

磁化对水以及碳酸钙形成的影响研究

石晓雪^{1,2} 蒋鑫³ 王捷^{1,2}

1.天津工业大学分离膜与膜过程国家重点实验室 天津 300387

2.天津工业大学环境科学与工程学院 天津 300387

3.华峰集团上海工程有限公司 上海 200120

摘要:近年来,磁化抑垢技术越来越受到广大研究者的关注,尤其在锅炉水处理的应用中。为了进一步了解磁化抑垢技术的机理,本文从不同方面探究了磁化对水的理化性质以及主要结垢物-碳酸钙晶体形成过程中的影响。结果显示磁化处理之后,水的润湿性增加,核磁氢谱中化学位移向高场移动。表明磁化处理能够导致水分子之间的氢键发生断裂。同时在碳酸钙形成过程中,提高了成核速率,减小了晶体颗粒粒径,从而减缓结垢现象的发生。此外,不同磁化条件对比分析表明,磁场强度为500mT,磁化时间为10min时为最佳条件。该研究为磁化处理在水处理领域中的应用提供理论指导。

关键词:磁化处理;氢键;碳酸钙

一、研究背景

磁化水在锅炉水已经进行了多年的研究,并取得了大量的研究成果^[1]。磁化对溶剂的物理化学性质,如粘度、密度和表面张力等在经过磁场后都会产生影响,并表现出新的行为^[2]。在针对磁化抑垢的机理研究中,有研究者认为磁化对水分子之间的氢键产生了影响,进而影响水垢的形成。但是针对磁化水理化性质的具体表征以及氢键与水垢颗粒的变化关系研究甚少。

因此本文考察了锅炉水处理中磁化对水的接触角、蒸发量和核磁波谱的影响,以此对氢键的变化进行说明,并与锅炉水中无机结垢污染物-碳酸钙晶体的成核速率和颗粒尺寸变化结合分析。为磁化抑垢机理进一步提供理论依据。

二、实验装置及方法

1.实验试剂及仪器

实验中所使用的溶剂为去离子水,碳酸钙晶体通过氯化钙和碳酸钠混合制备,所用试剂均为分析纯。实验中磁化器装置由多块磁铁组成,磁铁尺寸为14mm×12mm×40mm。将40mm×12mm的一面对称放置在PVC管道的两侧,并利用高斯计(CH-Hall 1600,翠海佳成)测量管道内的磁场强度。

实验装置如图2-1,进料液通过隔膜泵(DP-125,新西山)运送至磁化装置。阀门1和2分别用于空白和磁

化实验的水流控制。实验中磁场强度的变化是通过磁铁之间的间距来调整,根据实验与实际应用中常用的磁场强度^[3],本研究选取了0、100、200、300、400和500 mT进行研究。磁化时间分别选取了0、5、10、15和20 min五个水平进行实验。实验温度均在室温下(20±2℃)进行。

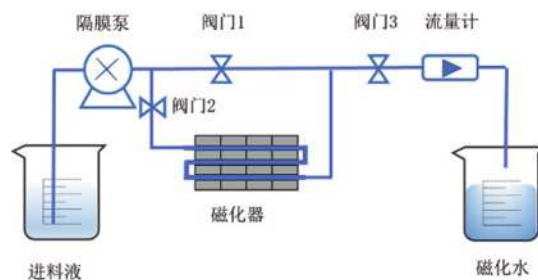


图2-1 实验装置示意图

2.实验方法

(1)接触角

本实验采用DSA100m型接触角分析仪(DSA25, Kruss, 德国)测定在不同条件下处理后溶液的接触角来表征润湿性。基底材料分别选择了亲水性材料(玻璃)和疏水性材料(石墨)。同一材料选择五个不同的位置进行检测取平均值。

(2)蒸发量

蒸发量在一定意义上可以反映氢键的数量以及强弱,从不同磁化条件下制备的磁化水样品中分别取100 mL进行蒸发实验,蒸发温度设定为98±2℃,蒸发时间为20 min,静置3 min后读取体积,与原水样的体积进行对比。

基金项目:天津市研究生科研创新项目(项目编号:2020YJSS041)

(3) 核磁氢谱

氢谱核磁氢谱 (^1H) 可以用来反映分子间氢键的具体情况。本论文对去离子水进行了核磁共振波谱的测定。核磁共振波谱仪 (400M, Bruker) 的使用频率范围为 6 ~ 440 MHz, 频率分辨率 ≤ 0.005 Hz, 利用 5 mm 核磁共振管进行样品制备。选择氘代二甲亚砜 (DMSO) 作为氘代试剂。样品制备好后, 立即测量避免磁化效应降低而造成误差。

