, I = 0.018 M, $\sigma_{\text{ara}} = 0.91$, R = 5.54)
 ◇: in the absence of the Descal-A-Matic DC-3
 □: in the presence of the Descal-A-Matic DC-3

4-3 成核實驗結果

4-3-1 pH 值對溶液受磁成核之影響

由謝榮忠 (2004) 之成核實驗實驗結果可知，磁場可使 pH = 9.0、 $\sigma = 3.0$ -5.0 過飽和溶液之成核之主要晶型由方解石轉為文石，且過飽和度愈低、成核後循環時間愈長，則文石之比例愈高。本小節實驗沿用謝榮忠 (2004) 之實驗方法，但提高溶液之 pH 值至 11.5-12.0，成核後直接取出晶核不再循環，以觀察磁場效應與 pH 值效應之競爭。由於晶核數量不多，故以光學顯微鏡觀察並判斷其晶型。結果發現在 pH > 12.0 的情況下，晶核晶貌呈菱形，如 Fig. 4-13 (A)，研判其晶型為方解石；但若將溶液 pH 降至 11.5，已有少量晶核為雙瓣花狀及針狀晶貌，如 Fig. 4-13 (B)，顯示已有文石出現。故溶液 pH 愈高，愈有利於方解石生成，即使加入磁場亦不易使晶型轉為文石。此結果與改變 pH 值之文石受磁成長實驗結果 (Fig. 4-2) 對照，可知磁場的作用及較低的溶液 pH 值，均有利於文石晶型的存在，亦與謝榮忠 (2004)、Tai et al. (1998) 的結論一致。

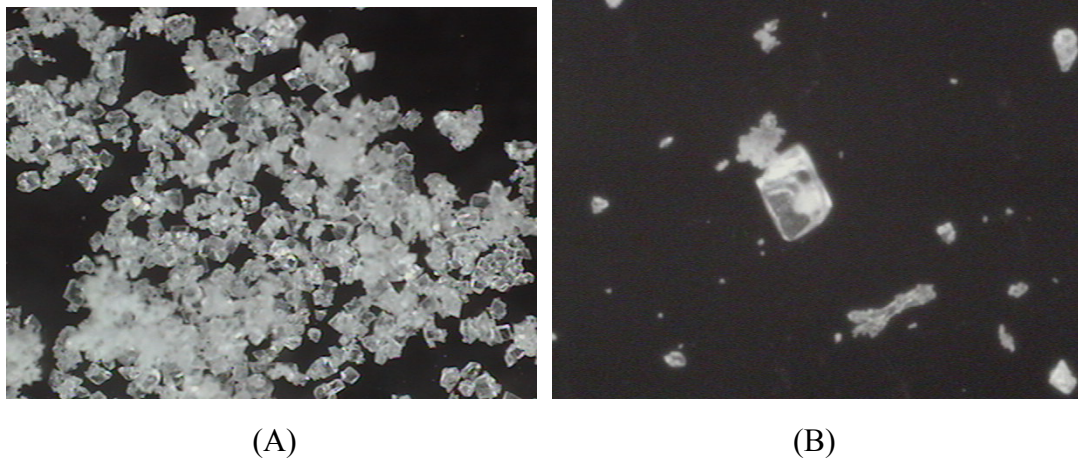
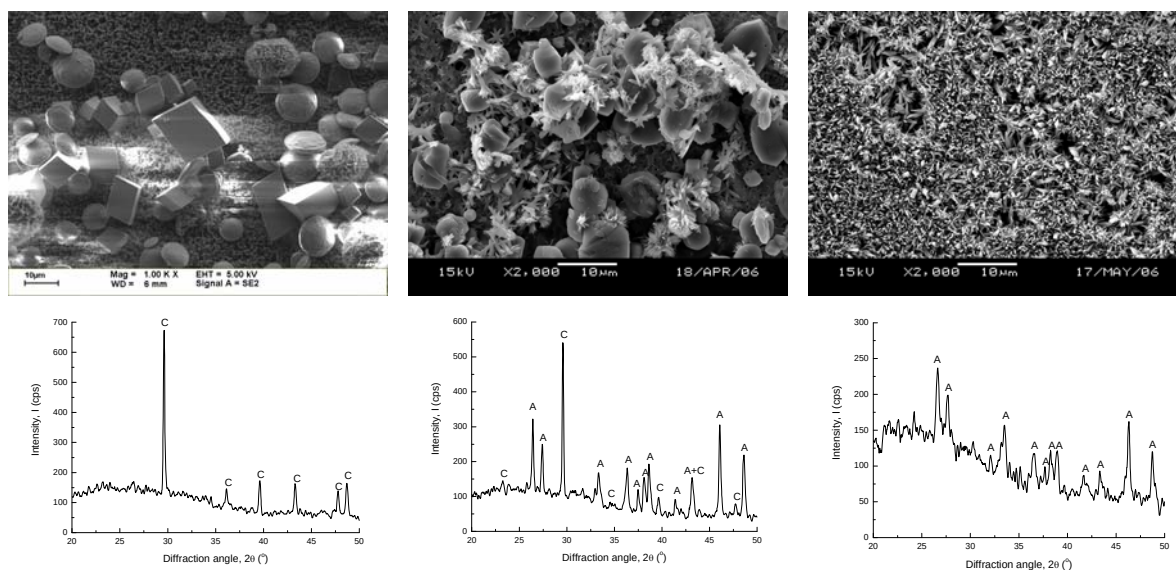


