



PERGAMON

www.elsevier.com/locate/watres

Wat. Rés. Vol. 35, n° 13, pages 3249–3259, 2001
 # 2001 Elsevier Science Ltd. Tous droits réservés
 Imprimé en Grande-Bretagne
 0043-1354/01/ -voir avant-propos

IIP : S0043-1354(01)00010-0

TRAITEMENT MAGNÉTIQUE DE L'EAU POUR LE TARTRE LA PRÉVENTION

C. GABRIELLI*, R. JAOUHARI, G. MAURIN et M. KEDDAM

UPR 15 CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", Université Pierre et Marie Curie,
 Tour 22, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, Cedex 05, France

(Première réception le 20 décembre 1999; acceptée sous une forme révisée le 12 décembre 2000)

Résumé Un appareil magnétique artisanal a été construit avec des aimants permanents pour traiter les eaux entartrantes. Son efficacité a été évaluée en mesurant le calcium ionique restant en sortie du dispositif au moyen d'une électrode sélective d'ions. Le pouvoir entartrant de l'eau traitée a été estimé par un test d'entartrage électrochimique. Des courbes chromampérométriques et des courbes chronoélectrogravimétriques ont été tracées pour obtenir le temps d'entartrage et le temps de nucléation du dépôt de tartre. La variation de l'efficacité du traitement magnétique a été étudiée lorsque la durée du traitement, la vitesse d'écoulement de l'eau d'entartrage dans l'appareil, le matériau de la canalisation où s'écoulait l'eau d'entartrage étaient modifiés. Une relation empirique, qui donne la valeur de l'efficacité en fonction de la durée de traitement et de la vitesse d'écoulement, a été proposée. Les mécanismes d'action possibles du traitement magnétique ont été discutés. #2001 Elsevier Science Ltd. Tous droits réservés

Mots clés tartre, aimants, carbonate de calcium, détartrage électrochimique

INTRODUCTION

Les dépôts de tartre par les eaux naturelles entraînent souvent de nombreux problèmes techniques et économiques dans les installations industrielles et les équipements domestiques en bloquant l'écoulement de l'eau dans les canalisations ou en limitant le transfert de chaleur dans les échangeurs de chaleur (Legrand et Leroy, 1990). Dès le début du siècle, divers traitements chimiques ou physiques ont été proposés pour diminuer l'entartrage. Comme l'utilisation d'inhibiteurs de tartre modifie la composition de l'eau, ils doivent être évités pour la distribution d'eau potable. Par conséquent, les traitements physiques peuvent être utilisés car ils ne modifient pas la potabilité de l'eau. En particulier, les traitements magnétiques ont attiré beaucoup d'attention depuis plus de 100 ans. Cependant, leur efficacité est encore une question controversée comme le montre une récente revue de Baker et Judd (1996) et les références qu'elle contient. Des tests récents en laboratoire bien documentés ont montré que certains dispositifs magnétiques fonctionnent bien en choisissant les bonnes conditions de travail comme montré lors de la réunion MAG 3 (1999). Il faut noter que certains sites Web donnent de nombreuses références liées au conditionnement des fluides magnétiques (voir l'adresse du site Web dans les références).

En général, les gens s'accordent sur le fait que les traitements magnétiques entraînent la formation de particules de carbonate de calcium dans la masse de l'eau entartrante, qui ne peuvent précipiter sur les parois des canalisations de distribution et autres équipements. Ces particules sont emportées par le courant d'eau et peuvent être éliminées en retirant ou en filtrant la boue calcaire résultante. Barrett et Parsons (1998) ont attribué son effet sur la formation de CaCO_3 particules en supprimant la nucléation et en accélérant la croissance des cristaux. D'autres auteurs ont affirmé, sur la base de mesures de turbidité de l'eau traitée, que la nucléation homogène était augmentée, donnant des cristaux résultants plus nombreux avec des tailles plus petites (Wang et al., 1997 ; Ferreux et al., 1993). Ferreux (1992) a proposé qu'un terme magnétique intervienne dans l'énergie d'activation, ce qui permet d'abaisser le rayon critique de nucléation. Du point de vue microscopique, il a été démontré que le champ magnétique influence de manière significative le potentiel zêta et la distribution de taille des particules formées en solution (Parsonset al., 1997).

