

VOSGES di Moreno Beggio
Division accélérateurs ioniques
Via Roma, 133
36040 - TORRI DI QUARTESOLO -
VICENZA - ITALIE

tél. ++39-444-387119 r.a.
téléfax ++39-444-264228
mail : estero@vosges-italia.it
<http://www.vosges-italia.it>

RAPPORT ENEL RIT BRINDISI
CENTRALE DE BARI - DÉPARTEMENT CHIMIQUE

(traduction de l'originale italiaen)



OBSERVATIONS SUR LES PREMIERS RÉSULTATS DU
TRAITEMENT MAGNÉTIQUE ANTI-INCRUSTANT AVEC UN
DISPOSITIF DE LA MAISON VOSGES

Mars 1994

INDEX

1. INTRODUCTION

2. PROBLÈME DE LA PRÉCIPITATION DES CARBONATES
 - 2.0. Généralité
 - 2.1. Notes de cristallographie
 - 2.2. Influence du champ magnétique sur la cristallisation
 - 2.3. Effet du champ magnétique sur des incrustations préexistantes

3. PREMIÈRES EXPÉRIMENTATIONS
 - 3.0. Généralité
 - 3.1. Analyses sur des échantillons d'eau telle quelle
 - 3.2. Analyses d'échantillons d'eau avec traitement magnétique
 - 3.3. Test de précipitation en conditions de flux continu sous chargement thermique
 - 3.4. Test exécuté sur boiler intéressé par déchets carbonatés

4. CONCLUSIONS

1. INTRODUCTION

Pour l'importance qui revêt la problématique des incrustations des tubes échangeurs réfrigérés d'eaux particulièrement calcaires, depuis longtemps le Département Chimique de la Centrale de Bari a activé une recherche d'abord bibliographique et successivement expérimentale, destinée à vérifier des solutions alternatives qui au-delà de résoudre le problème technique d'une façon plus efficace, eût même un avantage économique très intéressant pour la limitation des coûts d'exercice de l'installation.

Particulièrement intéressant de ce point de vue on a trouvé un dispositif magnétique passif technologiquement plus avancé par rapport à d'autres déjà dans le commerce.

La caractéristique qui diversifie ce dispositif par rapport à la grande variété d'appareils dans le commerce est dans la réalisation des plaques magnétiques permanentes réalisées avec un alliage samarium-cobalt capable de produire un intense champ magnétique constant de 10.000 Gauss.

2. PROBLÈME DE LA PRÉCIPITATION DES CARBONATES

2.0. Généralité

Actuellement les divers types d'appareils magnétiques, électromagnétiques, électroniques (polarisation électrique en courant continu), manchons métalliques avec ou sans électrodes sacrificiels, utilisent des plaques en ferrite enrichies avec néodyme, dont le champ magnétique subit dans le temps un affaiblissement suivant à un phénomène de démagnétisation et de corrosion de la même ferrite.

L'effet considérable du champ magnétique est de ne pas modifier l'équilibre chimique de l'eau, mais d'interférer sur les procès de nucleation des cristaux en agissant sur les niveaux de hypersaturation dans les environs du germe et provoquer une modification de la phase cristallographie.

Cet effet devient exaltant si appliqué à des espèces salines qui présentent des différentes phases polymorphes, entre lesquelles le carbonate de calcium, pour le particulier valeur du rayon ionique de 0.99 \AA .

2.1. Notes de cristallographie

Le carbonate de calcium dans sa forme cristalline peut se présenter en trois différentes phases et précisément: calcite avec cristallisation dans le système rhomboédrique à trois axes (dans cette phase ils cristallisent des sels ayant rayon ionique compris entre 0.78 \AA et 1 \AA), aragonite avec cristallisation dans le système rhombe à un axe (phase de cristallisation avec des sels ayant rayon ionique compris entre 1 \AA et 1.43 \AA), et vaterite présente dans quelques structures d'organismes marins dont la cristallographie est liée à des procès de métabolisme protéique.

