

紫外分光光度法测试磁化水，则磁化法的上述优点将不存在，并且应用此法仪器设备的价格也较贵。用电导率的测定测试磁化水，可能是一个有希望的方法，国内也有这方面的建议，可是在《试验与测试》中，以“发现略有下降，没找出规律性变化”，连测定数值也略而未发表，深表遗憾。

最后，为了探索磁化水防垢机理以及其它方面的应用，我们将试验研究的样品水中各种杂质成份进行准确的化学分析，注意对比杂质成份变化与磁化效果改变间的关系，从中找出规律。必要时还需对某些杂质成份进行单因素试验以及综合试验，以便找出规律，解开磁化防垢的谜。

磁水器作用机理讨论

杨崇豪

(河北邯郸热电厂工人)

磁水器的研究和应用，在我国已有十多年的历史。在无产阶级文化大革命的推动下，磁水器这项研究工作，有了飞速的发展。磁场处理过的水在热交换器中能达到很好的防垢效果。磁水器的作用机理是什么？如何从理论上解释水经磁场处理后的一些特殊性质？如何从理论上给出磁水器的最佳设计参数？这些问题的解决对于磁水器的设计、生产和使用都有重要的实际意义。本文根据对实验资料的分析就这些问题提出了我们的看法，和同志们一起讨论。

一、我国水源水质的大致情况

弄清楚工业水中主要的化学组分，这对于使磁水器作用机理的讨论能有的放矢地进行无疑是帮助很大的。

根据水电部西安热工研究所1962年对全国大部分地区包括83条河流的321个天然水样的分析资料以及我们邯郸热电厂热化车间1973—1976年间对滏阳河水生全分析资料，我国大部分水源及滏阳河水中硬度盐类离子的大致情况如表1所示。

表1 我国大部分水源及滏阳河水硬度盐类离子情况

	形成永硬盐类离子含量 (以 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 表示) mgN/l	形成暂硬盐类离子含量 (以碱度 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 表示) mgN/l	钙硬占总硬比例 ($[\text{Ca}^{++}] / [\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}]$) %
我国大部分水源	<1.5	<3	70
邯郸地区 (滏阳河水)	1.4	4.3	78

从表上可见，我国大部分水源中，硬度盐类离子主要以 Ca^{++} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 离子存在。在我们邯郸地区(以滏阳河水为例)，根据邯郸热电厂的分析资料，滏阳河水的碱度指标中，全部是碳酸氢根 (HCO_3^-) 碱度，碳

酸根 (CO_3^{2-}) 碱度为0，可见，水中硬度盐类离子主要是 Ca^{++} 、 HCO_3^- 离子。

实验资料也证明了水垢的主要成分为 CaCO_3 ，可见水中硬度盐类主要是 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子。

二、未磁化水结构分析

既然水中硬度盐类主要以 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 形式存在，那么 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的分子结构是怎样的呢？

Ca 属元素周期表第四周期第二类主族元素，是负电性较小的一种金属原子，当它在形成化合物时，极易失去最外层两个电子而呈现+2价离子形态，它以离子键与二个 HCO_3^- 离子形成稳定的离子化合物。而 HCO_3^- 离子，由于其组分元素的负电性相近，则是一个以共价键联系的原子团。

物理化学的研究及量子力学的计算告诉我们， HCO_3^- 中 C 原子的最外层电子中有三个是以 sp^2 杂化态与三个 O 原子的 p 态发生重叠形成共价键联系，这四个原子在同一平面上，由于 sp^2 杂化轨道在空间的分布呈平面型结构，互成 120° 夹角，因此 $\angle \text{OCO} = 120^\circ$ 。C 原子的另一个 p 轨道与分子平面垂直，三个 O 原子的另一个 p 轨道也与分子平面垂直，于是这四个互相平行的垂直于分子平面的 p 轨道上共有四个 p 电子，H 原子的 s 电子云将以一个 O 原子的 p 电子云发生重叠，C 原子的 p 电子云将与另一个 O 原子的 p 电子云