Dans cet article, l'efficacité du traitement magnétique des eaux entartrantes a été étudiée à la fois en suivant le changement de concentration du calcium ionique à la sortie du dispositif magnétique et en évaluant le pouvoir entartrant résultant de l'eau traitée par un test électrochimique (Gabrielliet al., 1998 ; Khalilet al., 1999). Diverses géométries du dispositif magnétique et diverses conditions expérimentales ont été testées. Pour avoir des résultats reproductibles,

* Auteur à qui toute correspondance devrait être adressée. Tél. : +33-1-4427-4153 ; télécopie : +33-1-44-27-40-74 ; e-mail: cg@ccr.jussieu.fr

† En congé du Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Université Mohamed V, Faculté des Sciences Département de Chimie, Rabat (Maroc).

Tableau 1. Composition des eaux de tartre synthétiques

	CaCO ₃ (gdm ⁻³)	CaCl ₂ , 2H ₂ O (g dm ⁻³)	NaHCO ₃ (gdm ⁻³)	N / A ₂ CO ₃ (gdm ⁻³)	NaCl (gdm ⁻³)	pH
200mgdm ⁻³	0,5					
Eau salée		1,54	0,168	0,021	30	sept 8

de l'eau carboniquement pure et de l'eau entartrante à base de sels ont été testées.

EXPÉRIMENTAL

Eau carboniquement pure contenant 200mgdm⁻³ Californie₂₊ a été préparé en dissolvant 500mgdm⁻³ CaCO₃ dans de l'eau

déminéralisée par barbotage de dioxyde de carbone. Par conséquent, la solution de détartrage ne contenait que du Ca²⁺ cations et CO₂³⁻, la réduction de l'oxygène induit une augmentation du pH à l'électrode, ce qui a fait précipiter le carbonate de calcium dessus. Le courant de réduction d'oxygène et la masse déposée ont été enregistrés en fonction du temps (courbes chronoampérométriques et chronoélectrogravimétriques). La comparaison de ces deux grandeurs permet d'apprécier le pouvoir entartrant de l'eau en évaluant le temps d'entartrage et le temps de nucléation.

Ces eaux entartrantes artificielles étaient souvent renouvelées et leur stabilité était vérifiée en contrôlant le pH avant et après traitement.

Le dispositif magnétique de fabrication artisanale est représenté sur la figure 1. Il s'agissait d'une série de paires d'aimants permanents dont les pôles nord et sud se faisaient face, pouvant être associés alternativement ou non. La figure 1(A) montre le schéma du dispositif pour les tests avec des paires alternées. La figure 1(B) montre la même chose sans inversion. L'eau à traiter passait par un tuyau inséré entre les pièces polaires en opposition de polarité. Dans cette configuration, l'induction magnétique était perpendiculaire au flux de solution. Chaque pièce polaire est l'assemblage de deux aimants permanents rectangulaires (42-25mm et 6 mm d'épaisseur). Le circuit magnétique de chaque paire d'aimants était partiellement fermé par des pièces en acier doux en forme de U, pour fermer le champ magnétique dans l'entrefer. Les différentes paires étaient séparées de 12 mm. La figure 1 (C) montre l'induction du champ magnétique, mesurée à l'aide d'une sonde à effet Hall, lorsque la polarité des paires d'aimants était alternée, le champ magnétique était fortement discontinu dans l'entrefer. La figure 1(D) montre l'induction du champ magnétique lorsque les paires étaient toutes dans la même direction, ici le champ magnétique était presque uniforme dans l'entrefer (valeur moyenne 0,16T). Les oscillations de faible amplitude étaient dues aux espaces entre les différentes paires d'aimants. L'eau de tartre à traiter était mise en circulation dans un tuyau à travers l'interstice au moyen d'une pompe centrifuge (Fig. 2). Le tuyau, sauf indication contraire, était en acier inoxydable. À quelques ms⁻¹ en changeant le diamètre du tuyau et le débit de la pompe.

Jusqu'à 10 paires d'aimants peuvent être utilisées pour faire varier la durée de traitement avec un champ quasi-uniforme ou un champ inhomogène en inversant la polarité des paires d'aimants. Habituellement, sauf indication contraire, seules cinq paires d'aimants ont été utilisées dans cette étude. L'influence de la vitesse d'écoulement à débit constant, du matériau de la conduite et de la composition de l'eau traitée a été étudiée.

