

水经磁场作用后溶质析晶状态的变化

郭常霖 吴毓琴

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

Vermeiren^[1] 和 Классен^[2] 曾相继发现水流经磁场后性质发生了变化。这种经磁场处理后的水(磁化水)在工农业和医疗卫生等方面已得到广泛的应用。磁化水在防止锅炉和冷却装置等工业用水结垢方面已取得一定的效果,然而不是所有情况下都有效,目前还未能确切地掌握磁化水作用的规律,因此有必要对磁化水防垢作用的机理作进一步的研究。

水垢的形成是从水溶液中析出溶质晶体的过程,研究磁化水作用机理必须分析水中盐类晶体成核、长大的过程和条件,分析水经磁场作用后溶质析晶状态的变化。

一、实验方法和结果

我们对一批锅炉、冷却系统用原水和磁化水进行使用实验,对结出的水垢和水中的析晶取了100多个试样,进行了X射线衍射和电子衍射分析,以及光学显微镜和电子显微镜观察。

试样物相鉴定用 Guinier X 射线单色四重聚焦照相法,定量分析用 X 射线衍射仪。水中析晶微粒用电子衍射鉴定。主要实验结果列于表 1。

二、析晶的类型和形态

实验表明,水中溶解的碳酸钙等盐类在水温升高到一定程度时会以四类不同的方式结成水垢或析出晶体。由于不同物相在不同条件下结晶习性不同,故析晶和水垢的形态随物相而异。然而原水与磁化水的水中析晶、水垢的形态和组成基本相同,但数量不同,磁化水的水中析

晶要多得多,而原水的壁垢要多。

1. 水中析晶

实验表明,水温高于 30℃ 时,水中会出现自发成核长大而浮动于水中的析晶,温度越高析出晶体的数量越多,生长速度越快。从烧杯实验可知,温度较低时(<70℃)是方解石,温度较高时(>70℃)是文石,属碳酸钙两种不同的变体。

析晶的形态是多种多样的。如在 50℃ 下恒温 14 小时,水中析出极少量晶体,大小约 0.02—0.5 微米系方解石,形态为易聚结的不规则形状粒子[图 1(a)]或近球形粒子[图 1(b)]。在温度 60℃ 下恒温 24 小时,仍只析出很少方解石晶体,除上述形态沉淀外,表面有一薄层浮渣,呈不规则网状[图 1(c)],也是方解石晶态。70—80℃ 时较明显析出晶体,粒子仍小于 1 微米是文石,形态有易聚成链的不规则状[图 1(d)]和米粒状[图 1(e)],少数成环粒状[图 1(d)]和长方形片状[图 1(f)]。长方形晶片是文石{010}晶面的显露,是文石的一种结晶习性^[4]。当温度升高至近 90℃ 时,水中出现大量针状、长叶片状析晶和放射状晶簇[图 1(g, h)]。放射状晶簇与 Kirov 等^[4]报道的文石球晶的结晶习性近似。文石成核及长大速度都较快,针状粒子长约 1 微米,长叶片状及放射状粒子约 3—30 微米。较高温度时液面也会出现膜样浮渣,形态与图 1(c)类似,但为文石。

在蒸汽锅炉的工作状态下(约 160℃, 7 个大气压),水中析晶大部分很小(约 0.2 微米)的不规则形状粒子[图 2(a)]团聚成 1—5 微米的团粒[图 2(b)的小圆粒],少数为规则的菱面体或多面体粒子[图 2, (b)]常长大到 5—40 微