Fig. 4-13 The photographs of the CaCO_3 precipitation obtained from solutions with different level of pH in the presence of the magnetic field. ($I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{cal}} = 5.0$, $R = 5.54$)
 (A) pH = 12.0, 100X
 (B) pH = 11.5, 400X

4-3-2 受磁時間對碳酸鈣晶型的影響

由 4-1-2 節成長實驗看來，磁場效能需作用一段時間後才能發揮，為避免成核現象在溶液未完全受磁即發生，故本節改良謝榮忠（2004）的成核實驗，選定溶液條件 pH = 9.0, $I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 1.42$, $R = 5.54$ ，經 MagneGen Model 100 永久磁鐵磁化 1-2 天，確定溶液中尚未有晶核產生後，添加 NaOH 調高溶液 pH 至 12.5，高 pH 下碳酸鈣因溶解度降低而析出，在 pH 之變化尚未對碳酸鈣晶型產生改變前，迅速收集析出之晶核作 XRD 及 SEM 分析，如 Fig. 4-14 所示，其中 (a), (b), (c) 分別代表溶液不受磁、受磁一天、受磁二天的結果。由圖中可看出，受磁時間對碳酸鈣晶核之晶貌與晶型影響甚大，未受磁的實驗所得晶核為方塊狀或球狀，由 XRD 分析得其晶型全為方解石；若於成核前先受磁一天，則針狀的文石比例明顯增加，約已佔 70 % 左右；若受磁二天才使成核發生，晶核已全轉為針狀文石，方解石則完全消失。



(a) without magnetization (b) magnetized for 1 day (c) magnetized for 2 day

Fig. 4-14 SEM photographs and X-ray diffraction patterns of CaCO_3 particles precipitated from the supersaturated solution by adjustment in pH after MagneGen Model 100 magnetization. (Original solution condition: pH = 9.0, $I = 0.018 \text{ M}$, $\sigma_{\text{ara}} = 1.42$, $R = 5.54$)