L'efficacité du traitement magnétique a été testée de deux manières. Tout d'abord, la teneur en calcium ionique, Ca_{2e}, a été mesurée à la sortie de l'appareil en utilisant une électrode sélective ionique au calcium. En fait, il s'agissait de l'activité du calcium mais on l'appellera simplement concentration dans la suite. L'efficacité, E_m, du traitement magnétique, peut être défini par

$$E_m = \frac{Ca_{\text{avant}} - Ca_{\text{après}}}{Ca_{\text{avant}}} \text{ dans } \%$$

où Ca_{2e} et Ca_{2e} sont la concentration de calcium à l'entrée du dispositif magnétique et la concentration en calcium après traitement magnétique, respectivement.

Une fois traitée magnétiquement en une ou plusieurs passes, l'eau a été mise dans un réservoir et le pouvoir entartrant de l'eau traitée a été évalué à l'aide d'un test électrochimique. L'électrode en or d'une microbalance à cristal de quartz immergée dans l'eau de mise à l'échelle a été polarisée à un potentiel où la réduction de l'oxygène dissous s'est produite. La réduction de l'oxygène induit une augmentation du pH à l'électrode, ce qui a fait précipiter le carbonate de calcium dessus. Le courant de réduction d'oxygène et la masse déposée ont été enregistrés en fonction du temps (courbes chronoampérométriques et chronoélectrogravimétriques). La comparaison de ces deux grandeurs permet d'apprécier le pouvoir entartrant de l'eau en évaluant le temps d'entartrage et le temps de nucléation.

Pour les essais électrochimiques, un potentiostat (SOTELEM-VINCI) a été utilisé en association avec un ampèremètre pour tracer les courbes chronoampérométriques. Une microbalance à cristal de quartz de fabrication artisanale (6 MHz) a été utilisée. Tout le dispositif expérimental était contrôlé par ordinateur. Le courant traversant l'électrode et la fréquence de la microbalance ont été mesurés simultanément par rapport au temps, pendant le dépôt calcaire tandis que l'électrode était polarisée au courant limiteur de diffusion de la réduction d'oxygène (ca -1V vs. SSE pour l'eau carboniquement pure et -0,95V pour l'eau salée). Le transport de masse a été contrôlé à l'aide d'une cellule à jet impactant, où un 360mlmin⁻¹ le débit a été imposé.

RÉSULTATS

Comme essai préliminaire, l'eau carboniquement pure contenant 200mgdm⁻³ Californie₂₊ a été traité par le dispositif magnétique en cyclant l'eau pendant un temps suffisant pour diminuer la teneur en calcium ionique jusqu'à 120mgdm⁻³ Californie₂₊. Ensuite, le pouvoir entartrant de l'eau traitée a été comparé au pouvoir entartrant d'un 120mgdm⁻³ Californie₂₊ eau carboniquement pure obtenue en dissolvant 300mgdm⁻³ CaCO₃. La figure 3 montre les résultats du test électrochimique. La diminution du courant traversant l'électrode (courbe chronoampérométrique) montre l'augmentation de la couverture de l'électrode par la calamine, qui est un matériau isolant (Fig. 3(A)). Un temps de mise à l'échelle a été défini lorsque le courant a atteint une valeur très faible proche du courant résiduel observé lorsque l'électrode a été totalement mise à l'échelle. Simultanément, le changement de masse indiquait directement la masse de tartre déposée sur la surface de l'électrode (Fig. 3(B)). Ici, un temps de nucléation a été défini lorsque la masse a nettement augmenté après un certain délai. Ces deux temps caractéristiques étaient très proches pour les deux types d'eau. Cela a montré que le pouvoir d'échelle des deux eaux était similaire,

