

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ****ОТ РЕДАКЦИИ**

После опубликования письма В. Г. Левича «Об одном сенсационном эффекте» (УФН, том 88, 1966 г., стр. 789) по поводу сообщений о влиянии магнитного поля на свойства воды редакция получила несколько писем, выражающих широкий спектр мнений. В одних письмах указывается на техническое значение вопроса и на необходимость объяснения влияния поля на воду; авторы солидаризируются с В. И. Классеном. В других письмах авторы поддерживают точку зрения В. Г. Левича относительно воды и гомогенных растворов и одновременно указывают на то, что поле может оказывать влияние на примеси в воде и уже косвенно, через примеси, — на кристаллизацию растворенных веществ. В таком аспекте существование эффекта не противоречит общим принципам физики, в защиту которых выступил В. Г. Левич; вместе с тем если основную роль играют примеси, то вопрос относится к коллоидной химии и выходит за рамки тематики УФН.

Ниже мы помещаем письмо О. И. Мартыновой, Б. Т. Гусева и Е. А. Леонтьева, которое, по мнению редакции, содержит наиболее убедительные и прямые экспериментальные данные. Публикуя это письмо, редакция заканчивает дискуссию на страницах УФН.

538.6

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ
НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ**

В последнее время не только в популярной, но и в технической литературе появились и продолжают появляться публикации, посвященные влиянию постоянного магнитного поля на различные технологические процессы, протекающие в водной среде. Для подавляющего большинства публикаций характерна прежде всего весьма вольная трактовка понятия «вода», граничащая подчас с непониманием того, что между веществом, отвечающим формуле H_2O , и водопроводной, речной и даже дистиллированной водой — очень большая разница.

С учетом конкретной природы технологических вод различного характера связаны, по-видимому, чрезвычайно неустойчивые и весьма часто противоречивые результаты, получаемые в той области, где «магнитная обработка» воды с помощью так называемых «магнитных аппаратов» различной конструкции получила, пожалуй, наиболее широкое распространение, — в области предотвращения образования накипи при эксплуатации парогенераторов низкого давления. Магнитная обработка воды, вне зависимости от аппаратного оформления, всегда заключается в прохождении воды до ее поступления в теплообменник через «магнитный аппарат» с полем напряженностью до нескольких тысяч эрстед.

По тщательно проверенным, как экспериментальным, так и промышленным, данным такая обработка вод, содержащих соли жесткости, действительно приводит во многих случаях к уменьшению количества кристаллизующихся в процессе кипения воды на поверхностях нагрева солей жесткости (накипи) и соответственно к увеличению количества их, кристаллизующихся в объеме (так называемого шлама). В других же случаях проведенная в тех же условиях и в тех же аппаратах обработка никакого эффекта не дает.

Такие чрезвычайно противоречивые результаты могли быть связаны только с полным отсутствием учета весьма важного фактора — состава различных типов вод.

В связи с этим на кафедре технологии воды Московского энергетического института (МЭИ) были поставлены некоторые работы, имевшие целью выяснить влияние состава воды — как правило, сложного раствора различных компонентов — на изме-

нение ряда ее показателей, в частности на показатель, получивший в промышленности название «противонакипного эффекта» при магнитной обработке воды. Он определяется обычно как разность (абсолютная или относительная) между количеством образующейся на стенках теплообменника накипи при поступлении в него воды, предварительно не прошедшей и прошедшей через магнитное поле.