(4) 成核速率

利用经典成核理论定量描述了成核过程。在理论中, 成核速率 (V_n) 是成核的一个重要特征, 由式 (1-2) 计算。

$$V_n = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_n^*}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi v_m^2 \alpha^3}{3k_B T^2 \sigma^2} \quad (2)$$

式中: F_0 为系统动力学因子; ΔG_n^* 为 CaCO_3 成核时所克服的自由能能垒; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度; α' 为界面自由能; v_m 为成核阶段的分子体积; σ 为过饱和度。

吉布斯自由能可根据文献^[4]利用接触角计算获得。将 CaCl_2 和 Na_2CO_3 溶液分别在不同的磁化条件下预处理, 之后混合两种溶液以形成沉淀, 静置 10min, 使沉淀充分形成。接触角由接触角测量仪 (Kruss, DSA25, Germany) 按照标准座滴法完成。本研究选用两种极性溶剂 (去离子水和甘油) 和一种非极性溶剂 (二碘甲烷) 作为标准溶液, 其表面张力参数可见文献^[5]。

(5) 晶体尺寸

取碳酸钙沉淀, 放置在荧光显微镜下 (BX53, Olympus, 日本) 观察碳酸钙晶体的变化, 并使用 Image-pro Plus 测量软件测量图片中晶体的平均直径, 分析晶体的尺寸变化。

三、结果分析与讨论

1. 磁化对水理化性质的影响

(1) 润湿性

因为水分子之间主要是通过氢键连接从而以水分子团簇的形式存在, 而氢键的变化会引起水润湿性的改变, 所以本研究通过对水溶剂在固定表面的接触角变化, 来表征磁化水的润湿性。实验针对不同磁化条件处理后的磁化水进行了接触角的测量。分别选取了亲水性材料 (玻璃) 和疏水性材料 (石墨) 为基底材料。结果如图 3-1 所示。

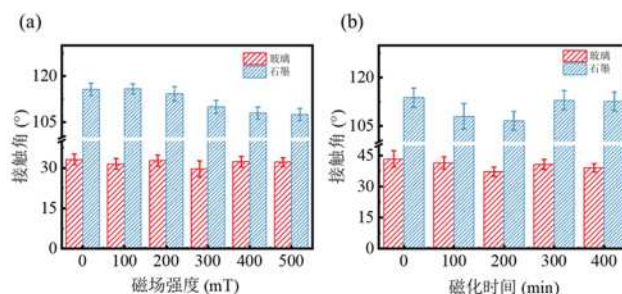


图 3-1 不同条件下, 接触角的变化趋势

(a: 不同磁场强度; b: 不同磁化时间)

由图 3-1 中可知, 磁化后的水在两种性质的固体表面的接触角出现了不同程度的降低。这可能是由于水流经磁化装置时受磁场影响, 水分子之间的氢键发生断裂, 分子之间作用力减小, 导致与分子间吸引力相关的表面张力降低。表面张力越小收缩力越小, 所以液滴越容易在固体表面铺开, 润湿性越大, 即接触角越小。此外, 对比不同磁化条件对接触角的影响可以看出, 随着磁场强度 (图 3-1a) 的增强, 在 0-200 mT 区间内接触角的变化较小, 此时磁场并未对氢键产生干扰, 200-300 mT 出现大幅度降低, 磁场干扰增强, 而 400-500 mT 区间内的变化趋于稳定, 氢键断裂趋于饱和。随着磁化时间 (图 3-1b) 的变化, 在 0-10 min 内接触角随着时间的延长, 逐渐减小, 并在磁化时间为 10 min 时达到最低值。在 10-20 min 内接触角并没有继续降低, 这可能是由于当磁化时间为 10 min 时, 已经达到了氢键断裂的饱和值, 所以后续时间的增加, 并没有获得更加有利的效果。

(2) 蒸发量

实验对不同条件下溶液的蒸发量进行了测量, 结果如图 3-2:

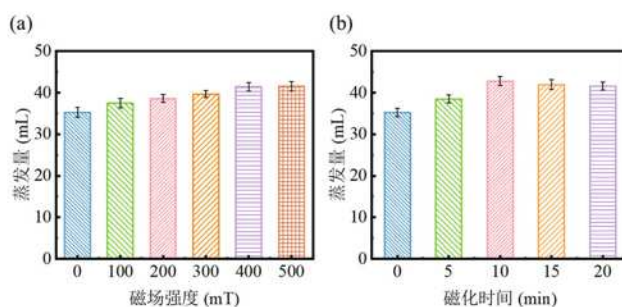


图 3-2 不同条件下, 水溶液蒸发量的变化

(a: 不同磁场强度; b: 不同磁化时间)

图中结果表明磁化处理之后的水蒸发量相比较未磁化有所增加。这是因为磁化处理后, 水分子之间的氢键发生断裂, 由此蒸发过程中需要克服氢键的能量降低, 水更快达到沸点, 所以在相同的加热时间内, 蒸发量会出现不同程度的增加。从不同的磁化条件来看, 图 3-2a