Des trois formes, thermodynamiquement la plus probable à température et pression ambiante est cela stable de la calcite.

Dans les normaux procès de chauffage des eaux en circuits thermiques, le bicarbonate de calcium dans sa suivante décomposition avec formation de l'espèce carbonaté, forme une incrustation très adhérente et compacte aux parois métalliques.

Une interprétation sur l'évolution et la formation de la calcite est dans une insuffisance de un doublet électronique sur l'atome de carbone, insuffisance que l'atome de carbone tend à éliminer en capturant un doublet électronique d'un atome ayant la capacité de donation. Cette aptitude est typique des métaux qui disposent généralement des doublets électroniques libres qui peuvent être mis en coparticipation.

Dans la plupart des cas, cette action est exercée par l'élément métallique de la tuyauterie, dont la surface, avec sa rugosité microscopique favorise la formation des germes cristallins en mettant en coparticipation avec le carbone un doublet électronique, en formant une liaison métal-carbone qui fixe stablement aux parois le germe cristallin, germe qui ira toujours plus en croissant.

Cette croissance doit être recherché sur les atomes qui sont intervenus dans la formation de la liaison, sur lesquels restent des restes de charge, qui amorcent des dipôles qui font fonction de points d'attraction et d'indexage pour d'autres molécules qui, en succession, se réunissent.

L'union entre les molécules dans le procès de cristallisation ne se produira pas chaotiquement, mais il se produira selon l'indexage des dipôles électriques existants et des champs magnétiques engendrés par les électrons; l'attaque des molécules sera orienté dans l'espace suivant les directions dans lesquelles les attractions sont majeures et mineures les interférences magnétiques.

D'après ces aspects électro-chimiques une éventuelle influence exercée par un champ magnétique appliqué de l'extérieur comporte une modification structurelle physique mais pas chimique, puisqu'il n'irait pas à influencer sur la solubilité des mélanges, et donc à varier la valeur de produit de solubilité.

Cette influence, qui change suivant l'intensité du champ magnétique, résulte être déterminant sur l'évolution et sur le développement de la germination cristalline.

2.2. Influence du champ magnétique sur la cristallisation

Dans le phénomène de la solvatation, chaque ion métallique est entouré d'un certain nombre de molécules d'eau pour effet de la présence de dipôles électriques, dont les extrémités chargées s'orientent dans l'espace suivant l'attraction électrostatique des ions.

Dans ce domaine eau-ion, l'ion occupe la cavité centrale et le rayon de cette cavité devrait correspondre au rayon cristallographique de l'ion. En réalité, pour effet de ce phénomène, le rayon de cette cavité résulte être différent.

La valeur du rayon est liée à la distance entre le centre de cavité du ion et le plus voisin dipôle d'eau, et cette distance, qui représente le rayon effectif de l'ion dépend, en dernière analyse, de l'indexage du dipôle même.

Le rayon effectif est majeur du rayon cristallographique et pour les cations, lorsque aucune force extérieure n'est pas appliquée, telle différence résulte être de 0.1 \AA .

L'influence d'un champ magnétique à haute intensité capable d'annuler les champs magnétiques causés par les électrons, empêche le libre et harmonique indexage.

Les dipôles devront s'orienter donc suivant les lignes de force du champ

magnétique appliqué et cet indexage forcé influera sur le rayon effectif de l'ion.

Dans le cas de l'ion calcium, l'indexage forcé des dipôles porte une évidente augmentation du rayon effectif par rapport au rayon cristallographique, de telle manière se comporte comme un ion avec rayon ionique majeur de 0.1 \AA en donnant lieu à des cristaux du système rhombe et non rhomboédrique.

Cette déformation de l'ion correspond à une absorption d'énergie de la part du système qui se transfère dans le précipité, constitué de la phase aragonite, métastable avec un contenu énergétique supérieur à celui de la calcite.

Mais probablement l'effet antincrétant n'est pas de rechercher seulement dans la différente forme cristallographique de formation de calcite à aragonite, puisque tous les deux, en particulier la calcite, donnent lieu à des agrégats et à des dépôts compacts.

