

VOSGES di Moreno Beggio
Divisione acceleratori ionici
Via Roma, 133
36040 - TORRI DI QUARTESOLO - (VI)

tel. 0444-387119 r.a.
telefax 0444-264228
mail : commerciale@vosges-italia.it
<http://www.vosges-italia.it>

**RAPPORTO ENEL RIT BRINDISI
CENTRALE DI BARI - REPARTO CHIMICO**



**OSSERVAZIONI SULLE PRIME RISULTANZE DEL
TRATTAMENTO MAGNETICO ANTINCROSTANTE
CON UN DISPOSITIVO DELLA DITTA VOSGES**

Marzo 1994

INDICE

1. PREMESSA

2. PROBLEMA DELLA PRECIPITAZIONE DEI CARBONATI
 - 2.0. Generalità
 - 2.1. Cenni di cristallografia
 - 2.2. Influenza del campo magnetico sulla cristallizzazione
 - 2.3. Effetto del campo magnetico su incrostazioni preesistenti

3. PRIME SPERIMENTAZIONI
 - 3.0. Generalità
 - 3.1. Analisi su campioni di acqua tal quale
 - 3.2. Analisi di campioni di acqua con trattamento magnetico
 - 3.3. Test di precipitazione in condizioni di flusso continuo sotto carico termico
 - 3.4. Test eseguito su boiler interessato da sporcamento carbonatico

4. CONCLUSIONI

1. PREMESSA

Per l'importanza che riveste la problematica delle incrostazioni dei tubi scambiatori refrigerati da acque particolarmente calcaree, da tempo il Reparto Chimico della Centrale di Bari ha attivato una ricerca dapprima bibliografica e successivamente sperimentale, volta alla verifica di soluzioni alternative che oltre a risolvere il problema tecnico in modo più efficace, avesse anche un ritorno economico quanto mai necessario per il contenimento dei costi di esercizio dell'impianto.

Particolarmente interessante da questo punto di vista si è rivelato un dispositivo magnetico passivo tecnologicamente più avanzato rispetto ad altri già in commercio.

La caratteristica che differenzia l'attuale dispositivo rispetto alla grande varietà di apparecchi in commercio è nella realizzazione delle piastre magnetiche permanenti realizzate con una lega samario-cobalto capace di produrre un intenso campo magnetico costante di 10.000 Gauss.

2. PROBLEMA DELLE PRECIPITAZIONI

2.0. Generalità

Attualmente i vari tipi di apparecchi magnetici, elettromagnetici, elettronici (polarizzazione elettrica in corrente continua), manicotti metallici con o senza elettrodi sacrificali, utilizzano piastre in ferrite arricchite con Neodimio, il cui campo magnetico subisce nel tempo un indebolimento a seguito di fenomeni di smagnetizzazione e di corrosione della stessa ferrite.

L'effetto rilevante del campo magnetico è di non modificare l'equilibrio chimico dell'acqua, ma di interferire sui processi di nucleazione dei cristalli agendo sui livelli di ipersaturazione nell'intorno del germe e di provocare una modificazione della fase cristallografica.

Tale effetto diventa esaltante se applicato a specie saline che presentano diverse fasi polimorfiche, tra cui il carbonato di calcio, per il particolare valore del raggio ionico di $0,99 \text{ \AA}$.

2.1. Cenni di cristallografia

Il carbonato di calcio nella sua forma cristallina può presentarsi in tre diverse fasi e precisamente : calcite con cristallizzazione nel sistema romboedrico a tre assi (in questa fase cristallizzano sali aventi raggio ionico compreso tra $0,78 \text{ \AA}$ e 1 \AA), aragonite con cristallizzazione nel sistema rombico ad un asse (fase di cristallizzazione con sali aventi raggio ionico compreso tra 1 \AA e $1,43 \text{ \AA}$), e vaterite presente in alcune strutture di organismi marini la cui cristallografia è legata a processi di metabolismo proteico.

Delle tre forme, termodinamicamente la più probabile a temperatura e pressione ambiente è quella stabile della calcite.