显示随着磁化强度的增加,水的蒸发量也增加,在0-400 mT内变化量相对较大,在400-500 mT之间变化趋于稳定。与未磁化处理相比,磁化之后的蒸发量可以提高大约6 mL左右,约占未磁化处理时蒸发量的17.79%左右。图3-2b显示了磁化时间对磁化效果的影响,当磁化时间小于10 min时,蒸发量随着时间的增加而增加,最大蒸发量为42.76 mL。继续增加磁化时间,由于磁化达到饱和,因此蒸发量并没有继续增加。

(3) 核磁共振波谱

为了深入分析磁化处理对水中微观性质的影响,利用核磁共振波谱对磁化处理后的水进行了检测。结果如图3-3。

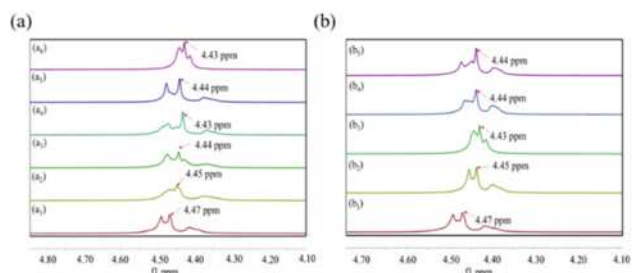


图3-3 不同磁化条件下,核磁共振(¹H)谱图

(a: 不同磁化强度; b: 不同磁化时间;
a1-6: 0-500 mT; b1-5: 0-20 min;)

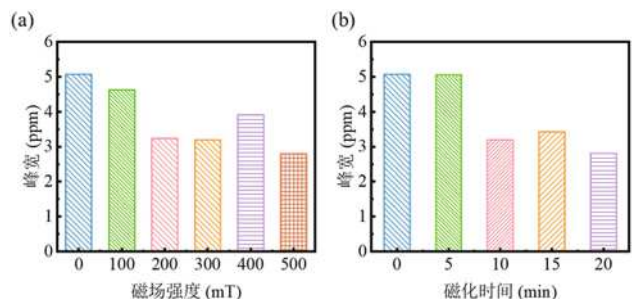


图3-4 不同条件下,峰宽变化趋势

(a: 不同磁场强度; b: 不同磁化时间)

实验结果显示经过磁化处理之后,水分子的化学位移向高场移动(化学位移值变小)。在核磁共振中,氢键形成后,氢的核外电子云密度降低,化学位移移向低场(化学位移值升高)。由此说明,经过磁化处理之后水分子之间的氢键断裂,水分子团簇减小。从不同磁场强度下(图3-3a)分析发现在0-200 mT时,化学位移变化较明显,之后磁场强度的增加并没有太大的变化。不同的磁化时间对其影响(图3-3b)表明在0-10 min内的化学位移变化较明显,之后化学位移基本不变。另外,核磁共振谱的宽度可以反映液态水团簇的平均相对大小,如果水团簇越大,则氧原子核或者氢原子核与邻近核交换

的越快,则样品达到平衡的时间就越短,谱线就会越宽,相反水团簇越小,谱线就越窄。所以根据图3-4可以看出,经过磁化处理之后,宽度变窄,水分子团簇变小,氢键可能发生断裂。

通过对去离子水理化性质的实验研究表明,磁化处理之后,水分子团簇之间的氢键发生了断裂,所以导致了去离子水的润湿性和蒸发量增加,核磁氢谱中化学位移向高频移动。水分子之间氢键的断裂会使原本以团簇形式存在的水分子分离开来,单个的水分子润湿性增强,更容易渗透到污垢之间,从而导致污垢从设备表面脱落而被冲洗。对比不同条件对其效果的影响,在500 mT的磁场下磁化10 min能够获得相对较好的效果。

2. 磁化对晶体形成过程的影响

除了对水中氢键进行了分析,实验还对碳酸钙形成过程中的成核速率以及晶体颗粒进行了研究。以便明确氢键与抑垢之间的联系。

(1) 成核速率

成核过程是结晶过程的初始步骤,成核速率与 α 呈指数关系,则 α 的微小变化就会对成核速率造成有显著影响。因此,研究成核过程中吉布斯自由能(α)的变化对CaCO₃的成核过程的形成具有重要意义。

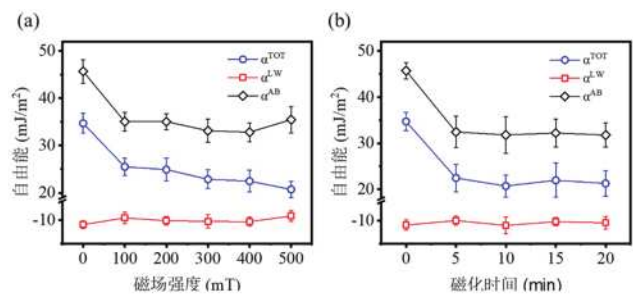


图3-5 不同磁场强度下的吉布斯自由能变化

(a: 不同磁场强度; b: 不同磁化时间)