Dans la formation de l'aragonite, en effet les molécules s'orienteront suivant les lignes de force du champ magnétique pour effet de la présence d'un dipôle électrique et telle modification provoquera un empêchement stérique à la construction du réseau cristallin, ne pouvant pas s'orienter librement dans l'espace et se joindre suivant les lignes d'attraction des dipôles électriques présentes sur eux.

Telles attractions constituent les forces intramoléculaires qui causent la cohésion cristalline.

Le manque d'eux porte à la formation de dépôts amorphes, qui se présentent comme un moelleux et inconsistant talc poussiéreux, constitué d'un ensemble de très petits cristaux ayant un habitus aciculaire très léger et facilement amovible par l'action fluidodynamique de l'eau.

2.3 Effet du champ magnétique sur des incrustations préexistantes

Un autre aspect considérable de l'action des champs magnétiques est cela relatif au comportement sur des incrustations préexistantes dans le circuit.

Le carbonate de calcium en étant insoluble présente une propre solubilité liée à certaines conditions chimiques. Dans la réalité entre le précipité de carbonate de calcium et l'eau en présence d'une dureté calcique, ils se créent des conditions continues d'équilibre dynamique.

On se vérifie en effet des continues échanges entre les ions calcium provenant de la dissociation de la moindre quantité de calcium carbonate solubilisé et le calcium ion de l'eau, avec la réformation d'un carbonate de calcium modifié parce que précédemment influencé par le champ magnétique, avec la conséquente transformation de la phase calcite en phase aragonite.

Telle cinétique pour effet de la limitée solubilité du carbonate de calcium résulte être très lente, par conséquent il joue un rôle très important le temps et l'état des entités carbonatées des diverses surfaces.

3. PREMIÈRES EXPÉRIMENTATIONS

3.0. Généralité

Dans le but de vérifier les résultats de la recherche bibliographique, on a exécutés des épreuves sur des échantillons d'eaux, soumises et non à l'action du champ magnétique à haute intensité, avec un dispositif contenant des plaques en samarium-cobalt fourni en commodat par la Maison Vosges.

L'eau soumise à test présente des caractéristiques nettement incrustantes (index de Stiff-Davis 2,1) avec haut contenu calcique bicarbonatique et constitue l'actuel eau de réintègre du circuit de refroidissement à tours d'évaporation.

La première série d'épreuves, exécutées en laboratoire, a été celle de soumettre des volumes égaux d'eaux avec et sans traitement, à graduel chauffage jusqu'à rejoindre les conditions thermiques de totale précipitation (80°C), dans des récipients de verre d'un litre.

Pour éviter de rejoindre des zones avec haut gradient thermique, l'échantillon pendant toute la phase de chauffage a été subordonné à légère agitation avec armature magnétique.

Après la totale précipitation il a été exécuté un lent refroidissement et successive filtration de la solution avec relatif lavage final du précipité avec eau déminéralisé.

Cette opération a été nécessaire pour enlever des eventuelles impuretés dûes à eau saline d'imbibition qui auraient porté une erronée information à l'examen cristallographique à rayons X et en EDS.

3.1. Analyses sur des échantillons d'eau telle quelle

Il'y avait des aspérités et des rugosités significatives dans les murs des récipients de verre.

Après avoir séché le récipient, cette formation blanchâtre prendre un aspect très consistant et compact.

L'examen microscopique sur lamelle en contraste de phase avec lumière polarisée à 400 X met en évidence une distribution hétérogène de cristaux avec habitus prismatique allongé avec élevée nucléation (agrégats pluri-aciculaires avec des germes de cristallisation en évolution).

L'examen cristallographique met en évidence en grande partie un considérable composant calcique mixte à un légère composant aragonitique.

Vérifications suivantes à la suite des enquêtes au hypermicroscope avec micro-sonde EDS ont mis en évidence la présence des élevées quantités de strontium comme responsable de la dite légère formation (phénomène de isomorphisme).