表 1 不同用水系统水中折晶和壁垢的形态和物相组成

系统	水质	磁化效果	取 样 部 位	折晶及壁垢的形态及数量	X 射线分析结果		水垢类型
					主要物相	次要物相及量	
蒸汽锅炉	自来水 (有永久硬度)	效果不好或基本无效 ⁽¹⁾	底壁,火管壁,下联箱壁 排污口壁,进水口	致密坚硬灰色板状硬垢,量多 不太紧密的层状硬垢,量多	硬石膏 方解石	方解石 水镁石,磁铁矿	原生壁垢 堆积垢
	自来水加碱 (无永久硬度)	效果好,用磁化水后基本无垢	下排污沉淀 上排污沉淀	白色粉末,量少 白色粉末,量少	方解石 方解石		水中折晶 水中折晶
	深井水 (无永久硬度)	效果好,用磁化水后基本无垢 ⁽³⁾	下排污,锅炉底余物,排污口附着物 上排污沉淀 进水口弯头(近水面)	白色粉末,量少 层状厚块垢,量多 疏松轻质白色块垢 白色块垢	方解石 方解石 文石 文石	文石 文石(10%)	水中折晶 水中折晶 堆积垢 堆积垢
沸水系统	自来水	未磁化	开水炉壁,开水炉底壁	疏松白色块垢,白色粉末	文石 文石	方解石(<5%)	堆积垢 堆积垢
	深井水	未磁化	开水炉壁	白色块垢	文石 文石	文石(10—30%)	堆积垢 混合垢
热水系统	深井水	未磁化	水温 60—90℃ 水箱壁及水管壁	薄灰色鳞片状硬垢,量多	方解石		混合垢
	深井水	效果不好或基本无效 ⁽³⁾	水温约 40℃ 的水箱壁(锅炉水箱)	褐灰色鳞片状硬垢,量多	文石	方解石(30%)	堆积垢
	自来水	未磁化	水温多在约 90℃ 的浴室热水箱壁 水温多在约 90℃ 的浴室热水箱壁 浴室热水水流沉淀	白色层状块垢,量多 粉末状疏松团块,量少 白色粉末,量多	文石 文石 文石	方解石(0—10%) 方解石(5%)	堆积垢 堆积垢 水中折晶
冷却水系统	自来水加碱	效果尚好,有时有垢或局部有垢	锅炉用补水泵,加碱缸底沉积物	较薄的疏松垢或褐色残渣	文石		堆积垢
	自来水	效果尚好,有时有垢或局部有垢	酒精厂液体曲工序冷却器壁	细粒堆积较松白色块垢,量少	文石		堆积垢
	深井水	效果不好或基本无效	酒精厂蒸煮工序冷却器壁	粒子堆积成的硬块垢,量多	方解石		混合垢
	深井水	未磁化	冷却水管壁	致密硬鳞片状垢,量多	方解石		原生壁垢
	深井水	未磁化 ⁽³⁾	冷却水一次流过的台架试验中 高温蒸汽管外壁(出水温 30—40℃)	紧贴管壁薄层为致密方解石片垢,外层为 针状生长长文石厚垢,磁化水的垢少	文石	方解石(10%)	混合垢 原生壁垢
河水或深井水	未磁化	循环水冷却铁合金厂电炉导电铜管壁 (出水温约 55℃)	致密块状硬垢,量多 用磁化水后可无垢	方解石		混合垢 原生壁垢	

表 1 说明如下:

- (1) 蒸汽锅炉的一般水温约 160℃, 7 个大气压。
- (2) 蒸汽锅炉所用的自来水冷却系统所用的河水, 总硬度为 2—3 毫克当量/升, 有永久硬度(指非碳酸盐硬度), 约 0.5—1 毫克当量/升。
- (3) 系统中的水质是自来水加碱时, 由于 Na₂CO₃ 生成 CaCO₃ 和可溶性的 Na₂SO₄, 故加碱到水中的碱度大于硬度时就不存在永久硬度, 再用磁化水时锅炉内壁可基本无垢。
- (4) 系统中的水质是深井水时, 该深井水的碱度比硬度高, 总硬度为 4.8 毫克当量/升, 无永久硬度, 用磁化水时锅炉内壁可基本无垢。
- (5) 沸水系统和热水系统中所用的自来水是北京等地的, 它来源于地下水, 硬度很大, 可达 6—13 毫克当量/升。
- (6) 冷却水系统中所用的自来水资源于地下水, 总硬度为 6.1 毫克当量/升, 暂时硬度为 5.0 毫克当量/升。
- (7) 冷却水系统中所用的深井水总硬度为 9.4 毫克当量/升, 暂时硬度为 7.0 毫克当量/升。
- (8) 进口水温为室温, 一般在 20℃ 左右。