图3-5结果表明,磁化处理可以降低成核过程中的吉布斯自由能,根据成核速率方程(2-1)可知,自由能(α)与成核速率呈负相关。所以说明在经过磁化处理后,CaCO₃的成核速率会反而有所增加。即磁化处理会加快CaCO₃的成核过程。并由图3-5a可以看出,随着磁场强度的增加,其下降趋势也随之增加,但是在0-300 mT之间的变化较大,400-500 mT之间的变化较稳定。图3-5b中显示随着时间的延续,其自由能有减小的趋势,并在10 min时获得最佳效果。在此时间之后的自由能基本不变。

(2) 晶体尺寸

在溶液的结晶过程中,形成的晶核不断从溶液中捕

获离子长成晶体。晶体的尺寸对后续设备的清洗具有重要影响。因此针对不同条件下磁化处理对晶体尺寸的影响进行了研究。

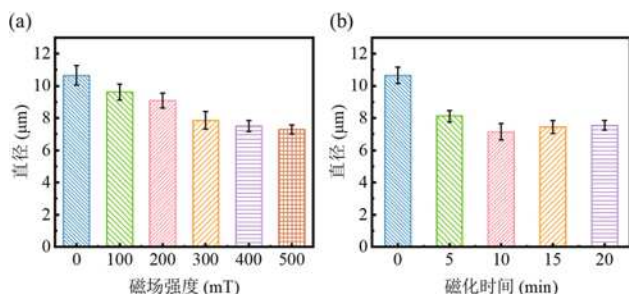


图3-6 不同实验条件下, 晶体直径变化
(a: 不同磁场强度; b: 不同磁化时间)

图3-6a为不同磁场强度下的晶体直径变化。在无磁化处理时, 晶体平均直径约为 $10.50 \mu\text{m}$ 。磁化处理后, 晶体直径明显减小, 尤其是在100-300 mT时, 晶体直径由9.62到 $7.86 \mu\text{m}$ 。继续加大磁场强度到500 mT, 直径会继续减小, 但是变化幅度较小为 $7.30 \mu\text{m}$ 。图3-6b显示了无磁化处理时, 晶体的基本直径约为 $10.65 \mu\text{m}$ 。在磁化时间分别为5和10 min时, 其晶体直径分别为 $8.12 \mu\text{m}$ 和 $7.15 \mu\text{m}$ 。继续延长磁化时间, 但是并没有更佳的效果出现。这是由于磁化效果达到饱和而获得最小临界半径。因此根据磁场强度与磁化时间对磁化效果的影响趋势, 再次验证了在磁场强度为500 mT, 磁化时间为10 min时能够获得最佳效果。

四、结束语

本文主要通过对比磁化水理化性质的研究, 明确了磁化对氢键的影响, 并进一步探究了磁化对碳酸钙结晶

过程的影响, 结合实验分析, 具体得到以下几点结论: (1) 磁化处理会使水分子之间的氢键发生断裂, 具体表现为接触角减小, 即磁化水在固体表面的润湿性增加; 蒸发量增加; 同时通过核磁氢谱显示磁化后化学位移移向高场。(2) 磁化处理之后碳酸钙在形成的过程中, 成核速率增加, 晶体尺寸减小。这是由于氢键断裂, 引起晶体形成时所需的吉布斯自由能下降, 进而造成晶核形成时的临界半径减小。所以晶体更容易成核且晶体析出时的尺寸更小, 在水处理中更易于冲洗而不易粘附在设备表面。(3) 实验对在不同的磁化条件进行了对比, 发现在磁场强度为500 mT, 磁化作用10 min时能够获得相对较好的磁化效果。

参考文献:

- [1]邓爱华.水磁化处理的防垢阻垢研究[D].广东: 广东工业大学, 2013.
- [2]ZHOU K X, LU G W, ZHOU Q C, et al. Monte Carlo simulation of liquid water in a magnetic field [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(4): 1802-1805.
- [3]LIN L, JIANG W, XU X, et al. A critical review of the application of electromagnetic fields for scaling control in water systems: mechanisms, characterization, and operation [J]. Npj Clean Water, 2020, 3(1): 1-19.
- [4]SRONSRI C, U-YEN K, SITTIPOL W. Quantitative analysis of calcium carbonate formation in magnetized water [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 245: 1-9.
- [5]孙春意.xDLVO理论定量解析纳米 SiO_2 和天然有机物超滤膜污染机理[D].山东: 山东大学, 2018.