réfÉ

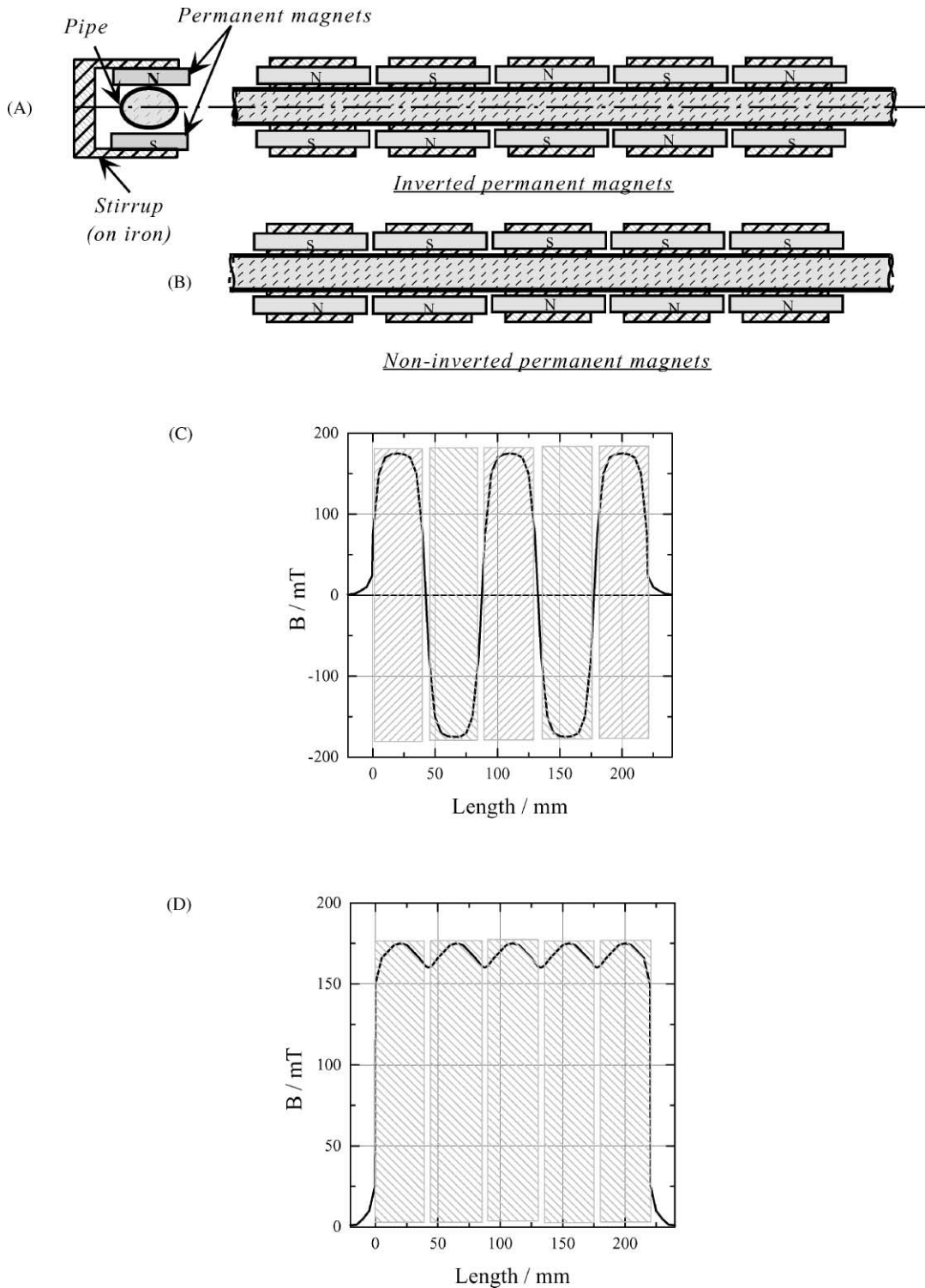


Fig. 1. Description du dispositif magnétique fait maison. (A) Schéma du dispositif à pièces polaires alternées, (B) schéma du dispositif sans inversion des pièces polaires, (C) variation de l'induction magnétique dans l'entrefer pour paires inversées d'aimants permanents, (D) variation de la induction magnétique dans l'écarter pour les paires non inversées d'aimants permanents.

bien que le léger écart de l'un à l'autre devrait indiquer une différence de morphologie des écaillés déposées. Ceci a démontré l'efficacité du traitement magnétique utilisé ici car

après traitement, le pouvoir entartrant de l'eau a en fait diminué de seulement 120 mgdm⁻³ de calcium actif est resté au-dessus des 200mgdm⁻³ préparé initialement.

