

VOSGES di Moreno Beggio
Divizia acceleratori ionici
Via Roma, 133
36040 - TORRI DI QUARTESOLO -
VICENZA - ITALIA

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

**RAPORTUL ENEL RIT BRINDISI
CENTRALA DIN BARI - SECTIA CHIMICA**



OBSERVATII ASUPRA PRIMELOR REZULTATE ALE TRATAMENTULUI MAGNETIC ANTIINCRUSTATII CU UN DISPOZITIV DE LA FIRMA VOSGES

Martie 1994

CUPRINS

1. PREMIZE

2. PROBLEMA PRECIPITATIILOR DE CARBONATI
 - 2.0. Generalitati
 - 2.1. Indicatii de cristalochimie
 - 2.2. Influenta campului magnetic asupra cristalizarii
 - 2.3. Efectul campului magnetic asupra incrustatiilor preexistente

3. PRIMELE EXPERIMENTE
 - 3.0. Generalitati
 - 3.1. Analize asupra mostrelor de apa
 - 3.2. Analize asupra mostrelor de apa cu tratament magnetic
 - 3.3. Test de precipitare in conditii de flux continuu sub incarcare termica
 - 3.4. Test de urmarire pe un boiler asociat cu depuneri carbonatice

4. CONCLUZII

1. PREMIZE

Pentru importanta care priveste problematica incrustatiilor in tevile schimbatoarelor racite cu apa particular calcaroasa, Sectia Chimica de la Centrala din Bari a activat din timp o cercetare mai intai bibliografica si apoi experimentală, pentru a verifica solutiile alternative care, in afara ca rezolva problema tehnica in modul cel mai eficace, ar avea si o reflectare in reducerea costurilor de manopera in instalatie.

Particular interesant din acest punct de vedere e daca se dovedeste aceasta cu un dispozitiv magnetic pasiv tehnologic mai avansat fata de altele existente deja in comert.

Caracteristica ce diferentiaza actualul dispozitiv fata de marea varietate de aparate din comert este realizarea placilor magnetice permanente cu o legatura samar-cobalt capabila sa produca un intens camp magnetic constant de 10.000 Gauss.

2. PROBLEMA PRECIPITATIILOR DE CARBONATI

2.0. Generalitati

In acest moment in diversele tipuri de aparate magnetice, electromagnetice, electronice (polarizare electrica in curent continuu), mansoane metalice cu sau fara electrozi consumabili, utilizand placi din ferite imbogatite cu Neodim, campul magnetic suporta in timp o slabire ca urmare a fenomenelor de demagnetizare si de coroziune a acelor ferite.

Efectul relevant al campului magnetic este de a nu modifica echilibrul chimic al apei, dar de a interveni in procesele interne de divizare ale cristalelor care actioneaza pe nivelele de hipersaturare in interiorul atomului si de a provoca o modificare a fazei cristalochimice.

Acest efect devine imbucurator daca e aplicat la speciile saline care prezinta diverse faze polimorfe, printre care carbonatul de calciu, pentru o valoare particulara a razelor ionice de $0,99 \text{ \AA}$.

2.1. Indicatii de cristalochimie

Carbonatul de calciu in forma sa cristalina se poate prezenta in trei faze diverse si anume : Calcitul cu cristalizare in sistem romboedric in trei axe (in aceasta faza cristalizeaza sarurile avand raza ionica cuprinsa intre $0,78 \text{ \AA}$ si 1 \AA), Aragonitul cu cristalizare in sistemul rombic cu o axa (faza de cristalizare cu saruri avand raza ionica cuprinsa intre 1 \AA si $1,43 \text{ \AA}$), Vateritul prezent in anumite structuri de organisme marine la care cristalochimia e legata de procese de metabolism proteinic.

Din cele trei forme, termodinamic mai mult probabil la temperatura si presiunea ambientala, cea mai stabila este calcitul.