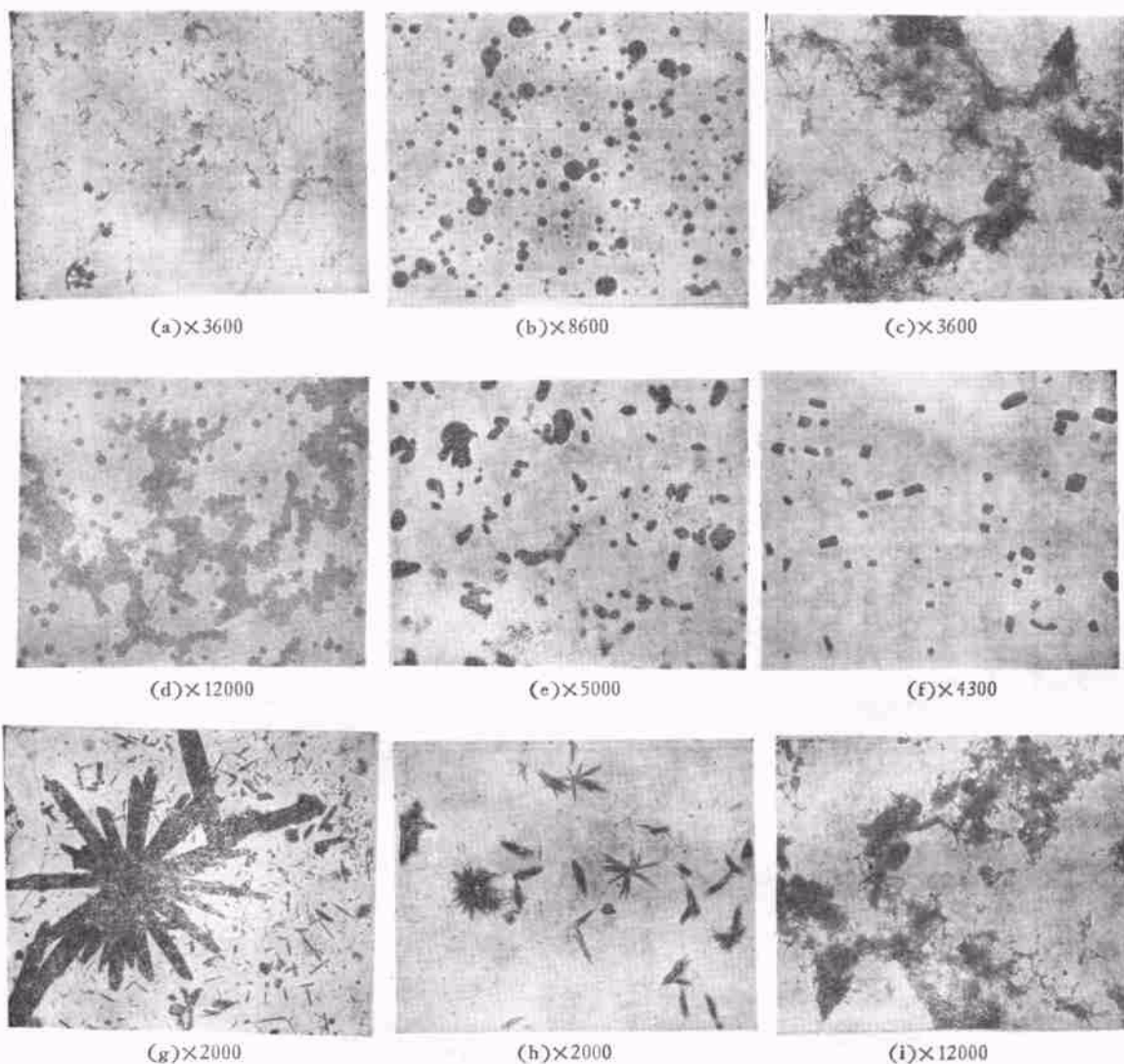


图1 进行烧杯试验时不同温度下水中析晶的形态
 (a)至(c): 50—60℃, 方解石; (d)至(i): 80—100℃, 文石

米, 这些粒子的物相均为方解石。菱面体是方解石 $\{10\bar{1}1\}$ 晶面的显露, 是方解石典型的结晶习性^[4]。另外有少数长片状晶体[图 2(c)]漂浮在水的上层, 长约 5—40 微米电子衍射证明为文石。

2. 原生壁垢

这是以器壁为诱发成核中心而成核长大连成一片的壁垢, 致密均匀而坚硬。主要有两种, 一为由硬石膏(CaSO_4)和方解石组成的板块状硬垢, 仅出现在使用含有永久硬度的水的锅炉中或蒸发器等高度浓缩水系统中; 另一种是