В проведенных опытах через магнитное поле напряженностью до 9000 э пропускались при малых скоростях (0,1 м/сек): а) технологические воды различного состава, б) искусственно приготовленные на дистиллированной воде растворы некоторых солей жесткости (CaSO_4 , CaSiO_3 , BaSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) и в) трижды перегнанная в специальных условиях, предварительно обессоленная на ионитовом фильтре вода, наиболее точно отвечающая составу H_2O . Направление поля было перпендикулярно потоку жидкости. Часть опытов была проведена также в статических условиях. Время воздействия магнитного поля на воду в кинетических опытах составляло 2 сек, в статических — 35 мин. Контролировался химический состав растворов и упомянутый выше противонакипный эффект при непосредственном поступлении технологической воды (растворов) после магнитного аппарата в трубку теплообменника, а также некоторые, в аппаратурном отношении доступные физические показатели (электропроводность, оптическая плотность, коэффициент преломления, а также электронно-микроскопические фотографии) как технологических вод и растворов солей жесткости, так и чистой H_2O до и после воздействия магнитного поля.

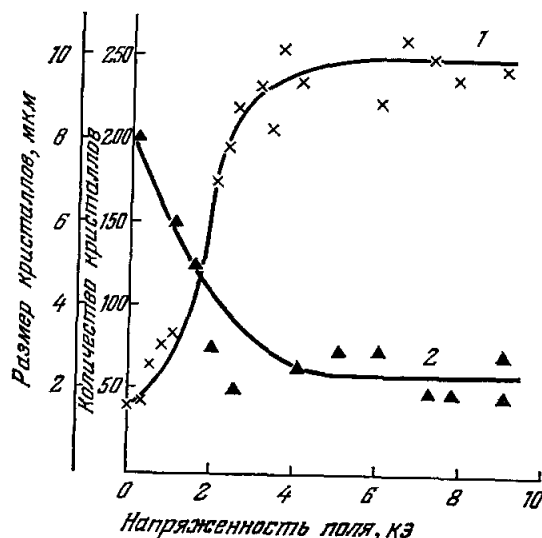


Рис. 1. Влияние магнитного поля на выделение твердой фазы карбоната кальция (кальцита) из пересыщенного раствора бикарбоната кальция. 1 — количество кристаллов; 2 — размер кристаллов.

дает ни малейших изменений контролируемых физических показателей (электропроводности и оптических свойств) под влиянием магнитного поля. Электронно-микроскопическое исследование (на микроскопе ЭМ-5) чистой H_2O , произведенное путем мгновенного замораживания каплей отобранных проб на медном блоке, охлаждаемом жидким азотом, и снятия одноступенчатых углеродных реплик, показало гладкую аморфную поверхность без каких-либо кристаллических включений; если кристаллы льда при использованной методике мгновенного замораживания и присутствовании, их размер не превышал 50 Å, что определялось разрешающей способностью микроскопа.

Вместе с тем, некоторые из исследованных технологических вод и растворов солей жесткости под влиянием магнитной обработки показали изменение упомянутых физических показателей и резко отличные электронно-микроскопические углеродные реплики. Это явилось результатом кристаллизации в объеме раствора некоторого количества солей жесткости; специальные опыты показали, что размер образующихся кристаллов уменьшается (а соответственно количество их увеличивается) при повышении напряженности магнитного поля (рис. 1).

В итоге проведенных исследований можно сформулировать следующие основные выводы.

Принципиальная возможность влияния магнитного поля на уменьшение интенсивности образования накипи на стенках теплообменных аппаратов определяется двумя факторами, связанными со свойствами обрабатываемой воды (раствора):

а) Первый фактор — это термодинамическая неравновесность раствора, т. е. его пересыщенность по солям жесткости в момент действия на него магнитного поля. В этом случае в объеме происходит быстрая кристаллизация избыточного количества солей жесткости; процесс протекает до установления равновесия при данных конкретных условиях, т. е. достижения концентрации насыщения, величина которой действием магнитного поля никоим образом не изменяется.