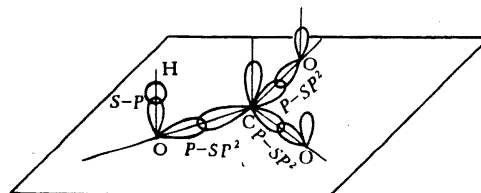


图1 HCO_3^- 结构

发生重迭形成 π 键, 最后另有一个 O 原子的 p 轨道尚未成对, 表示可接受外来电子。用图示 HCO_3^- 结构如图 1 所示。

当 HCO_3^- 原子团与 Ca 原子形成化合物时, 根据鲍里定则, O 原子的一个未成对的电子轨道可接受 Ca 原子转移来的一个电子而使自己成为 -1 价的离子, 于是两个 -1 价的 HCO_3^- 离子将以离子键与 Ca^{++} 形成化合物, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子结构如图 2 所示。

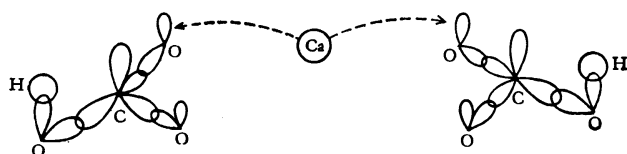


图 2. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子结构

水分子是由一个氧原子的两个未配对的 p 电子 (设为 p_x, p_y) 与两个 H 原子的 $1s$ 电子构成的共价键化合物, 其键角应当是 90° , 但由于 O—H 键的极性, 使两个 H 原子稍带正电, 致使键角增大, 实验值为 105° , 其结构如图 3 所示。

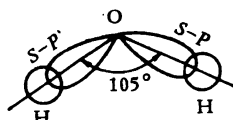


图 3 水分子结构

当 H_2O 分子、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子聚集成液体时, 由于离子键的极性 & H_2O 分子的极性, 分子间具有吸引作用, 其排列趋向于稳定形式 (图 4)。

但是, 在水溶液中, 除了上述偶极矩之间的相互吸引外, 引起分子间强烈缔合的另一个很重要的作用是由于氢键的作用。氢键是当分子中的氢原子与一元素负电性很强的原子 (如氧) 结合时, 氢原子就能与负电性很强的另一原子形成氢键作用。由 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子及 H_2O 分子的结构图示可见, 水分子除了因其偶极

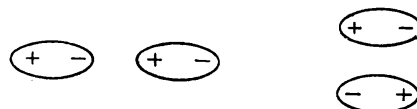


图 4 水分子的极性

矩与 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的离子键发生缔合外, 还能以氢键作用与 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 发生强烈缔合, 而且参与这种缔合的水分子数将是大于极性缔合的。 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子与 H_2O 分子可发生可能的氢键缔合如图 5 所示。

水分子之间的氢键缔合也使水形成多分子的水缔合体 (图 6)。

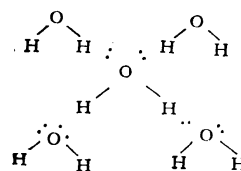


图 6 水的多分子缔合体

因此, 在含有 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的水中, 在 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子周围有一层水分子包围着, 形成一个缔合体, 多个水分子也因氢键缔合成一个水缔合体。且水分子又不 停地绕着氢键转动着, 各个分子则又在其平衡位置附近振动着。

三、磁化水结构-实验资料分析

含有 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的水在磁场作用下将发生那些变化, 这些变化又是如何导致沉淀析出的变化, 这是讨论磁水器作用机理的关键。

由上节的讨论, 我们可以看出, 偶极水分子绕氢键的转动, 将出现一个净磁矩, 磁场对这个磁矩产生作用, 于是磁矩获得外磁场施予的能量, 从而使氢键破坏, 致使缔合聚集状态破坏, 可见, 分子在外磁场作