In procesele normale de incalzire ale apei in circuitele termice, bicarbonatul de calciu in descompunerea sa succesiva in fazele carbonatice, formeaza o incrustatie puternic aderenta si compacta la peretii metalici.

O interpretare asupra evoluției și formării calcitului rezidă dintr-o deficiență a unui dublu electron în atomul de carbon, deficiența pe care atomul de carbon tinde să o elimine capturând un dublu electron de la un atom ce are capacitatea de a dona. Acest comportament este tipic metalelor care dispun în general de dubluri electronice libere care pot fi puse în combinație.

În majoritatea parte a cazurilor, o asemenea acțiune vine exercitată de elementul metalic al țevilor, a căror suprafață, cu rugozitatea microscopică, favorizează formarea atomilor cristalini punând în participare cu carbonul o dublură electronică, formând o legătură metalo-carbon care fixează stabil de pereții atomilor cristalini, atomi ce permanent cresc.

Această creștere caută atomii care au intervenit în formarea legăturilor, pe care rămân reziduuri, care examinează dipolii ce țin locul pentru punctele de atracție și de orientare pentru alte molecule și care în succesiune se unesc.

Uniunea între molecule în procesul de cristalizare nu se va face haotic, dar se va face după orientarea dipolilor electrici existenți și a câmpurilor magnetice generate de electroni; atacul moleculelor va fi orientat în spațiu după direcțiile în care atracțiile sunt mari și interferențele magnetice minime.

Pe baza acestor aspecte electrochimice o eventuală influență exercitată de un câmp magnetic aplicat din exterior comportă o modificare structurală fizică, dar nu chimică, deci nu ar trebui să influențeze solubilitatea compusilor, și de aceea nu schimbă solubilitatea produsului.

Această influență, cu atât mai relevantă cu cât câmpul magnetic, are o mai mare intensitate și este determinantă asupra evoluției și dezvoltării germinăției cristaline.

2.2. Influența câmpului magnetic asupra cristalizării

În momentul dizolvării fiecărui ion metalic este înconjurat de un anumit număr de molecule de apă pentru efectul prezentei dipolilor electrici, a căror extremități încărcate se orientează în spațiu urmând atracția electrostatică a ionilor.

Într-un asemenea complex apă-ion, ionul ocupă cavitatea centrală și raza din această cavitate ar trebui să corespundă razei cristalografice a ionului. În realitate, efectul unui asemenea fenomen, raza din această cavitate reiese a fi diversă.

Valoarea unei asemenea raze este legată de distanța între centrul cavității ionului și cel mai apropiat dipol de apă. O asemenea distanță, ce reprezintă raza efectivă a ionului depinde, în ultima analiză, de orientarea dipolului însuși.

Raza efectivă este mai mare de raza cristalografică și pentru cationi, când nu este aplicată nici o forță exterioară, această diferență trebuie să fie de $0,1 \text{ \AA}$.

Influența unui câmp magnetic cu intensitate mare capabil să anuleze câmpii magnetici originali ai electronilor, împiedică orientarea liberă și armonică.

Dipolii trebuie să se orienteze de aceea după linia de forță a câmpului magnetic aplicat și o asemenea orientare forțată va influența asupra razei efective a ionului.

În cazul ionului de calciu, o asemenea orientare forțată a dipolilor duce la o creștere sensibilă a razelor efective în comparație cu raza cristalografică, în acest mod comportându-se ca un ion cu o rază ionică mai mare de $0,1 \text{ \AA}$, făcând loc cristalelor din sistemul rombic și nu romboedric.

O asemenea deformare a ionilor corespunde cu o absorbire de energie din partea sistemului care se transforma in precipitat, constituind faza de aragonit, jumătate stabil cu un continut energetic superior ca al calcarului.

Dar probabil efectul antiincrostant nu este de cautat numai in diversa forma cristalografica de formare din calcit si aragonit, in particular calcitul creeaza agregate si depozite compacte.