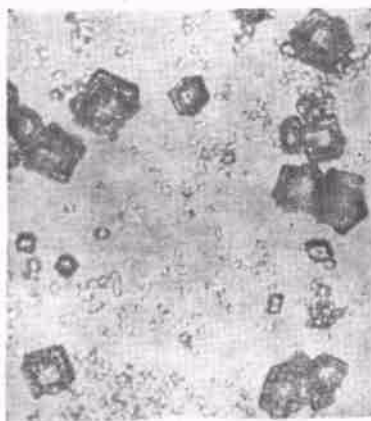
由方解石组成的薄片状灰白色硬垢, 含有较多 Fe 离子时呈褐色, 出现在流动冷却水等系统的器壁上, 厚度小于 1 毫米。烧杯试验杯壁上也是这种垢。

3. 堆积垢

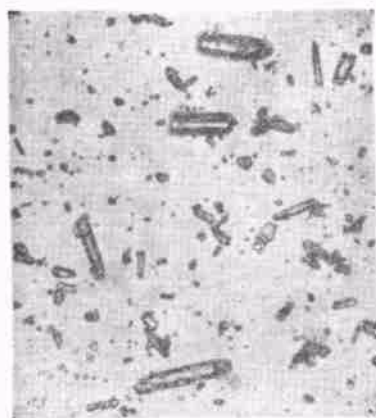
水中析晶沉积于器壁或阻塞于管道弯头处, 紧密集结会形成附着垢。从剖面看为细小颗粒的集合体, 其物相组成随水中析晶而定。锅炉或低温下长期使用的水箱等水管弯头处堆积的块垢组成为方解石。方解石粒子细小, 故堆积十分紧密。若沉积过程中杂质含量不断变



(a) × 11000



(b) × 415



(c) × 480

图2 锅炉(160℃, 7个大气压)水中析晶的形态

(a)和(b): 下排污, 方解石;
(c): 上排污, 长片状为文石

化, 则会使块垢剖面呈现出与树木生长年轮相似的颜色层带。而沸水系统中析晶为文石针状小片或放射状晶簇, 所以能在器壁上堆积集结成带有较多空隙的疏松轻质的白色块垢。

物理

4. 混合垢

长期工作的用水系统在器壁结成原生壁垢的同时, 也可能有水中析晶沉积或附着在壁垢上面, 然后伴随着这种析晶的长大, 形成连成一片的混合垢。一般靠器壁的薄层(< 1毫米)为致密方解石原生垢, 而其上面的为不太致密的厚层(约1—5毫米)混合垢, 相的组成由该系统的水中析晶的组成决定。较低温度(< 70℃)下长时间使用的水箱壁厚垢剖面为瘤状粗颗粒集结体, 符合方解石粒状结晶习性。若温度在70℃上下波动时, 这种垢会混有文石。在管内通以锅炉高温蒸汽的台架试验^[4]的流动冷却水系统中, 除了在紧贴管外壁生成约0.2毫米厚的方解石原生壁垢外, 由于管壁邻近水温很高, 还会大量析出文石析晶, 在水流速度不够快时, 水中高密度的文石析晶有可能在管壁上附着一些, 并继续生长, 形成文石厚垢。由于文石针状晶体沿长度方向生长速度快, 故此种垢剖面为垂直于管壁的针状晶簇形态。

由此可见, 水中析晶以及壁垢的形态和组成都随实际使用条件而异, 应具体分析才能确定。

三、各种碳酸盐的临界析晶条件

根据结晶学的原理, 水溶液中溶质的量大于其溶解度时, 如有诱发成核因素(水中固体颗粒或器壁)存在, 则可成核析出晶体。当过饱和度大到一定程度(自发析晶临界值)时, 则可不需诱发因素而大量自发成核析晶。

通常水(pH值约7—8)中的钙、镁绝大部分是以重碳酸盐形式存在。Ca(HCO₃)₂溶解度为0.2克, 比实际水中含量大一个数量级, 故未饱和。对水加热超过30℃时, Ca(HCO₃)₂逐渐分解为CaCO₃, 其溶解度只有0.002克, 故处于高度过饱和状态, 能自发成核析晶。CaCO₃溶度积¹⁾随温度升高而降低^[5, 6], 且方解石溶度积比文石略小^[6]。