Выпадение из пересыщенного раствора относительно небольшого (по сравнению с общим содержанием соли) количества кристаллов, например сульфата или карбоната

жесткости (CaSO_4 , CaSiO_3 , BaSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) и в) трижды перегнанная в специальных условиях, предварительно обессоленная на ионитовом фильтре вода, наиболее точно отвечающая составу H_2O . Направление поля было перпендикулярно потоку жидкости. Часть опытов была проведена также в статических условиях. Время воздействия магнитного поля на воду в кинетических опытах составляло 2 сек, в статических — 35 мин. Контролировался химический состав растворов и упомянутый выше противонакипный эффект при непосредственном поступлении технологической воды (растворов) после магнитного аппарата в трубку теплообменника, а также некоторые, в аппаратурном отношении доступные физические показатели (электропроводность, оптическая плотность, коэффициент преломления, а также электронно-микроскопические фотографии) как технологических вод и растворов солей жесткости, так и чистой H_2O до и после воздействия магнитного поля.

В результате проведенных исследований было прежде всего установлено, что чистая H_2O не

кальция, не меняет сколько-нибудь существенно суммарного количества твердой фазы, выделяющейся при последующем выпаривании раствора. Однако образовавшиеся за счет магнитной обработки воды до ее поступления в теплообменник (парогенератор) мельчайшие кристаллики играют в нем уже роль так называемой «затравки», т. е. центров кристаллизации. При наличии достаточно большого числа этих центров дальнейшая кристаллизация солей при глубоком выпаривании воды в парогенераторе происходит в значительной степени на этих центрах, а не на поверхностях нагрева, т. е. интенсивность образования накипи уменьшается.

Если в момент прохождения через магнитное поле раствор не является пересыщенным, образования «затравочных» кристаллов не происходит и при дальнейшем выпаривании раствора (воды) в теплообменном аппарате кристаллизация солей жесткости происходит в виде накипи на поверхностях нагрева.

б) Вторым фактором является обязательное наличие в обрабатываемой в магнитном аппарате воде окислов железа (или каких-то их гидратных форм). Они всегда присутствуют в любой технологической, а также простой дистиллированной воде (полученной, например, однократной перегонкой в лабораторном перегонном аппарате Д-1, тип 734); получить воду, полностью свободную от окислов железа или хотя бы с концентрацией их менее $0,001 \text{ мг/кг}$, в практических условиях весьма сложно.

Примеси железа в любых технологических водах, а также дистиллированной воде представляют собой преимущественно продукты коррозии различных элементов оборудования; ряд этих продуктов, таких, например, как Fe_3O_4 (магнетит), $\delta\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладает ферромагнитными свойствами. Форма существования этих частично гидратированных окислов — в основном коллоидная, ибо истинная растворимость их очень мала и, как правило, ниже характерных для большинства вод теплоэнергетического хозяйства концентраций железа (10^{-6} — 10^{-4} моль/кг); ионные же формы не могут быть устойчивыми, так как подвергаются глубокому гидролизу, чему способствуют весьма малые значения констант диссоциации соответствующих гидратных форм, особенно при повышенных температурах.

В проведенных в МЭИ опытах было, в частности, исследовано влияние магнитного поля на пересыщенные (коэффициент пересыщения 1,04) растворы сульфата кальция, приготовленные: а) на обычной дистиллированной воде (концентрация железа $0,13$ — $0,20 \text{ мг/кг}$) и б) на специально приготовленном тройном дистилляте, в котором присутствие железа не могло быть установлено (чувствительность метода $0,001$ — $0,003 \text{ мг/кг}$). Простое визуальное наблюдение, как и просмотр в электронном микроскопе реплик образцов пересыщенных растворов сульфата кальция, не подвергавшихся воздействию магнитного поля, показали сравнительно гладкий рельеф поверхности с незначительным количеством кристаллических включений (рис. 2). В то же время у образцов раствора сульфата кальция, приготовленного на монодистилляте, после воздействия магнитного поля наблюдалось явно выраженное кристаллическое строение (рис. 3)*); у образцов раствора сульфата кальция, приготовленного на практически свободном от железа тридистилляте, кристаллическое строение оказалось выраженным в весьма малой степени (рис. 4). Соответствующими были также изменения электропроводности и оптических свойств исследованных растворов: непересыщенные растворы, как и пересыщенный раствор сульфата кальция, приготовленный на тридистилляте, не показали после влияния на них магнитного поля практически никаких изменений, в то время как у пересыщенного раствора сульфата кальция, приготовленного на монодистилляте, при магнитной обработке оптическая плотность повышалась.