4-4 文石在磁場作用下之成長機制

於 3-1 節曾提出之假設，不僅不違背成長、成核之各項實驗結果，又可說明許多文獻中所提到之現象，分述如下：

1. 文石成長實驗觀察到，在不受磁之溶液中，文石幾乎不成長（如 4-2-3 節）。但謝榮忠（2004）則針對方解石之成長實驗提出相反之結果，方解石可在未受磁之溶液中成長，但加入磁場作用後成長逐漸趨緩甚至完全停止。此應為方解石與文石之分子結構及所屬之晶系不相同，故不易互相附著所致。
2. 過飽和溶液受磁愈久，文石之成長速率愈快，最後趨於一定值（如 4-1-2 節），而成核實驗亦與其有對應性（如 4-3-2 節）。故可推測磁場可使溶液中之 CaCO_3 分子聚集體，逐漸由親方解石型態轉為親文石型態，當大多數分子聚集體均已轉為親文石型態後，文石晶體之成長速率即可達到某一穩定數值，若設法使溶液中之 CaCO_3 沉澱出來，其晶型亦為文石。
3. 加入磁場作用與提升溫度均能使文石晶體成長加速，且二者之效果有加成性（如 4-2-3 節），顯示它們對 CaCO_3 溶液及晶體之影響應類似。而 Tai and Chen (1998) 之成核實驗已證實高溫下有助於文石之生成，於 58°C 下所得晶核更全數為文石，亦與本研究以 Arrhenius law 之預測結果相符（如 4-2-6 節）。
4. 磁場直接作用於文石晶種區之效果，比作用於溶液區域更好，但隨時間增長後，磁場作用位置對成長速率影響不大（如 4-1-1 節），可能因為當磁場加

在晶種區時，在晶種附近已轉相的親文石分子聚集體濃度較高，可立即吸附在文石晶種表面，造成成長現象，而當磁場加在溶液區時，轉相後的親文石分子聚集體濃度立即被未受磁之溶液稀釋，故觀察到的成長速率較低，但在大多數分子聚集體均因長時間受磁轉為親文石型態後，作用區域之差異性即可忽略。吳志高（2002）進行方解石之受磁成長實驗，提出磁場作用於方解石晶種區，可更大幅度抑制方解石之成長，亦可以分子聚集體轉相之觀點解釋，被吸附於方解石晶種表面的 CaCO_3 分子聚集體，經磁場作用後轉為親文石型態，即因不易附著而脫附。

5. Tai and Chen (1998)指出過飽和溶液在 Ca^{2+} 與 CO_3^{2-} 離子等量($R = 1.0$)時為一不利於文石存在之條件，謝榮忠（2004）亦指出在 $R = 1.0$ 時磁場之加入幾乎不會降低方解石之成長速率，本研究則發現在 $R = 1.0$ 時文石晶體有最低之成長速率（如 4-1-4 節）。因 CaCO_3 分子聚集體之總量一定，親文石型態與親方解石型態聚集體量互為消長關係，故在相同條件下會得到相反之晶體成長速率趨勢，且加入磁場亦無法改變在 $R = 1.0$ 溶液中，親方解石型態分子聚集體佔多數之情況。

由以上討論可確立出一套磁場對文石晶體成長所造成之影響機制：磁場可使過飽和溶液中之 CaCO_3 分子聚集體發生變化，由親方解石型態轉為親文石型態，然後造成文石晶體之成長。

第五章 結論

由成長實驗結果，無論在流體化床或攪拌槽中，若無磁場參與，則文石均不易成長，但只要加入磁場後即可發現文石成長現象，且低pH值、高過飽和度及R值遠離 1.0 時都是對文石成長有利的因素。在磁場效應的展現上，磁場強度愈高或溶液受磁時間愈長，則文石成長速率愈快，最後趨於一定值，若磁場直接對晶種作用，則效果可發揮得更快。在高溫實驗方面，文石成長速率隨溫度增加及磁場加入而提升，且二者有加成性，Tai and Chen (1998)亦提出高溫下 CaCO_3 之成核以文石為主，故推測對溶液中分子聚集體的影響應類似。成核實驗結果則顯示，磁場效應在高pH值且高過飽和度下不易發揮，但若降低過飽和度，待磁場作用一長時間後才使成核發生，則可發現晶核中有文石存在，文石之比例隨磁場作用時間增加而提高，與成長實驗之趨勢有約略的對應關係。雖以目前分析儀器之工程技術，尚無法直接觀測並明確指出磁場對 CaCO_3 過飽和溶液及晶體所產生的影響，但本研究提出之機制（如 4-4 節），已可充分解釋實驗觀察到之現象及結果，應為一相當可靠之理論。

