

是增加 2—3 倍;用磁化水煮过的玻璃片上的无楞角的沉淀物不是无定形碳酸钙,而是碳酸钙的凸晶。

参 考 文 献

- [1] 北京铁合金厂,《磁水器在铁合金电炉上的应用》,《物理》,5-1 (1976), 15.
- [2] 北京矿冶研究院实验厂,《用磁场处理工业用水》,《物理》,5-1 (1976), 11.
- [3] 《锅炉水处理及水分析》,科学出版社 (1974).
- [4] 《磁水器的应用》(资料汇编),冶金工业出版社, (1975).
- [5] 唐有祺,《结晶化学》,高等教育出版社.
- [6] 黄子卿,《电解质溶液理论导论》,科学出版社.
- [7] 徐光宪,《物质结构》,高等教育出版社.

- [8] *Water and Its Impurities*, 1973.
- [9] Промыш. энергетик, -8, (1970).
- [10] 《水素结合》,岩波讲座 VIG, (1956).
- [11] 大藏武等,《工业用水》,-39 (1961), 30.
- [12] 第二研究设计院磁化水试验小组,《磁化水试验与测试》,《物理》,5-1 (1976), 38.
- [13] Ж. Т. Ф. 12 (1965), 2245—2248.
- [14] 季寿元等,《结晶学》,人民教育出版社.
- [15] 涅克拉索夫,《普通化学教程》上册, 132.
- [16] 黄子卿,《物理化学》,高等教育出版社.
- [17] 郭祀远,《华南工学院学报》,(1965).
- [18] 郭贻诚,《铁磁学》,高等教育出版社.
- [19] 温元凯、邵俊,《地球化学》,-4 (1973), 276.
《科学通报》,-3 (1975), 131.

磁水器防垢原理的初步探讨

磁 水 组

(山东省冶金学校工厂)

近年来,国内外广泛使用磁水器来处理小型低压锅炉的给水和各种水冷却设备的冷却用水,取得了较为显著的防止水垢的效果。特别是这一方法的突出特点——设备简单、投资少、不需要化学药剂、不需要专人管理、不需要运行维护费用、不产生任何污染——,使这一水处理方法能独树一帜,具有强大的生命力。

但是,经磁水器处理过的水(即磁化水)为什么能防止水垢,也就是有关磁水器的机理问题,却至今还没有被人们所认识,虽然在这方面国内外很多单位已经做了大量的工作。目前在磁水器的设计、使用方面还存在很多盲目性,很多参数的选择基本上都还是停留在经验阶段。这就给磁水器的应用和推广带来了很大困难,也可以说是磁水器发展道路上的一大障碍。

我厂自从 1972 年开始试制磁水器以来,通过对磁水器的实际使用,并学习了国内有关生产、试验、科研单位的先进经验,又查阅了部份资料,对磁水器的防垢机理有一些粗浅的体会。本文仅在使用磁水器的实际经验的基础上对某些方面作一些定性的粗略的描述。希望同志们批评指正。

一、两种不同形态的水垢说明了什么?

众所周知,当锅炉用水或冷却用水使用未经任何处理的水时,在水所接触的受热面上会生成紧密粘着的坚硬水垢。然而,当我们使用发挥了应有作用的磁水器来处理这些水,我们得到的将是大家所熟知泥渣

状的沉积物。这些沉积物将不会紧密地粘附在锅炉或热交换器的着水面上,与使用未处理水所形成的水垢具有两种截然不同的形态。

这两种不同形态的水垢说明了什么呢?

我们知道,当水在锅炉内受热后,水中构成暂时硬度和永久硬度的钙镁盐类就将会以结晶的形态析出,开始形成的是从晶胞成长的小颗粒的晶体,这些晶体在水中受到水分子的包围。对于未经磁场处理的水,水分子对这些晶体的包围并不是很紧密的,水分子很容易从晶体周围脱离,使它们相互结合起来,形成坚硬的水垢。

而受磁水器处理过的水析出的钙镁盐类的晶体,不但其结晶形态与未经磁场处理过的水有所不同,而且改变了晶体的水合状态,即是“泥渣状的”,这意味着在这些晶体的周围有水分子紧紧地包围着它们,使它们不能互相结合成大块水垢。

我们认为,晶体结晶形态和水合状态的这种改变是探讨磁水器作用机理的重要线索。

二、磁场是如何对水分子和水中离子施加作用的呢?