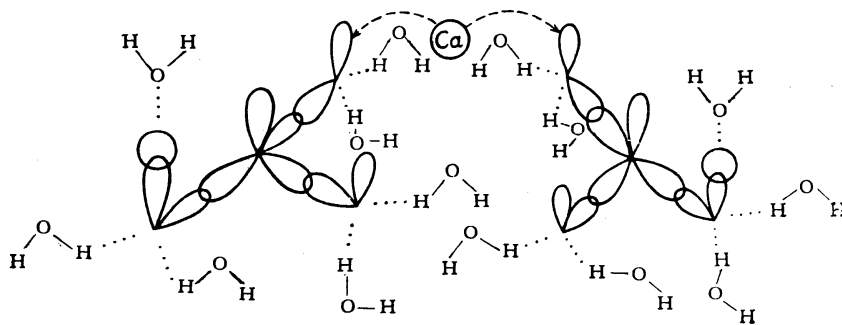


图 5 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子与 H_2O 分子可能的氢键缔合

用下倾向于以单分子的个体形式存在于水中,各单个分子则在空间中转动及在其平衡位置附近作振动运动。

实验指出,各种未磁化水及其磁化水(在磁场强度小于 5000 奥斯特时)它们的红外吸收光谱没有什么变化,都在 5100 、 6800cm^{-1} 波段出现水的特征峰。这就说明:

(1) 无论是未磁化水还是磁化水中, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子的振-转运动是极为微弱的,对红外光谱的干扰甚小,主要呈现的是水的特征峰。这同我们认为在含有 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的水中,主要是水分子在转动和振动着的假设是一致的。

(2) 无论是在未磁化水还是在磁化水中(磁场强度小于 5000 奥斯特),水分子的振-转运动情况并没有什么改变。可见,在磁场强度 ≤ 5000 奥斯特的条件下,磁场对 H_2O 的振-转能态不发生什么作用,一旦磁场高于此值,则将改变水分子的振-转运动状态,使 H_2O 分子跃迁到一个较高的振-转能态上去,此时如进行红外光谱分析,水分子吸收红外光跃迁到高振-转能态其所需的红外光频率就不必如原来那么高了,反映在水分子的红外吸收光谱的吸收峰位移将有变化,红外吸收峰位置将发生红移,向红外方向移动了。

对磁化水紫外吸收光谱的实验指出,磁场对深井水的作用要比对去离子水(蒸馏水通过三级离子交换树脂混床的处理)、蒸馏水、自来水的的作用反映明显,具体表现在同样磁化条件下深井水的光密度变化比其余三种水质的光密度变化要大。这也就进一步说明了磁场是对深井水,去离子水等它们共同都有的氢键施于了作用,破坏缔合,使水分子从缔合体上“剥离”下来。而深井水的光密度变化之所以比去离子水等的光密度变化大,我们知道,紫外吸收光谱是由于分子吸收了紫外光致使分子中的电子运动状态发生变化而得到的,光密度变化则是由实验接收了未磁化水和磁化水的紫外吸收光谱而得到的。水在未磁化时, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子周围缔合着许多水分子,水分子之间也因氢键缔合成水缔合体,这样,由于氢键的缔合,当分子吸收紫外光其电子发生跃迁时,还必须克服氢键的作用,因此将是较为困难的。而经磁化后,由于破坏了氢键缔合,分子呈单分子状态,这样,单分子的电子吸收紫外光发生跃迁比起未磁化时的缔合态来说当然要容易多了。

深井水在未磁化时,与 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 分子形成缔合体的水分子是很多的,其缔合体较大,同时水分子之间也呈缔合体存在,因此,当未磁化的深井水吸收紫外光发生分子的电子跃迁是较为困难的,但一经磁场处理,缔合被破坏,大量水分子从缔合体上“释放”出来,分子呈单分子状态,此时如果吸收紫外光,这些单分子的电子均可“自由”地发生跃迁(这里,“自由”意指相对于

摆脱了氢键束缚而言),于是呈现深井水的光密度变化大。

对去离子水来说,其中几乎全部是水分子的缔合体,这种水缔合体较小,只是二分子、三分子或四分子缔合,经磁场处理后,破坏缔合呈单分子状态存在,由于缔合体本来就很小,拆散后的单分子数与原缔合体数相比变化不是很大,于是在紫外光谱分析中呈现的光密度变化就不是很大的了。