Nei normali processi di riscaldamento delle acque in circuiti termici, il bicarbo-

nato di calcio nella sua successiva decomposizione con formazione della specie carbonatica, forma una incrostazione fortemente aderente e compatta alle pareti metalliche.

Una interpretazione sulla evoluzione e formazione della calcite risiede in una deficienza di un doppietto elettronico sull'atomo di carbonio, deficienza che l'atomo di carbonio tende ad eliminare catturando un doppietto elettronico da un atomo avente capacità di donazione. Tale attitudine è tipica dei metalli che dispongono generalmente di doppietti elettronici liberi che possono mettere in compartecipazione.

Nella maggior parte dei casi, tale azione viene esercitata dall'elemento metallico della tubazione, la cui superficie, con la sua rugosità microscopica favorisce la formazione dei germi cristallini mettendo in compartecipazione con il carbonio un doppietto elettronico, formando un legame metallo-carbonio che fissa stabilmente alle pareti il germe cristallino, germe che andrà sempre più crescendo.

Tale crescita è da ricercare sugli atomi che sono intervenuti nella formazione del legame, sui quali rimangono dei residui di carica, che innescano dei dipoli che fungono da punti di attrazione e di orientamento per altre molecole che, in successione si aggregano.

L'unione tra le molecole nel processo di cristallizzazione non avverrà caoticamente, ma avverrà secondo l'orientamento dei dipoli elettrici esistenti e dei campi magnetici generati dagli elettroni; l'attacco delle molecole sarà orientato nello spazio secondo le direzioni in cui le attrazioni sono maggiori e minori le interferenze magnetiche.

Sulla base di questi aspetti elettrochimici un'eventuale influenza esercitata da un campo magnetico applicato dall'esterno comporta una modificazione strutturale fisica ma non chimica, in quanto non andrebbe a influire sulla solubilità dei composti, e perciò a variare il valore del prodotto di solubilità.

Tale influenza, tanto rilevante quanto maggiore è l'intensità del campo magnetico, risulta essere determinante sulla evoluzione e sullo sviluppo della germinazione cristallina.

2.2. Influenza del campo magnetico sulla cristallizzazione

Nel fenomeno della solvatazione, ogni ione metallico è circondato da un certo numero di molecole d'acqua per effetto della presenza di dipoli elettrici, le cui estremità cariche si orientano nello spazio a seguito dell'attrazione elettrostatica degli ioni.

In tale complesso acqua-ione, lo ione occupa la cavità centrale ed il raggio di tale cavità dovrebbe corrispondere al raggio cristallografico dello ione. In realtà, per effetto di tale fenomeno, il raggio di tale cavità risulta essere diverso.

Il valore di tale raggio è legato alla distanza tra il centro di cavità dello ione ed il più vicino dipolo d'acqua, e tale distanza, che rappresenta il raggio effettivo dello ione dipende, in ultima analisi, dall'orientamento del dipolo stesso.

Il raggio effettivo è maggiore del raggio cristallografico e per i cationi, quando non è applicata nessuna forza esterna, tale differenza risulta essere di $0,1 \text{ \AA}$.

L'influenza di un campo magnetico ad alta intensità capace di annullare i campi magnetici originati dagli elettroni, impedisce il libero ed armonico orientamento.

I dipoli dovranno orientarsi perciò secondo le linee di forza del campo magnetico applicato e tale orientamento forzato influirà sul raggio effettivo dello ione.

Nel caso dello ione calcio, tale orientamento forzato dei dipoli porta un sensibile

aumento del raggio effettivo rispetto al raggio cristallografico, in tal modo si comporta come uno ione con raggio ionico maggiore di $0,1 \text{ \AA}$ dando luogo a cristalli del sistema rombico e non romboedrico.

Tale deformazione dello ione corrisponde ad un assorbimento di energia da parte del sistema che si trasferisce nel precipitato, costituito dalla fase aragonite, metastabile con un contenuto energetico superiore a quello della calcite.

Ma probabilmente l'effetto antincrostante non è da ricercare solo nella diversa forma cristallografica di formazione da calcite ad aragonite, in quanto entrambi, in particolare la calcite, danno luogo ad aggregati e depositi compatti.