磁化水析出晶体的结晶形态和水分子与晶体关系(水合状态)的变化来源于磁场对水源的作用。

实践证明,要使磁水器产生实际使用效果,不仅要求磁水器内有足够的磁场强度,而且要求水流在磁水器内有足够的流速,还要求水流的方向必须沿着与磁

力线相垂直的方向。也就是说，只有沿着切割磁力线方向流动的水才能产生“磁化”的效果。这就明确告诉我们，“磁化”的原因是磁场对水分子和水中离子的洛伦兹力的作用。

宏观电动力学告诉我们，带电粒子在真空中作定向运动时，磁场对它的作用力即洛伦兹力可以表示为：

$$f = \frac{1}{c} eUH \sin \alpha.$$

- 式中 f ——洛伦兹力的大小；
 c ——真空中的光速 3×10^{10} 厘米/秒；
 e ——带电粒子所带电量；
 U ——带电粒子的定向流速；
 H ——磁场强度；
 α ——带电粒子运动方向与磁场方向间的夹角。

在这里，我们把目前所讨论的问题看成是属于带电粒子在磁场内作定向运动而受磁场作用的问题，从本质上讲这是一个微观问题，但我们的目的在于由微观区域里的电动力学出发来解释它所表现的宏观现象。

当被处理的水通过磁场时，水分子和水中离子受磁场作用后发生了什么变化呢？

我们知道，水分子是由二个氢原子和一个氧原子所组成。在水分子中两个 O-H 键之间的夹角将达到 $104^\circ 40'$ 。这样，水分子便成为一个具有永久偶极矩的极性分子（如图 1）。偶极分子的阳电荷“重心”和阳电荷“重心”之间的距离称为偶极长。在正常情况下水分子的偶极长为 0.368 \AA ，这个距离越长，水分子表现出越强的极性。偶极长与单位电荷 e 相乘即得到偶极矩 μ ，在正常情况下水分子的偶极矩为 1.85 D （D 是偶极矩的单位德拜）。偶极矩的大小反映了极性分子的极性强弱。

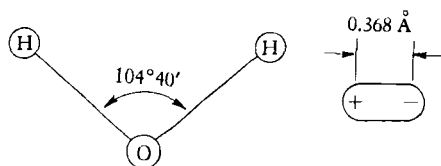


图 1. 水分子的结构

当水分子通过磁场时，它两端的正负电荷将分别受到磁场对它们的洛伦兹力的作用，并且正负电荷所受作用力的大小相等而方向相反。在这样的力的作用下水分子首先将改变它的取向，使水分子都转向它所受的洛伦兹力沿着拉伸水分子的方向（如图 2）。然后水分子在拉伸的作用力的作用下发生形变，使水分子的偶极长得到增加，相应也增强了水分子的偶极矩。

那么水分子偶极矩的增加将对水分子之间的关系产生什么影响呢？

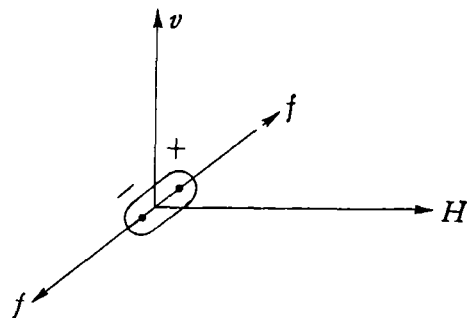


图 2. 水分子受磁场洛伦兹力的作用

分子物理学告诉我们，在水分子之间存在着范德瓦耳斯引力。大家知道，范德瓦耳斯引力包含三个部分。第一部分是所谓“葛生力”即静电力，它指的是极性分子的永久偶极矩间有静电相互作用，即极性分子的偶极矩间的引力，它的大小取决于分子偶极矩的大小、距离和取向；第二部分是所谓“德拜力”即诱导力，它指的是极性分子的偶极矩与非极性分子的被极化而产生的诱导偶极矩之间的相互作用力；第三部分是所谓“伦敦力”即色散力，它指的是分子所具有的瞬间的周期变化的偶极矩与邻近分子的极化之间相互影响所产生的力。而对于水分子而言，在范德瓦耳斯力中主要是葛生力，即主要是由水分子偶极矩间的静电相互作用所产生的力。

另外，如所周知，水分子之间还存在着极其重要的、具有特殊地位的氢键作用。

一般认为，氢键是一种强的范德瓦耳斯力，但它具有与范德瓦耳斯力不同的特点，即氢键具有方向性和饱和性。氢键的键能可以由三部分组成，即静电作用能、诱导能和色散能、离位能。

由于水分子之间氢键的作用，使水分子的负电集中部分可以与另一个水分子的正电集中部分产生静电引力而引起水分子的缔合。因此，水分子在常温下将有部分分子处于缔合状态，即处于 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 的状态。

当水分子以一定的流速流经磁场时，受到磁场洛伦兹力的作用，偶极矩增加，以致使水分子之间的范德瓦耳斯力、氢键的作用、水分子之间的缔合状态都得到加强，即水的结构性得到加强。