參考文獻

- Baker J. S. and Judd S. J. "Magnetic Amelioration of scale formation," *Water Research*, **30**(2), 247-260 (1996)
- Barrett R. A., and Parsons S. A., "The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation," *Water Research*, **32**, (3), 609-612 (1998)
- Busch K. W., and Busch M. A., "Laboratory studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction," *Desalination*, **109**, 131-148 (1997)
- Busch K. W., Busch M. A., Parker D. H., Darling R. E., and McAtee Jr J. L., "Studies of a water treatment device that uses magnetic fields," *National Association of Corrosion Engineers*, **42**(4), 211-221 (1986)
- Dalas E., and Koutsoukos P. G., "The effect of magnetic fields on calcium carbonate scale formation," *Journal of Crystal Growth*, **96**, 802-806 (1989)
- Donaldson D., "Scale prevention and descaling," *Tube International*, **January**, 39-42, 49 (1988)
- Donaldson D., and Grimes S., "Lifting the scales from our pipes," *New Scientist*, **18**, 43-46 (1988)
- Gabrielli C., Jaouhari R., Maurin G., and Keddam M., "Magnetic water treatment for scale prevention," *Water Research*, **35**, (13), 3249-3259 (2001)
- Gal J. V., Bollinger J. C., Tolosa H., and Gache N., "Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition," *Talanta*, **43**, 1497-1509 (1996)
- Garside J., Mullin J. W., and Das S. N., "Growth and dissolution vessel," *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **13**, 299 (1974)
- Gehr R., Zhai Z. A., Finch J. A., and Rao S. R., "Reduction of soluble mineral concentration in CaSO_4 saturated water using a magnetic field," *Water Research*, **29**(3), 933-940 (1995)
- Glaser J., York J. L., and Campbell K. S., "Scale formation and prevention," in: *Principles of Desalination*, 2nd ed., Part B, pp. 627-678, Eds. Spiegler, K. S. and Laird, A. D. K., Academic Press, New York (1980)
- Harriott P., "Mass transfer to particles: Part I. Suspended in agitated tanks," *AIChE Journal*, **8**, 93 (1962)
- Hasson D. and Bramson D., "Effectiveness of Magnetic Water Treatment in Suppressing CaCO_3 Scale Deposition," *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24**, 588-592 (1985)
- Herzog R. E., Shi Q., Patil J. N., and Katz J. L., "Magnetic water treatment: the effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth," *Langmuir*, **5**, 861-867 (1989)