实验还指出,一定硬度的水以一定流速、相同次数通过磁场,磁化水的光密度将随磁场强度的变化而变化,存在着一个最佳磁场强度,此时磁化水呈现一个光密度峰,即在最佳磁场处理下,光密度的变化最大。

根据上面的分析可见,只有当所有缔合体的分子在磁场作用下全部被折散成单分子时,在紫外吸收光谱分析中就呈现最大的光密度变化。亦即说,在最佳磁场处理下得到最大的光密度变化,这说明此时缔合体全部拆散成单分子了。

如果施于大于最佳值的磁场,这些多余的能量将致使一部分水分子跃迁到一个高能级上去,当进行紫外光谱分析时,这部分高能态分子将不吸收这个波段的紫外光,于是在紫外光谱分析中呈现的光密度变化就变小,这就是我们在实验资料上见到的随着磁场强度大于最佳值,光密度变化反而开始变小了。

如果施于的磁场强度小于最佳值,磁场提供的能量尚不足使全部缔合体拆散成单分子,仍有部分缔合体存在,因此光密度的变化当然就小于峰值了。

可见,光密度的变化反映了磁处理效果的好坏。我们可以认为,相应于一定硬度,磁处理有一个饱和值,此时缔合体全被拆散成单分子了。这对于选择磁水器设计参数是很重要的一个因素。为了达到最佳处理效果,磁处理力求要达到饱和值,磁水器的工作磁场强度就应当选在最佳磁场强度上,小于最佳值达不到最好效果,大于最佳值则浪费磁场能。于是,磁水器处理效果的检验也就归结为饱和性的检验,即找到光密度峰。

被处理水经过磁场的流速及次数对光密度的变化也有影响。流速及通过磁场的次数实际上反映的是水在磁场中滞留的时间。单位体积的一定硬度的水,在磁场处理下为了达到磁处理的饱和值,即单位体积中的缔合体全被拆散成单分子,其所需的能量是由该体积的水在磁场中所滞留的时间里累积起来的,即单位体积的水在滞留时间里吸收的能量应当正好是将该体积中的缔合体全部拆散成单分子所需的能量,滞留时间反映了水吸收磁能的时间累积效应。它也是磁水器设计的一个重要参数,只有在最佳磁场下选择合理的滞留时间,才有最佳的处理效果。滞留时间太短达不到最佳效果,滞留时间太长则影响磁水器出力。

实验资料说明,水经磁场处理后 pH 值略有提高。

我们可以这样认为,因为未磁化水的分子因氢键而缔合成缔合体,氢键的作用削弱了分子中价键的力量,水分子中的氢离子就是在这种条件下离解出来的,呈现出水的 pH 值。水经磁场处理后缔合被破坏,拆散成单分子,单分子中的氢要克服价键游离出来比起缔合体中只要克服被氢键削弱了的价键而游离出来这一情况就要困难得多,游离 H^+ 离子的减少就体现出磁化水的 pH 略有提高了。由于游离离子的减少,磁化水的导电率也就有所下降,其介电常数就有提高了。

对水垢进行 X 射线衍射分析指出,磁化水水垢主要是 $CaCO_3$ 的纹石结晶,未磁化水水垢主要是 $CaCO_3$ 的方解石结晶。因为水在未磁化时,由 $Ca(HCO_3)_2$ 结构图示可见,在 HCO_3^- 离子周围缔合着许多水分子,当加热生成 $CaCO_3$ 结晶时,由于周围这层水分子的包围, Ca^{++} 离子和 CO_3^{--} 离子碰撞接触的机会大为减少,只有那些能量较大的离子才能克服缔合的水分子而相遇形成 $CaCO_3$ 分子,而 $CaCO_3$ 的溶介度小,就呈结晶析出。这样,整个溶液的结晶中心较少,晶体的生长就以这些少量的结晶为中心长大,六方晶系排列是符合晶体的最紧密排列原理的一种排列方式,于是未磁化水的 $CaCO_3$ 结晶就呈六方晶系的方解石结晶。