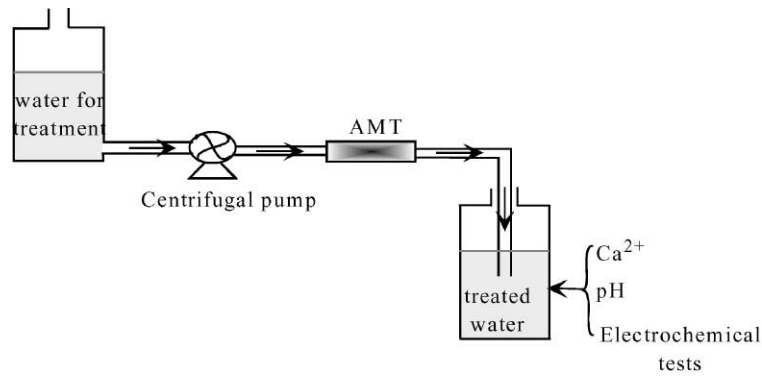


Fig. 2. Dispositif expérimental pour le traitement magnétique et les tests analytiques et électrochimiques de l'eau entartrante.

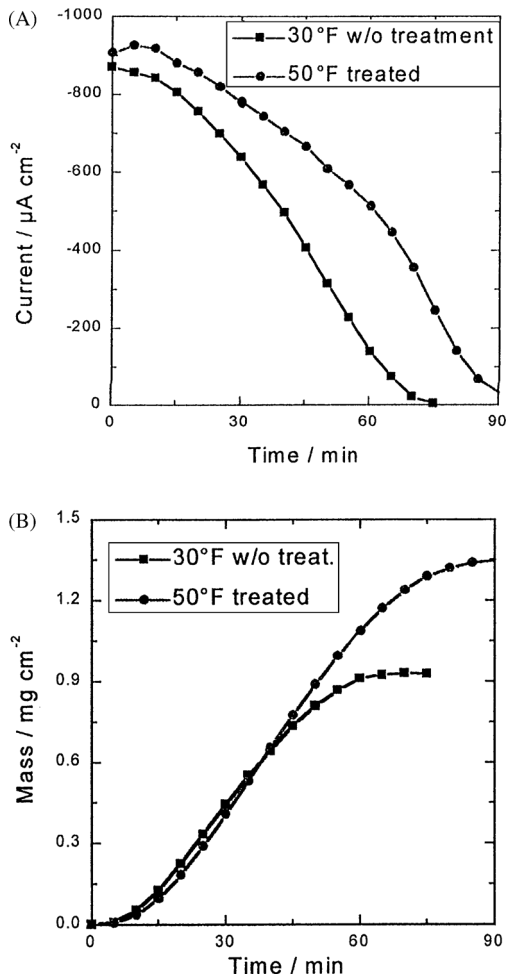


Fig. 3. Comparaison du pouvoir entartrant de l'eau carboniquement pure traitée magnétiquement contenant 200mgdm⁻³Ca²⁺ jusqu'à 120mgdm⁻³ et de l'eau carboniquement pure directement préparée contenant 200mgdm⁻³Ca²⁺. (A) Courbes chronoampérométriques et (B) courbes chronoélectrogravimétriques.

Composition de l'eau de tartre

L'influence de la composition de l'eau de détartrage a été testée pour voir si l'ajout de matières étrangères

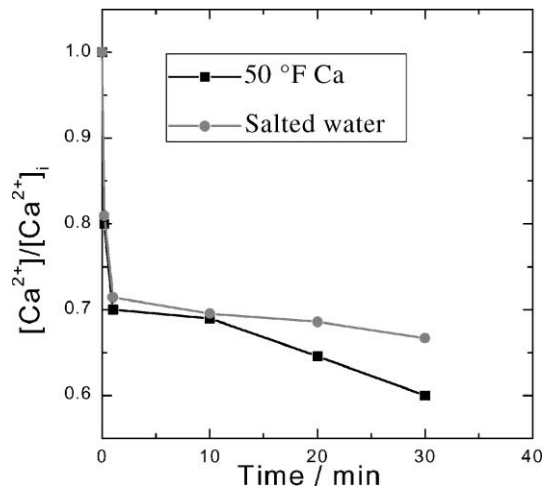


Fig. 4. Variation de la concentration du calcium ionique en fonction du temps de traitement cumulé par recyclage pour eau carboniquement pure et eau salée (voir composition dans le texte).