- Higashitani K., Kage A., and Katamura S., "Effect of magnetic field on formation of CaCO_3 particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, **156**, 90-95 (1993)
- Kirgintsev A. N., "Mechanism of the treatment of liquids," *Russian Journal of Physical Chemistry*, **45**, 477 (1971)
- Kobe S., Dražić G., Cefalas A. C., Sarantopoulou E., and Stražisar J., "Nucleation and crystallization of CaCO_3 in applied magnetic fields," *Crystal Engineering*, **5**, 243-253 (2002)
- Kobe S., Dražić G., McGuinness P. J., and Stražisar J., "The influence of the magnetic field on the crystallisation form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **236**, 71-76 (2001)
- Kronenberg K. J., "Experimental evidence for effects of magnetic fields on moving water," *Transactions on Magnetics*, **Mag-21**, No. 5 (1985)
- Narasiah K. S., "Magnetic treatment of water- A solution to prevent corrosion," *Water and Pollution Control*, **108**(6), 34-37 (1970)
- Nielsen A. E., and Toft J. M., "Electrolyte crystal growth kinetics," *Journal of Crystal Growth*, **67**, 278 (1984)
- Stubičar N., Ščrbak M., and Stubičar M., "Crystal growth of lead fluoride using the constant composition method: II. The effect of Pb/F activity ratio on the kinetics of crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, **100**, 261-267 (1990)
- Stubičar N., Marković, Tonejc A., and Stubičar M., "Crystal growth of lead fluoride phases using the constant composition method: III. Effect of pH and ionic strength," *Journal of Crystal Growth*, **130**, 300-304 (1993)
- Tai C. Y., "Crystallization kinetics revealed from experimental data analyzed by the two-step growth model," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **30**(3), 373-381 (1997)
- Tai C. Y., Chang M. C., Wu C. K., and Lin Y. C., "Interpretation of calcite growth data using the two-step crystal growth model," *Chemical Engineering Science*, **61**, 5346-5354 (2006)
- Tai C. Y., and Chen F. B., "Polymorphism of CaCO_3 precipitated in a constant-composition environment," *AIChE Journal*, **44**(8), 1790-1798 (1998)
- Tai C. Y., Chien W. C., and Chen C. Y., "Crystal growth kinetics of calcite in a dense fluidized-bed crystallizer," *AIChE Journal*, **45**(8), 1605-1614 (1999)
- 李坤忠, 「通氣法中碳酸鈣晶型及成長動力學之研究」, 碩士學位論文, 台大化工所 (1993)
- 吳志高, 「磁場對碳酸鈣晶體成長速率之影響」 (2002)
- 洪明傑, 「以定組成法探討微溶物系晶體之成長」, 碩士學位論文, 台大化工所 (1996)

- 陳仲裕，「碳酸鈣在流體化床中成長動力學之研究」，碩士學位論文，台大化工所（1995）
- 陳復邦，「以定組成法探討碳酸鈣多晶型形成之機制」，碩士學位論文，台大化工所（1995）
- 陳寶祺，「微溶物系之沉澱與結晶」，博士學位論文，台大化工所（1992）
- 彭永弘，「磁場對碳酸鈣在流體化床中成長動力之研究」，碩士學位論文，台大化工所（1997）
- 盧莊鴻，「以定組成法量測碳酸鈣晶體之成長速率」，碩士學位論文，台大化工所（1996）
- 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（2004）

成果自評

本研究之完成如預期達到下列成果：

1. 人才養成方面

- (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碳酸鈣晶體及溶液所造成成長及成核之影響有深入的認識。
- (3) 參與人員對於磁能防垢器適用的水質條件有深入的認識。
- (4) 參與人員對於分析儀器之操作上有深入的認識。

2. 技術研發方面

- (1) 證實定組成裝置可用於探討磁場對微溶物系結晶之影響。
- (2) 找出磁能鈍水器的適合之水質條件及有效操作範圍，提出磁場可能之作用機制，對於提升磁能水處理裝置的效能有關鍵性的突破。
- (3) 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，有助於釐清學界與業界在磁能防垢議題上之爭論。

3. 技術特點方面

- (1) 將磁場與定組成裝置結合，以探討磁場對碳酸鈣結晶之影響，此為學界首創之嘗試。
- (2) 定組成裝置可研判磁場與其他多種變數之交互作用，包括溫度、過飽和度、pH 值、離子活性比等。
- (3) 定組成裝置可於數小時內取得數據，比實際工業用裝置快上百倍，故有利於快速研判磁能防垢器對不同水質產生之效應。