当然，水分子的缔合状态是一个不稳定状态，温度的升高就可以导致缔合过程向反方向进行，因此，对于磁化水而言，也将不会是所有分子都处于缔合状态，而是存在着一部分增强了偶极矩的单个分子，一部分增强了缔合状态的缔合分子。我们认为，磁场对水分子的作用是如此强烈，以致上述图象即使在水加热到沸腾也能得到暂时的保留而不致于立即被彻底破坏。

下面我们再谈谈水中离子在磁场中受洛伦兹力作用后的变化。

当水中带正电荷的金属离子和带负电荷的酸根离

子受洛仑兹力后,首先它们将在介质内发生位移,而更重要的是这些离子将发生变形和极化。当它们离开磁场后,位移的效应将消失,而变形的效应将因水分子的变化影响而得到暂时保留。下面我们将重点谈离子的变形和极化。

我们知道离子都是由带正电荷的原子核和带负电荷的核外电子层组成。当它在磁场内作定向运动时,正负电荷将分别受到磁场的作用。但因为离子中原子核所带的正电荷和核外电子所带的负电荷大小不同,因此它们受到的洛仑兹力将是两个大小不等方向相反的力。这样离子一方面将沿两个力的合力方向发生位移,另一方面将在这样两个力的作用下发生变形而产生离子的极化。因为内层电子比较紧密地在核的周围运动,不象最外层电子那样容易受到外来的影响,因此离子的变形主要是最外层电子和核的相对位移的结果,因此我们可以把离子的变形理解为离子最外层电子的量子轨道的变形或最外层电子云的变形。变形的大小一方面取决于所受磁场力的大小,另一方面也取决于它本身的变形性的大小。

由于水中离子在磁场中运动导致离子的变形,这就使离子从原先的球形带电粒子改变为一端带正电、一端带负电的纺锤形带电粒子。对于金属离子而言,大头带正电、小头带负电;而对于酸根离子而言,正将相反。

综上所述,当水流以一定的流速流经磁场时,由于磁场对水流所施加的洛仑兹力的作用,使水分子的偶极矩增大、缩合状态增强,同时又使离子产生了变形和极化。

那末,由于水分子和水中离子的变化将如何造成水垢的变化呢?

三、水垢结晶形态和水合状态的变化

水垢结晶形态的变化是一个非常复杂的问题。正因为如此,至今对结晶形态究竟如何变化还没有定论,说法不一。拿碳酸钙为例,有的说,不经磁化处理的水生成的晶体为方解石,而经磁化处理后生成的是文石;而有的说法正相反。有的说磁化水可以促使碳酸钙结成文石,文石将悬浮在水中而被水带走,方解石则易于沉积成硬垢;但有的却从衍射仪分析发现,硬垢中是文石,而非方解后。还有的认为,结晶将被破坏成“无定形的”;也有的说,结晶形态不会变化,只是结晶颗粒变细等等。

我们认为,有关这一问题还有大量的工作要做,以便在所有观察的现象中去加以去粗取精、去伪存真的分析,才能得出规律。在这里,我们仅仅对结晶形态的变化作原则的分析。

我们认为,经磁场处理后,水垢结晶形态的变化来源于两个方面:(1)离子的变形和极化;(2)水分子对水中离子水合状态的变化。

首先我们来谈谈离子的变形和极化对水垢结晶形态的影响。

结晶学的知识告诉我们,在晶体中各原子之间是由化学键相联结的。化学键中属于比较重要地位的是离子键和共价键。一般讲由于离子键本身的特征决定了离子晶体结构是配位数较高而堆积较密的结构。而共价键不象离子键那样而具有一定的方向性,它周围的原子数不象在离子晶体中那样受几何的排列可能性所支配。

此外,在这两种键之间还存在着过渡的情况,即兼有这两种性质的键,这就是配位键。这主要是由于离子在外界电磁场的影响下所形成的离子极化过程所造成的。

未经磁场处理的水所生成的水垢一般都是离子晶体。而在磁场的作用下发生了变形和极化的离子,在组成水垢时它将不再是典型的离子键,而带有共价键的性质。这就改变了水垢的结晶形态,改变的程度将取决于离子在磁场中被极化的程度和离子离开磁场后极化被保留的程度。

碳酸钙的结晶可以有两种不同的结晶形态,即方解石型和文石型。方解石型的晶体属于三方晶系,每一个钙离子在一个氧离子配位八面体中,而每一个氧离子则与一个碳离子和二钙离子相邻接。文石型晶体属于正交晶系,每一个钙离子有9个氧离子邻居,而每一个氧离子则与一个碳离子和3个钙离子相邻。在结晶形成过程中 ABO_3 盐类究竟结成那一种形态,要由阳离子半径 r_A 与阴离子半径 r_{BO_3} 之间的比例关系 $r_A/r_{BO_3} = \rho$ 来判断。当 $\rho > 0.67$ 时形成文石结晶;当 $\rho < 0.67$ 时则形成方解石结晶。碳酸钙的 ρ 恰好为0.67,这样它在形成结晶时,既可以是文石,也可以是方解石,极敏感地取决于外界环境的变化。这也是我们在研究水垢结晶形态时比较不容易得到明确结果的原因。