在磁化水中,因为缔合已被破坏,因此 Ca^{++} 与 CO_3^{--} 接触的机会大为增加,大有全面开花之势,形成的 $CaCO_3$ 分子的数量甚多,因此结晶中心大大增加,于是结晶的颗粒就小,呈纹石结晶特点。经不同磁化参数处理的磁化水,因为其缔合体被破坏的程度不同,于是呈纹石结晶的数量就不同。为了达到最好的防垢效果,我们希望水垢全部为纹石结晶,这只有使缔合体全部破坏才行,也就是说只有达到磁处理饱和值的磁化水才能达到最好的防垢效果。

四、磁水器几个主要参数的关系

由未磁化水的结构分析可见,偶极水分子在绕着氢键转动,这个转动产生了一个净磁矩。由氢键缔合

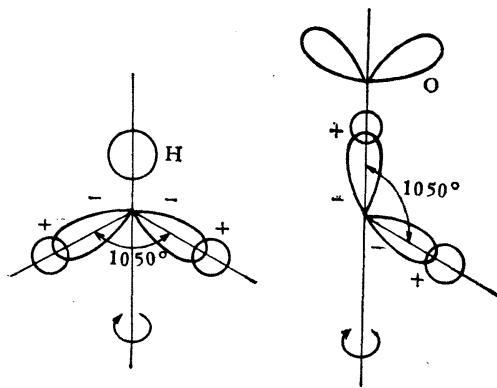


图7 偶极水分子绕氢键转动

的两种可能方式,可见转动可以两种方式进行(图7)。

水分子的 $O-H$ 键是强极性键,极性键是由于正、负电荷中心不重合发生的,这两个极性键在空间的排列呈 105° 夹角。因此当极性键绕氢键转动时,实际上是正、负电荷中心在绕氢键转动。

一个电荷的转动可看成是一个等效电流,于是有磁偶极矩为

$$M = iA$$

其中 i 为电荷转动所形成的等效电流, A 为迴路的面积, A 的方向为正电荷的右旋法线方向。由图7可见,当正、负电荷中心绕氢键转动时,由于极性键的 105° 夹角,正、负电荷中心转动迴路的面积不同,因此水分子转动时呈现一个总的净磁矩,外磁场正是与这个磁矩发生相互作用施于了能量,从而使氢键破坏,缔合体就被拆散了。

物理化学的研究指出,氢键的键能 W 达 5—7 千卡/克分子,于是每个氢键的键能为

$$\omega = \frac{W}{N_0}, \quad N_0 \text{ 为阿佛加德罗常数。}$$

由未磁化水结构分析可见,一个分子的 $Ca(HCO_3)_2$ 最大可能可以形成 14 个氢键,一个水分子最大可能可形成 4 个氢键。设未磁化水中 $Ca(HCO_3)_2$ 含量是 G 克分子/升,这里我们用的是克分子浓度,它表示每升溶液中含 $Ca(HCO_3)_2$ 的克分子数。现有一体积元 dV (升),则 dV 中含 $Ca(HCO_3)_2$ 的克分子数为