Nella formazione dell'aragonite, infatti le molecole si orienteranno secondo le linee di forza del campo magnetico per effetto della presenza di un dipolo elettrico e tale modificazione provocherà un impedimento sterico alla costruzione del reticolo cristallino, non potendosi orientare liberamente nello spazio e congiungersi secondo le linee di attrazione dei dipoli elettrici su loro presenti.

Dette attrazioni costituiscono le forze intramolecolari che causano la coesione cristallina.

La mancanza di esse, porta alla formazione di depositi amorfi, i quali si presentano come un soffice ed inconsistente talco polveroso, costituito da un insieme di piccolissimi cristalli aventi un habitus aciculare molto leggero e facilmente asportabile dall'azione fluidodinamica dell'acqua.

2.3. Effetto del campo magnetico su incrostazioni preesistenti

Un altro aspetto rilevante dell'azione dei campi magnetici è quello relativo al comportamento su incrostazioni preesistenti nel circuito.

Il carbonato di calcio pur essendo insolubile presenta una propria solubilità legata a certe condizioni chimiche. Nella realtà fra il precipitato di carbonato di calcio e l'acqua in presenza di una durezza calcica, si creano delle continue condizioni di equilibrio dinamico.

Si verificano infatti continui interscambi tra gli ioni calcio provenienti dalla dissociazione della minima quantità di calcio carbonato solubilizzato ed il calcio ione dell'acqua, con riformazione di un carbonato di calcio modificato in quanto precedentemente influenzato dal campo magnetico, con la conseguente trasformazione della fase calcite in fase aragonite.

Tale cinetica per effetto della limitata solubilità del carbonato di calcio risulta essere molto lenta, pertanto gioca un ruolo molto importante il tempo e lo stato di entità carbonatiche delle varie superfici.

3. PRIME SPERIMENTAZIONI

3.0. Generalità

Allo scopo di verificare quanto ricercato per via bibliografica, sono state eseguite prove su campioni di acque, sottoposte e non all'azione del campo magnetico ad alta in-

tensità, con un dispositivo contenente piastre in samario-cobalto fornito in comodato d'uso dalla ditta Vosges.

L'acqua sottoposta a test presenta caratteristiche prettamente incrostanti (indice di Stiff-Davis 2,1) ad alto contenuto calcico bicarbonatico e costituisce l'attuale acqua di reintegro del circuito di raffreddamento a torri evaporative.

La prima serie di prove, eseguite in laboratorio, è consistita nel sottoporre volumi uguali di acque con e senza trattamento, a graduale riscaldamento fino al raggiungimento delle condizioni termiche di totale precipitazione (80°C), in contenitori di vetro della capacità di un litro.

Per evitare il raggiungimento di zone ad alto gradiente termico, il campione durante tutta la fase di riscaldamento è stato sottoposto a lieve agitazione con ancorotta magnetica.

Dopo la totale precipitazione è stato eseguito un lento raffreddamento e successiva filtrazione della soluzione con relativo lavaggio finale del precipitato con acqua demineralizzata.

Tale operazione si è resa necessaria per rimuovere eventuali impurezze dovute ad acqua salina di imbibizione che avrebbero portato una errata informazione all'esame cristallografico a raggi X ed in EDS.

3.1. Analisi su campioni di acqua tal quale

Le pareti dei contenitori di vetro presentavano delle asperità e delle rugosità accentuate. Dopo essiccamento del contenitore, tale formazione biancastra assume un aspetto molto consistente e compatto.

L'esame microscopico su vetrino in contrasto di fase con luce polarizzata a 400 X evidenzia una distribuzione eterogenea di cristalli con habitus prismatico allungato con elevata nucleazione (aggregati pluri-aciculari con germi di cristallizzazione in evoluzione).

L'esame cristallografico evidenzia in gran parte una notevole componente calcica mista ad una lieve componente aragonitica.

Verifiche successive a seguito di indagini al microscopio elettronico con microsonda EDS hanno evidenziato la presenza di elevate quantità di stronzio quale responsabile di detta lieve formazione (fenomeno di isomorfismo).