在水中,碳酸钙($CaCO_3$)是从碳酸氢钙 $[Ca(HCO_3)_2]$ 变来的。在受磁场作用后钙离子(Ca^{++})和碳酸氢根离子 $[(HCO_3)^-]$ 发生了变形和极化。但当碳酸氢钙变成碳酸钙时钙离子的变形和极化得到了保留(至少是部分地得到保留而非完全消失),而碳酸氢根离子将会因分解而失去其变形。因此,在形成碳酸钙晶体时仅有钙离子的变形,而无碳酸根离子的变形。由于钙离子的变形而使它带有微小的共价键的性质。这就使钙离子的配位数减少将使碳酸钙在结晶时朝着有利于方解石方向发展。同时,由于钙离子共价键的性质,使钙离子的离子半径变小,这也将使结晶朝着有利于方解石的方向发展。

另一方面由于水分子偶极矩的增加和缔合状态的增加必将增强钙离子的水合状态,由此稳定了水中离子半径较大的水合钙离子 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{++}$ 的亚稳定结构,这就使碳酸钙的离子半径比 $\rho > 0.67$,从而造成了碳酸钙结成文石的条件。使碳酸钙结晶向着有利于形成文石的方向变化。

这样,从碳酸钙结晶形态的形成中可以看出,经磁水器处理过的水,其碳酸钙结晶形态肯定要发生变化,但究竟是形成方解石还是形成文石,这要看钙离子的变形和钙离子的水合状态哪一个占优势而定,而无法笼统地肯定必然是形成某一种结晶形态。

此外,大家知道,当晶体结构中有 OH^- 离子存在时,氢键就可以起作用。氢键的强弱将影响晶体的性质。例如对比两种晶体氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 和氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$,由于结构上的影响,在氢氧化铝内氢氧基离子表现了较强的氢键作用,而在氢氧化镁却表现为范德瓦耳斯力的作用,因此造成这两种晶体性质上的差异。而在磁化水的情况下,作为水垢组成部分的氢氧化镁,它的氢氧基离子可以来自增大了偶极矩的磁化水,它也会影响到氢氧化镁的结晶性质,这里就不再作深入讨论了。

下面我们谈谈晶体水合状态的变化

我们认为,使磁水器形成实际使用效果的原因,不仅仅是它改变了水垢的结晶形态,更重要的是改变了水分子与晶体之间的关系,即改变了晶体的水合状态。

如前面所指出的,在锅炉或其它热交换器内,将要形成水垢的晶体或离子都处在水分子的包围之中,而水分子层对晶体或离子包围的紧密程度取决于水分子的极性的强弱(即偶极矩的大小)、氢键的能力和缔合状态的强弱。对于受磁场处理过的磁化水,它与晶体或离子之间的水合状态的增强也必然导致晶体之间相互结合和晶体生长的困难。这就很自然的解释了磁化水之所以能使水垢变成不粘着在钢板上的泥渣状的沉

积物的原因;同时也说明了为什么经磁水器处理后所形成的晶体颗粒变得细小的道理。

综上所述,我们便可以对磁水器的防垢机理建立一幅比较形象的图景,在这里最重要的是水分子偶极矩的增大和缔合状态的增强。

四、水经磁化后某些物理量改变的解釋

国内外很多科研和生产单位对磁化水的某些物理量进行了大量的测试,发现它们与未磁化水的相应的物理量有一些差别,下面我们仅择几个一般公认有变化的物理量作一些简略说明。

关于磁化水电导率下降。由于磁化水分子偶极矩的增加,使水中离子的水合状态加强,从而降低了离子的迁移率;对水分子本身而言,由于缔合状态的加强,水中处于缔合状态的分子增多,使水分子变成较大分子团从而也降低了水分子的迁移率。迁移率的下降即造成电导率的降低。

关于磁化水密度增加和表面张力增大。化学实验早已证明:“凡能起缔合作用的溶质,在溶液中无论其为自相缔合或和溶剂缔合,都会增加溶液的密度。”水的磁化使水分子缔合程度增加,又能使水和离子的水合状态增强,与上述化学实验所证明的规律相比拟就不难理解磁化水密度增加的道理了。同时从离子极化后其离子半径的缩小也可以推知水分子极化程度的增大也必将使水分子的有效直径缩小,这当然也将导致水的密度增大。由于水分子有效直径的缩小也将导致磁化水的粘度增加和表面张力的增大。因为粘滞系数与表面张力系数分别与有效直径的平方和三次方成反比。

关于水的介电常数的变化,将随水分子偶极矩的变化而变化,那更是显而易见的了。