1) CaCO₃的溶度积为Ca⁺⁺与CO₃⁻离子活度(有效浓度)的乘积, $K_{sp} = a_{Ca^{++}} \times a_{CO_3^{--}}$, 其中活度 $a = f \cdot c$, f 为活度系数。

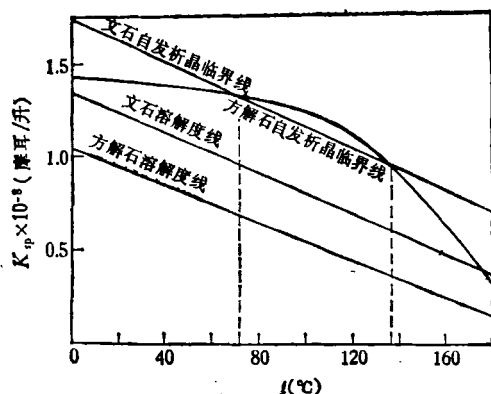


图3 方解石和文石的溶解度曲线和自发析晶过饱和度临界曲线示意图

由于 CaCO_3 析晶过程复杂,实验测定各物相析晶临界值曲线比较困难。我们烧杯实验(水质见表1,磁化参数见文献[4],用电炉加热)发现,70°C以下析出方解石,70—100°C析出文石,而锅炉中160°C高温又析出方解石,可见文石和方解石的析晶临界值曲线是交叉的。根据我们的实验结果和文献[7,8]中的数据,可推测得图3所示的曲线。

由此可见,器壁上原生壁垢只能是方解石,因为方解石溶度积曲线比文石低。而水中析晶的物相按温度分为三个区间,由析晶临界值曲线位置而定。转变温度一个在约70°C,另一个在100°—140°C间的某一温度。所以在做70°—100°C的烧杯试验时,水中析晶都是文石而杯壁、底及插入的玻璃片上的结晶全是方解石。若热水系统用水温度在70°C上下波动时,水中两种晶体都会析出,含量比例随波动情况而定。在锅炉中,补充水从上部加入,温度低于100°C,与锅炉上层水混合时水温会降低到文石析晶区,析晶量随加水量而定。

除温度、压力、浓度外,水中杂质离子亦影响物相。Milliman^[6]等曾报道Cu, Zn, Ni, Mn, Mg等离子抑制方解石形成,硫酸根抑制文石形成。低pH值有利于形成方解石,高pH值有利于形成文石,故在加有碱的缸底水中,沉积物以文石为主。

CaSO_4 在水中溶解度约0.2克,也比水中实

际含量大一个数量级,并随温度升高亦下降^[9],160°C时为0.0176克。所以在常压下一般水(多有永久硬度)不结硬石膏,但在迅速蒸发使溶液特别浓缩时例外。在锅炉的高温高压下, CaSO_4 达到饱和,但因过饱和度不大,只能在器壁上诱发成核而不能在水中自发成核。

MgCO_3 在锅炉中能与水反应生成水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,其溶解度很小,可析晶或结垢,但量少,故次要。

四、水流经磁场后析晶状态的变化

实践表明,磁化效果好的水在烧杯试验中加热至近90°C时会大量析出文石,使水突然变混。用于锅炉中时排污量(来源于水中方解石析晶)增加。由此可见,水流经磁场后一个直接的变化是使 CaCO_3 在水中自发成核的数量大大增加,这要求 CaCO_3 (在常压条件下是文石,在锅炉的高压、高温下是方解石)的自发成核过饱和度和临界值下降。因此水流经磁场后可能的作用是使水中重碳酸根 $(\text{HCO}_3)^-$ 离子键合减弱,处于较易分解为碳酸根 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 的状态。磁场对氢键的破坏可以达到这一效果。水的氢键的破坏也有利于溶质离子的运动^[6],从而有利于水中析晶。水中生成的晶核在数量上要比在器壁上生成的晶核多得多。 CaCO_3 大量在水中析出可使水液体中钙离子的浓度突然降低,使器壁上结垢的几率大为减小,从而有利于防止壁垢的生成。

可见,磁化水的作用是靠触发水中大量的成核,析出 CaCO_3 晶体,从而减少原生壁垢来达到的。所以磁化水不是使 CaCO_3 不易结晶而是容易结晶,只是结晶的场所不同而已。因此越是有效的磁化水越要注意及时排除水中析晶,以免结成堆积垢。