По поводу выявленных закономерностей можно сказать следующее. Наиболее широко распространенные в природе воды так называемого бикарбонатного класса, равно как и растворы, содержащие бикарбонат кальция, являются весьма сложными системами; способность выделять твердую фазу типичного создателя накипи — трудно-

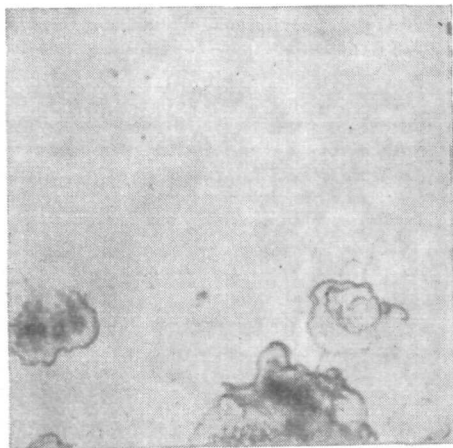


Рис. 2. Углеродная реплика с контактной поверхности замороженной капли пересыщенного раствора CaSO_4 , не подвергавшейся воздействию магнитного поля ($\times 20\,000$).

*) На кристаллическую модификацию твердой фазы солей магнитное поле влияния не оказывает.

растворимого карбоната кальция — определяется состоянием их углекислотного равновесия. Так как принципиальная возможность действия магнитного поля на такие системы определяется в первую очередь наличием пересыщения (что, как правило, не учитывалось при их магнитной обработке), будут кратко рассмотрены основные положения условий неравновесности растворов бикарбонатов (вод бикарбонатного класса).

Процесс превращения хорошо растворимого бикарбоната в труднорастворимый карбонат кальция



характеризуется, как известно, определенным соотношением между равновесными концентрациями растворенной углекислоты и всех остальных компонентов системы:

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{равн}} = \frac{K_{\text{II}}}{K_{\text{I}} \text{PP}_{\text{CaCO}_3}} C_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{HCO}_3^-}^2 f_{\text{HCO}_3^-}^2,$$

где K_{I} и K_{II} — константы диссоциации угольной кислоты, $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ — произведение растворимости карбоната кальция. Концентрация растворенной в воде углекислоты

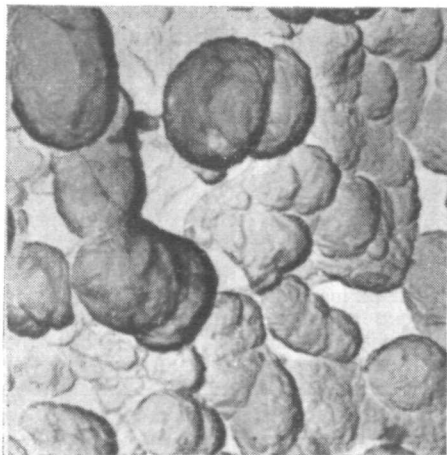


Рис. 3. Углеродная реплика с контактной поверхности замороженной капли пересыщенного раствора CaSO_4 , приготовленного на монодистилляте, после воздействия магнитного поля $H = 6000 \text{ э}$ ($\times 10\,000$).

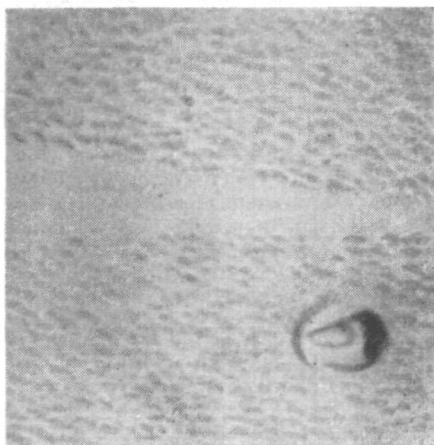


Рис. 4. Углеродная реплика с контактной поверхности замороженной капли пересыщенного раствора CaSO_4 , приготовленного на тридистилляте, после воздействия магнитного поля $H = 6000 \text{ э}$ ($\times 20\,000$).