4. 推廣及運用的價值方面

本研究以最快速可靠的定組成法研究磁場對碳酸鈣結晶之影響，並提出可能機制，將有助於使磁能鈍水器更有效地發揮功能，並易於被產業界接受，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，適用於石油化學工業、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，對產業競爭力的提升會有明顯的幫助。

行政院國家科學委員會補助國內專家學人出席國際學術會議報告

報 告 人 姓 名	戴 怡 德	服務機構 及職稱	國立台灣大學化工系 教 授
會議 時間 地點	96. 4. 24 ~ 96. 4. 26 法國 土魯斯市	本會核定 補助文號	研究專題 計畫預核
會 議 名 稱	(中文) 第一屆國際綠色程序工程會議 (英文) 1 st International Congress on Green Process Engineering		
發表論文題目	(中文) 以高重力技術製備奈米銀之綠色化工製程 (英文) A Green Chemical Process for Preparing Silver Nanoparticles Using the High-gravity Technique		

一、前言

全球第一個以 “綠色化學工程” 為名之國際會議今年在法國土魯斯市（Toulouse）舉行。本次大會由法國化學工程研究中心（La Laboratoire de Génie Chimique）之主任 Professor Joël Bertrand 負責，共有工業界及學術界人士約二百餘人參加，包括世界各主要工業國。會議內容包括 Plenary Lecture、Oral Presentation 及 Poster Presentation。此次會議從台灣來參加者包括台大、清華及台灣科大等三校共十餘人。在開幕式時，大會主持特別讚揚台大化工系在綠色程序工程方面研究之成就。本人之論文係以壁報（Poster Presentation）方式參與，因當初本次會議徵稿時，專利申請尚未送出，故無法將全文送審。在開會前一天，台大研究團隊前往法國化學工程研究中心參觀，並互相交換研究心得，由雙方各選四個主題提出報告。

二、參加會議過程

本次研討會從 4 月 24 日開始，當天晚上有接待會（reception）在 Toulouse 之市政大廳舉行，由副市長代表市長致詞。接著由主辦單位介紹大家互相認識，並有簡單之茶會。今年大會共有五場大會邀請演講（Plenary Lecture）及四個主題，其中五場演講主題如下：

1. Chemical Engineering and Sustainable Development，主講人為法國之 Jean-Claude Charpentier
2. Wastewater Treatment by Photochemical Process，主講人為巴西之 Claudio Augusto Oller Nascimento
3. Intensification for Green Process Design，主講人為荷蘭之 Andrej Stankiewicz
4. Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production，主講人為加拿大之 Cédric Briens
5. Are Solvents Sustainable? 主講人為美國之 Eric Beckman

而研討會之四議題為：

1. Sustainable and Clean Technologies
2. New Reaction Media
3. Risk Management and Safety
4. Innovative Process Design

本人之壁報被排在第一天早上，題目為“A Green Chemical Process for Preparing Silver Nanoparticles Using the High-gravity Technique”，內容是以高重力製備銀粉之綠色製程，是一種新的合成方法，高重力技術又屬 Process Intensification 的範圍。來詢問的人極多，尤其大會邀請講席之一 Prof. Andrej Stankiewicz 對此壁報甚感興趣，並索取更詳細論文。

三、心得與建議

1. 本次會議之主題“綠色程序工程”為世界性會議之第一屆，所以應是未來化工研究之主軸，台大化工系在這方面已進行多年，尤其獲經濟部學界科專計畫之支持，在研究成果上甚醒目，並獲大會主席讚揚。
2. 法國土魯斯之化學工業研究中心目前研究重點即在綠色程序工程，較台大化工系探討的範圍更廣。在互相交換心得後，往後應有學者或學生交換進行長期研究之可能性。
3. 本次有十餘位來自台灣之參與者，陣容龐大，研究成果亦受人注意，對提高台灣之學術水準大有助益。往後應繼續參加，同時將爭取第三屆之主辦權。

四、攜回資料

Proceedings of 1st International Congress on Green Process Engineering，共約二百篇論文。