In formarea aragonitului, intr-adevar moleculele se orienteaza dupa liniile de forta ale campului magnetic prin efectul prezentei unui dipol electric si o astfel de modificare va provoca o piedica sterila la constructia rețelei cristaline, neputandu-se orienta liber in spatiu si a se uni dupa o linie de atractie cu dipolii electrici prezenti.

Aceste atractii constituie fortele intramoleculare care cauzeaza coeziunea cristalina.

Lipsa lor duce la formarea depozitelor amorfe, si care se prezinta ca un pufos si inconsistent talc pulbere, constituit din un tot de cristale foarte mici avand un format acicular foarte usor si simplu de transportat de catre actiunea fluidodinamica a apei.

2.3. Efectul campului magnetic asupra incrustatiilor preexistente

Un alt aspect relevant al actiunii campurilor magnetice e cel relativ la comportamentul asupra incrustatiilor prezente deja in circuit.

Carbonatul de calciu pur fiind insolubil prezinta o proprie solubilitate legata de anumite conditii chimice. In realitate intre precipitatul de carbonat de calciu si apa in prezenta unei duritati calcaroase, se creeaza conditii de echilibru dinamic continuu.

Se verifica intr-adevar interschimbari continue intre ionii de calciu proveniti de la disocierea a unei minime cantitati de calciu carbonat solubilizat si ionii de calciu din apa, cu refacerea unui carbonat de calciu modificat in quanta precedenta influentata de campul magnetic, cu transformarea imediata a fazei de calcit in faza de aragonit.

O astfel de cinetica pentru efectul solubilitatii limitate a carbonatului de calciu rezulta a fi foarte lenta, inasa timpul joaca un rol foarte important si natura depunerilor carbonatice de pe diverse suprafete.

3. PRIMELE EXPERIMENTE

3.0. Generalitati

Cu scopul de a verifica cele ce am gasit in bibliografie, s-au facut probe pe mostre de apa, supuse sau nu actiunii campului magnetic de intensitate mare, cu un dispozitiv construit cu placi samar-cobalt furnizat spre folosinta de firma Vosges.

Apa supusa testului prezinta caracteristici lipsite de incrustatii (indice Stiff-Davis 2,1) si un continut mare de bicarbonat de calciu si constituie in prezent apa de completare a circuitului de racire pentru turnurile de evaporare.

Prima serie de probe, efectuate in laborator, consta din supunerea a volume egale de apa cu si fara tratament magnetic, la incalzire treptata pana la atingerea conditiilor termice de precipitare totala (80° C), in vase de sticla cu capacitatea de 1 litru.

Pentru evitarea ajungerii in zona de inalt gradient termic, mostra a fost pe toata faza de incalzire sub agitare usoara cu fixare magnetica.

Dupa precipitarea totala s-a efectuat o racire lenta si o filtrare succesiva a solutiei cu o relativa spalare finala a precipitatului cu apa demineralizata.

O astfel de operatie era necesara pentru a indeparta eventualele impuritati continute de apa sarata care ar fi putut duce la informatii eronate la examenul cristalografic cu raze X si in EDS.

3.1. Analize asupra mostrelor de apa

Peretii vaselor de sticla prezentau asperitati si rugozitati accentuate. Dupa uscarea vaselor, o astfel de formatiune alb murdara avea un aspect foarte consistent si compact.

Examenul microscopic asupra sticlei in contrast cu faza de lumina polarizata de 400 ori evidentiaza o distributie eterogena de cristale cu aspect prismatic alungit cu divizare ridicata (agregate pluri-aciculare cu germeni cristalizare in evolutie).

Examenul cristalografic evidentiaza in mare parte o insemnata componenta calcica amestecata cu o usoara componenta aragonitica.

Verificarile successive urmatoare cu investigatii la microscopul electronic cu microsonda EDS au evidentiat prezenta a unor mari cantitati de strontiu raspunzator de usoara formatiune pomenita (fenomenul de izomorfism).