3.2. Analisi su campioni di acqua con trattamento magnetico

In questo caso le pareti dei contenitori di vetro si presentano dopo svuotamento dell'acqua ed essiccamento ricoperte di una leggerissima formazione impalpabile facilmente asportabile con un dito o con un lieve spruzzino d'acqua.

L'esame microscopico su vetrino in contrasto di fase con luce polarizzata a 400 X evidenzia una distribuzione dimensionale omogenea dei cristalli, con habitus prismatico allungato avente un ordine di grandezza di circa 20-25 volte inferiore rispetto al caso descritto al punto 3.1.

L'esame cristallografico ai raggi X evidenzia una morfologia totalmente aragonitica.

3.3. Test di precipitazione in condizioni di flusso continuo sotto carico termico

Al fine di verificare il comportamento dell'acqua trattata con campo magnetico e non, è stato predisposto un circuito costituito da una apparecchiatura in vetro nella cui parte superiore, immersa nell'acqua, era posta una sonda di resistenza in quarzo della potenza di 400 Watt.

La portata dell'acqua allo scarico era tale da mantenere una temperatura di 80°C.

La prova, in entrambi i casi, ha avuto una durata di 4 giorni in continuo.

Durante la prova sono stati prelevati dei campioni all'uscita per valutare la variazione di calcio ione ed il contenuto in solidi sospesi.

Nella prima prova, consistente nel comportamento dell'acqua tal quale senza trattamento magnetico, si riscontra sulle superfici della sonda riscaldante di quarzo, una discreta formazione carbonatica, difficilmente rimovibile ed estremamente compatta.

Per la rimozione si è intervenuto con trattamento acido.

L'analisi del calcio sul campione filtrato mostrava valori variabili con una diminuzione del 15-20% rispetto al valore in ingresso.

Il contenuto in solidi sospesi era variabile tra 2-5 ppm.

Nella seconda prova, con l'inserzione nel circuito del dispositivo magnetico, si è evidenziato sulla superficie della sonda di quarzo un leggero strato polveroso facilmente eliminabile con acqua a getto o con carta morbida.

L'analisi del calcio sul campione filtrato mostrava mediamente una variazione della stessa entità del caso precedente.

Il contenuto in solidi sospesi è variabile e compreso tra 10-15 ppm.

3.4. Test eseguito su un boiler interessato da sporcamento carbonatico

Allo scopo di verificare l'azione del campo magnetico su incrostazioni preesistenti in circuiti fortemente sollecitati termicamente, si è provveduto all'installazione di un dispositivo sull'ingresso della linea di alimentazione acqua potabile del boiler, ubicato c/o la mensa aziendale, avente una capacità di 1000 litri ed una temperatura dell'acqua intorno ai 90°C.

Prima di procedere all'installazione, per valutare lo stato di sporcamento, è stato estratto e visionato l'elemento riscaldante.

E' stata riscontrata una notevole formazione compatta carbonatica avente un aspetto ambrato per la presenza di ossidi ferrici.

Le superfici interne risultavano essere completamente ricoperte dalle medesime deposizioni ostacolando la visione dello strato zincato.

Nelle normali operazioni di pulizia delle vasche di contenimento dei pentoloni, gli addetti ai servizi utilizzano prodotti detergenti a carattere acido che, a loro dire, non sempre risultano essere efficaci se non supportati da una notevole azione meccanica di strofinamento con spugne abrasive.

Dopo un periodo di 50 giorni, si è proceduto nuovamente all'apertura del boiler.

L'elemento riscaldante questa volta è stato trovato privo di deposizione carbonatica; sul fondo del boiler si è riscontrata una notevolissima quantità di incrostazioni che al tatto è risultata essere molto friabile.

Si sono potute osservare anche le superfici libere interne zincate.

Durante la sperimentazione, gli addetti alla pulizia asseriscono di non aver più utilizzato il detergente acido e di non aver applicato alcuna azione energica nella pulizia delle pareti della vasca.

4. CONCLUSIONI

Le prime prove di un dispositivo ad effetto magnetico di inibizione delle incrostazioni derivanti dalle precipitazioni dei carbonati hanno dato risultato soddisfacente.