实验结果还表明水经磁场后对 CaSO_4 不起显著作用(见表1),不足以使 CaSO_4 析晶状态发生明显变化,故磁化水难于防止锅炉中硬石膏板块垢的生成。对于锅炉,只有水质中无永久硬度时磁化水才有效,如有永久硬度则要加

碱去除。

五、对磁化水作用机理若干观点的讨论

水流经磁场后性质发生了什么变化以及磁化水的作用机理，人们对此曾经提出过不少看法，其中有一些观点是值得讨论的。

1. 关于用磁化水后老垢脱落问题^[8,10]

实验表明，磁化水(磁化条件及水质见文献[4])和蒸馏水对致密 CaCO_3 块垢的溶解速度十分缓慢。例如根据方解石的溶解度，取 20 毫克的一小片方解石片垢置于 1000 毫升蒸馏水中经 50 天浸泡后未出现明显的溶解现象。所以老水垢脱落的主要原因不是由于溶解。可能的解释如下：由于磁化水的渗透性增加^[11]，使水渗入块垢的微细间隙中，受热器壁及块垢的高温使渗透水汽化膨胀，促使块垢松散，在流水的翻腾流动冲击作用下，以及由于温度变动时器壁与垢膨胀系数的巨大差别产生的应力作用下，已松散的垢可以大块破裂乃至脱落。

硬石膏极致密板垢水不易渗透，故很难脱落。

2. 文石不结垢的必要条件^[7]

本文的实验事实证明，在一般工业用水条件下，不结垢的必要条件是能在水中大量自发成核析晶(对锅炉还要求水中无永久硬度)。生成文石还是方解石由用水条件决定，不能认为“磁化改变了结晶物相”^[3,12]。当然，常压下水中大量析晶是文石而壁垢多为方解石，故不出现方解石表示防垢措施可能成功。

3. 磁化水析晶是否增大^[4]或结成无定形物质?

有人取水滴于铜网上烘干，并在电子显微镜中观察，得出结论，认为磁化水结晶颗粒大^[4]或边缘不清晰。采用这种实验方法时，水中溶质的析出是在溶液不断浓缩直至全部蒸发的条件下在网膜衬底上发生的，条件显然与实际情

况有很大差别，不代表水实际使用时的状况，也不是问题的实质。

比利时 CEPI 磁水器说明书上认为他们的磁化水析出非晶态物质，因而不结垢，此种说法较流行^[13]。实验表明，磁化水加热并未析出非晶态物质。

4. 一次流过的冷却水系统防垢问题^[3]

一次流过的冷却水台架试验^[3]表明，高温管壁附近水温很高，但其他水域水温较低，平均水温只有 30—40℃，大量自发成核水中析晶较难，故较难达到不结垢。提高平均出水温度有好处。而循环水冷却系统因水中反复析晶，易达到防垢效果。

5. 热水系统的防垢问题

近 90℃ 是水中出现文石晶簇的温度，磁化水促使大量析晶并加快生长速度，故磁化水用于高温热水系统容易成功。

本工作是在第二设计院的要求和支持下进行的，磁化水小组协助收集了大部分样品，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Th. Vermeiren, *Rev. Soc. Roy. Belg. et Ind.*, **12** (1957), 464.
- [2] В. И. Классен и др., *Вопросы Теории и Практики Магнитной Обработки Воды и Водяной Системы*, (1975), 3, 18, 29, 37, 51.
- [3] 第二设计院磁水组, *物理*, **5**(1976), 38.
- [4] G. K. Kirov and L. Filizova, *Kristall und Technik*, **5**(1970), 387.
- [5] R. C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th, (1974—1975).
- [6] J. D. Milliman, *Marine Carbonates*, (1974).
- [7] 李本源, *物理*, **5**(1976), 240.
- [8] 冶金工业部北京矿冶研究院实验厂, *物理*, **5**(1976), 11.
- [9] 落合英二、木村健二郎等, *常用化学定数表*, (1963).
- [10] 北京铁合金厂, *物理*, **5**(1976), 15.
- [11] 辽宁计量测试所, *物理*, **5**(1976), 365.
- [12] 杨崇豪, *物理*, **5**(1976), 352.
- [13] 刘魁、严申生等, *物理*, **9**(1980), 282.