3.2. Analizele asupra mostrelor de apa cu tratament magnetic

In acest caz peretii vaselor de sticla se prezinta, dupa golirea de apa si uscare, acoperite de o lejera formatie impalpabila, usor curatabila cu un deget sau cu un usor jet de apa.

Examenul microscopic asupra sticlei in contrast cu o faza de lumina polarizata de 400 ori evidentiaza o distributie dimensionala omogena a cristalelor, cu aspect prismatic alungit al cristalelor avand un ordin de marime de 20-25 de ori mai mic fata de cazul descries la punctual 3.1.

Examenul cristalografic cu raze X evidentiaza o morfologie total aragonitica.

3.3. Test de precipitare in conditii de flux continuu sub incarcare termica

La sfarsitul verificarii comportamentului apei tratata cu camp magnetic si netratata, s-a pregatit un circuit constituit dintr-o aparatura in sticla careia in partea superioara, scufundata in apa intr-un loc stabilit, era postata o sonda de rezistenta in cuart cu puterea de 400 W.

Debitul apei de evacuare era astfel reglat sa mentina o temperatura de 80°C.

Proba, in ambele cazuri, a avut o durata de 4 zile continuu.

In timpul probei au fost prelevate mostre la iesire pentru a analiza variatia ionilor de calciu si continutul suspensiilor solide.

In prima proba, a apei fara tratament magnetic, se intalneste pe suprafata sondei de quart incalzite, o discreta formatiune carbonatica, dificil de inlaturat si extrem de compacta.

Pentru inlaturare s-a intervenit cu tratament acid.

Analizele de calciu asupra mostrei demonstau valori variabile cu o micorare de 15-20% fata de valoarea la intrare.

Continutul de suspensiilor solide era variabil intre 2-5 ppm.

In a doua proba, cu introducerea in circuit a dispozitivului magnetic, s-a evidentiat pe suprafata sondei de quart un usor strat pulverulent usor de eliminat cu un jet de apa sau cu hartie moale.

Analizele de calciu asupra mostrei filtrare demonstra in medie o variatie la fel ca in cazul precedent.

Continutul de suspensii solide era variabil intre 10-15 ppm.

3.4. Test urmarit pe un boiler asociat cu depuneri carbonatice

Cu scopul de a verifica actiunea campului magnetic asupra incrustatiilor preexistente in circuitele mult utilizate termic, s-au luat ca masuri instalarea unui dispozitiv pe intrarea liniei de alimentare cu apa potabila a boilerului, positionat la cantina intreprinderii, avand o capacitate de 1000 litri si o temperature a apei in jur de 90°C.

Inainte de instalare, pentru a aprecia stadiul depunerilor, a fost scos si privit elementul de incalzire.

S-a observat o importanta formatiune compacta carbonatica avand un aspect de chilimbar datorita prezentei oxizilor ferici.

Suprafetele interne erau complet acoperite de aceleasi depuneri impiedcand vederea stratului zincat.

In operatiile normale de curatare a vaselor si continutul oalelor, cei utilizati la acest serviciu folosesc produse detergente cu caracter acid, caci, dupa spusele lor, nu intotdeauna reuseau sa fie eficienti efectuand o actiune importanta de frecare cu spume abrazive.

Dupa o perioada de 50 zile, s-a procedat din nou la redeschiderea boilerului.

Elementul de incalzire de aceasta data a fost gasit fara depuneri carbonatice; pe fundul boilerului s-a gasit o importanta cantitate de incrustatii care la pipait era foarte friabila.

S-au putut observa si suprafete interne libere zincate.

In timpul experimentarii, cei utilizati la curatenie au afirmat ca nu au mai folosit detergenti acizi si nu au mai aplicat nici-o actiune energica pentru curatarea peretilor vaselor.

4. CONCLUZII

Primele probe ale unui dispozitiv cu efect magnetic pentru eliminarea incrustatiilor derivate din precipitatii de carbonati au dat rezultate satisfacatoare.