3.2. Analyses des échantillons d'eau avec traitement magnétique

Dans ce cas les murs des récipients de verre se présentent après vidange de l'eau et séchement recouverts d'un très légère formation impalpable et aisément enlevable avec un doigt ou avec un léger jet d'eau.

L'examen microscopique sur lamelle en contraste de phase avec lumière polarisée à 400 X met en évidence une distribution dimensionnelle homogène des cristaux, avec habitus prismatique allongé ayant un ordre de grandeur d'environ 20-25 fois inférieure par rapport au cas décrit au point 3.1.

L'examen cristallographique à rayons X met en évidence une morphologie totalement aragonitique.

3.3. Test de précipitation en conditions de flux continu sous chargement thermique

Pur vérifier le comportement de l'eau traitée avec champ magnétique et non, on a prévu un circuit constitué d'un appareillage en verre dans la partie supérieure duquel, plongée dans l'eau, était mise une sonde de résistance en quartz de la puissance de 400 Watt.

La portée de l'eau au déchargement était telle pour maintenir une température de 80°C.

L'épreuve, dans tous les deux cas, a eu une durée de 4 jours continus.

Pendant l'épreuve on a prélevé des échantillons à la sortie pour évaluer la variation de calcium ion et le contenu des solides suspendus.

Dans la première épreuve, concernant le comportement de l'eau telle quelle sans traitement magnétique, on relève sur les surfaces de la sonde réchauffante de quartz, une discrète formation carbonatique, difficilement amovible et extrêmement compacte.

Pour l'enlèvement on a intervenu avec traitement acide.

L'analyse du calcium sur l'échantillon filtré montrait des valeurs variables avec une diminution du 15-20% par rapport à la valeur en entrée.

Le contenu des solides suspendus était variable entre 2-5 ppm.

Dans la deuxième épreuve, avec l'insertion dans le circuit du dispositif magnétique, il s'est mis en évidence sur la surface de la sonde de quartz une légère couche de poudre facilement éliminable avec eau à jet ou avec papier souple.

L'analyse du calcium sur l'échantillon filtré montrait en moyenne une variation de la même entité du cas précédent.

Le contenu des solides suspendus est variable et comprise entre 10-15 ppm.

3.4. Test exécuté sur boiler intéressé par déchets carbonatés

Dans le but de vérifier l'action du champ magnétique sur des incrustations préexistantes dans des circuits très sollicités thermiquement, on a pourvu à l'installation d'un dispositif sur l'entrée de la ligne d'alimentation d'eau potable du boiler, situé près de le restaurant d'entreprise, ayant une capacité de 1000 litres et une température de l'eau autour de 90°C.

Avant de procéder à l'installation, pour évaluer l'état de incrustation, il a été extrait et visionné l'élément réchauffant.

On a relevé une considérable formation compacte carbonatique ayant un aspect ambré pour la présence d'oxydes ferriques.

Les surfaces internes résultaient être complètement recouvertes des mêmes dépôts qui empêchaient la vision de la couche zinguée.

Dans les normales opérations de nettoyage des bassins qui contiennent les récipients, les chargés aux services utilisent des produits détergents acides qui, suivant ce qu'ils disent, pas toujours résultent être efficaces si non supportés d'une considérable

action mécanique de frottage avec des éponges abrasives.

Après une période de 50 jours, on a procédé nouvellement à l'ouverture du boiler.

L'élément réchauffant cette fois a été trouvé sans dépôts carbonatés; sur le fond du boiler on a relevé une quantité très considérable d'incrustations qui au toucher a résulté être très friable.

On a pu observer même les surfaces libres internes zinguées.

Pendant l'expérimentation, les chargés au nettoyage affirment de n'avoir plus utilisé le détergent acide et de ne avoir pas appliqué aucune action energique dans le nettoyage des murs du bassin.

4. CONCLUSIONS

Les premières épreuves d'un dispositif à effet magnétique d'inhibition des incrustations dérivantes des précipitations des carbonates ont donné des résultats satisfaisants.