$$GdV$$

由阿佛加德罗常数得 dV 中含 $Ca(HCO_3)_2$ 的分子数为

$$N_0 GdV$$

dV 中所含水分子数可由下式给出

$$N_0 \frac{dV \cdot d \cdot 1000 - 162GdV}{18}$$

水溶液比重 d 设为 1 千克/升, H_2O 分子量为 18, $Ca(HCO_3)_2$ 分子量为 162, 于是 dV 中可能形成氢键的数为

$$14N_0 GdV + 4N_0 \frac{dV \cdot 1000 - 162GdV}{18}$$

由于每一个氢键能量是 W/N_0 , 故有总能量为

$$WdV \left[14G + \frac{4}{18} (1000 - 162G) \right]$$

这就是说,要拆散 dV 体积中所有缔合体,必须施于上述这些能量,这样才能实现磁处理的饱和值,达到最佳处理效果。这些能量是由外磁场提供的。

磁场施于的这些能量是由体积元的水在磁场中的滞留时间里累积起来的。在介质中磁场能量的体密度为

$$\omega_H = \frac{1}{2} \mu H^2.$$

其中 μ 为水的磁导率, H 为磁场强度,于是在 dt 时间

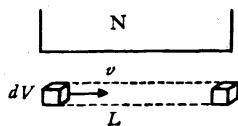


图8 水在磁场中运动

内, dV 体积吸收的磁场能量为

$$dW_H = \frac{1}{2} \mu H^2 dV dt$$

在滞留时间里 dV 体积所吸收的磁场能为

$$W_H = \int_t dW_H = \int_{t=0}^{L/v} \frac{1}{2} \mu H^2 dV dt.$$

其中, v 为水历经磁场的流速。

L 为水历经磁场的总磁程。在实际工作中是让水多次通过磁场, 设每次流经的磁程为 l , 通过次数为 n , 因此有

$$L = nl.$$

这些能量应当正好等于拆散 dV 中的缔合氢键所需的能量。于是, 这些磁水器最佳参数之间的关系, 可由下式给出:

$$W \left[14G + \frac{4}{18} (1000 - 162G) \right] dV = \int_0^{nl/v} \frac{1}{2} \mu H^2 dV dt \cdot 10^3,$$

即

$$W \left[14G + \frac{4}{18} (1000 - 162G) \right] = \int_0^{nl/v} \frac{10^3}{2} \mu H^2 dt.$$

这里右式多了 10^3 因子, 是由于左式中体积单位是升, 而右式中我们使用的是米、公斤、秒单位制, 体积单位是米³, $1 \text{米}^3 = 10^3 \text{升}$ 。

如果我们将氢键键能以 7 千卡/克分子计算, 就有

$$4.18 \times 7 \times 10^3 \times \left[14G + \frac{4}{18} (1000 - 162G) \right] = \int_0^{nl/v} \frac{10^3}{2} \mu H^2 dt.$$

其中硬度 G 单位克分子/升;

流速 v 单位 米/秒;

磁程 l 单位 米;

磁导 μ 单位 亨利/米;

场强 H 单位 安培/米, 换成电磁单位制是

$$1 \text{ 奥斯特} = 79.58 \text{ 安培/米}.$$

功热当量 1 卡 = 4.18 焦耳。

如果将第二研究设计院磁化水试验小组在上海进行实验的一些最佳磁化参数代入此公式, 可得到与实验相吻合的结果。如果已知式中其他各参数, 则可根据此公式求出最佳磁场强度。如果已知 G 值, 则可根据此式去调整磁化参数之间的关系使磁化达到最佳效果。

本文引用的磁化水实验资料来自 1976 年第 5 卷第 1 期《物理》刊登的第二研究设计院磁化水试验小组写的《磁化水试验与测试》一文。一些物理化学的资料是根据人民教育出版社 1961 年版高教书编辑部编辑的《物理化学》一书。

本文得到了陈孟洲、向元龙等师傅的大力帮助, 在写作过程中, 曾与向元龙同志进行过多次讨论。

磁化水促进农作物生长机理探讨

磁化水试验小组

(辽宁省计量测试所)

一、磁化水及其在农业上的应用效果

让水以一定的流速通过一定强度的磁场, 并切割磁力线(如图 1)。

经过这样处理的水, 我们称为磁化水。磁化水与普通水比较有某些特殊的性质。最近国内有不少单位把磁化水应用在农业上, 不论是浸种, 催芽和灌溉, 都取得较好的效果。我们在学习兄弟单位经验的基础上, 对冬小麦(东方红 3 号)进行了磁化水与普通水灌溉对比

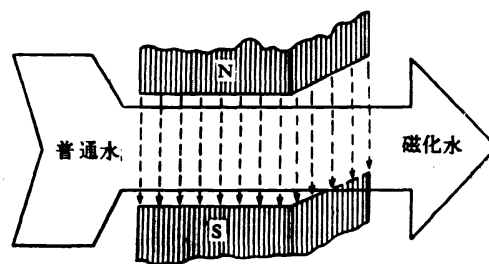


图1 磁化水示意图