при контакте воды с газовой фазой является в свою очередь функцией парциального давления CO_2 . При условии $C_{\text{CO}_2}^{\text{раств}} < C_{\text{CO}_2}^{\text{равн}}$ раствор пересыщен и твердая фаза карбоната кальция принципиально может выпадать; процесс кристаллизации при этом можно интенсифицировать влиянием магнитного поля. При условии $C_{\text{CO}_2}^{\text{раств}} > C_{\text{CO}_2}^{\text{равн}}$ раствор ненасыщен, образование твердой фазы карбоната кальция принципиально невозможно и, естественно, магнитное поле никакого действия оказать не может.

Из сказанного видно, что растворы бикарбоната кальция (воды бикарбонатного класса) могут при относительно небольших изменениях ряда параметров, например температуры или парциального давления углекислоты над раствором, легко переходить из ненасыщенного в пересыщенное состояние. Неучет этого обстоятельства может привести к неправильным выводам относительно условий, при которых «магнитная обработка» этих вод может быть эффективной.

Все опыты, проведенные на нестабильных технологических водах или пересыщенных растворах солей жесткости, приготовленных на воде, содержащей окислы железа, показали, что прохождение их через магнитное поле приводит при дальнейшем выпаривании воды в теплообменных аппаратах к некоторому уменьшению количества образующейся на поверхностях нагрева твердой фазы. Это, по-видимому, является, как уже указывалось, результатом «снятия пересыщения» в момент прохождения нестабильного раствора (воды) через магнитное поле, сопровождаемое выделением какого-то количества мелких кристаллов в объеме, играющих в дальнейшем процессе

выпаривания воды роль «затравочных» кристаллов, способствующих кристаллизации на них. Процесс выпаривания воды сопровождается непрерывным отводом углекислоты вместе с паром, что обеспечивает непрерывное выполнение условия неустойчивости воды, т. е. $C_{\text{CO}_2}^{\text{раств}} < C_{\text{CO}_2}^{\text{равн}}$. При работе же на пересыщенных растворах никакого эффекта действия магнитного поля не наблюдалось.

В настоящее время можно сформулировать лишь отмеченные выше самые основные условия, связанные с составом обрабатываемой в магнитном поле воды и определяющие принципиальную возможность или невозможность какого-либо эффекта. Неясных вопросов, характеризующих протекающие процессы, остается еще, естественно, много. К ним относятся в первую очередь механизм воздействия окислов железа на снятие пересыщения — является ли перемещение ферромагнитных частиц в магнитном поле фактором, ускоряющим снятие пересыщения (аналогично интенсивному перемешиванию), или механизм их действия какой-либо другой; являются ли сами коллоидные частицы окислов железа центрами кристаллизации и т. п.

Выяснение этих моментов требует дальнейших, специально поставленных экспериментов.

О. И. Мартынова, Б. Т. Гусев, Е. А. Леонтьев

Успехи физических наук, т. 98, вып. 1

Редакторы В. В. Власов, И. И. Дрёмин

Техн. редактор К. Ф. Брудно

Корректор О. А. Бутусова

Сдано в набор 26/II 1969 г.

Подписано к печати 22/IV 1969 г.

Бумага 70×108/16.

Физ. печ. л. 12,5+3 вкл.

Условн. печ. л. 18,02.

Уч.-изд. л. 17,79.

Тираж 4960 экз. Т-069003.

Цена 1 р. 20 к.

Заказ 750.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР. Москва, Трехпрудный пер., 9.