les ions, en plus des constituants fondamentaux, modifie l'effet du traitement magnétique. 200mgdm⁻³Ca²⁺ (508F) de l'eau carboniquement pure a été comparée à de l'eau salée. La figure 4 montre l'évolution de la concentration en calcium avec le nombre de passages dans le dispositif magnétique. Comme, pour la vitesse d'écoulement utilisée dans cette expérience, un seul passage correspondait à un temps de séjour de 12 s dans le champ magnétique, la concentration de calcium de sortie a été tracée en fonction du temps de traitement cumulé. Un seul passage réduit la concentration initiale en calcium de 20 % pour les deux types d'eau. Une minute de circulation (cinq passages) a réduit la concentration en calcium libre de 30 % pour les deux eaux. L'augmentation du nombre de passages jusqu'à 150 n'a pas beaucoup plus diminué la concentration en calcium ionique surtout pour l'eau salée. Pour l'eau carboniquement pure, la légère diminution observée devrait être due au dégazage du dioxyde de carbone,

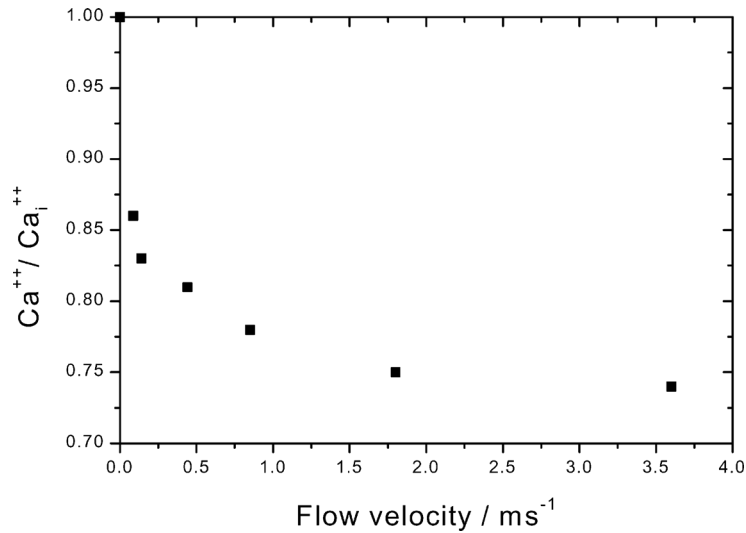


Fig. 5. Variation de la concentration du calcium ionique en fonction de la vitesse d'écoulement.

concentration en calcium. Le traitement magnétique a donné des résultats similaires pour les deux types d'eau bien que l'eau salée soit équivalente à 420mgdm⁻³California²⁺ contenu. Par conséquent, l'efficacité du traitement magnétique semble être indépendante de la dureté de l'eau. Comme le pH était plus stable avec l'eau salée, cette composition d'eau a été utilisée dans ce qui suit.

Influence de la vitesse d'écoulement

L'eau salée a été passée 5 fois dans le dispositif magnétique à différentes vitesses d'écoulement (Fig. 5). Une fois le traitement terminé, la concentration du calcium ionique et le pH ont été mesurés. Quelle que soit la vitesse d'écoulement, le pH à la sortie n'a pas changé. La figure 5 montre que même une faible vitesse était suffisante pour observer un effet appréciable du traitement magnétique. A 0.074ms⁻¹ la vitesse induit une diminution de 15% de la concentration de calcium ionique et atteint 25% à 1,8 ms⁻¹. L'efficacité n'augmente pratiquement pas pour une vitesse deux fois plus rapide.

Ensuite, le pouvoir entartrant de la solution traitée a été testé en utilisant un test d'entartrage électrochimique. Les courbes chronoampérométriques et les courbes chronoélectrogravimétriques ont été tracées à deux vitesses d'écoulement sur la Fig. 6. A 0,074 ms⁻¹ la vitesse a augmenté deux fois le temps de mise à l'échelle par rapport à une solution au repos (Fig. 6 (A)). Le courant résiduel est resté pratiquement le même. L'augmentation de la vitesse de 0,074 à 0,885 ms⁻¹ a augmenté le temps de mise à l'échelle de 180 à 225min.

L'augmentation de la vitesse de circulation de la solution traitée dans le dispositif magnétique n'a pratiquement aucune influence sur la valeur initiale du courant ni sur le courant résiduel.

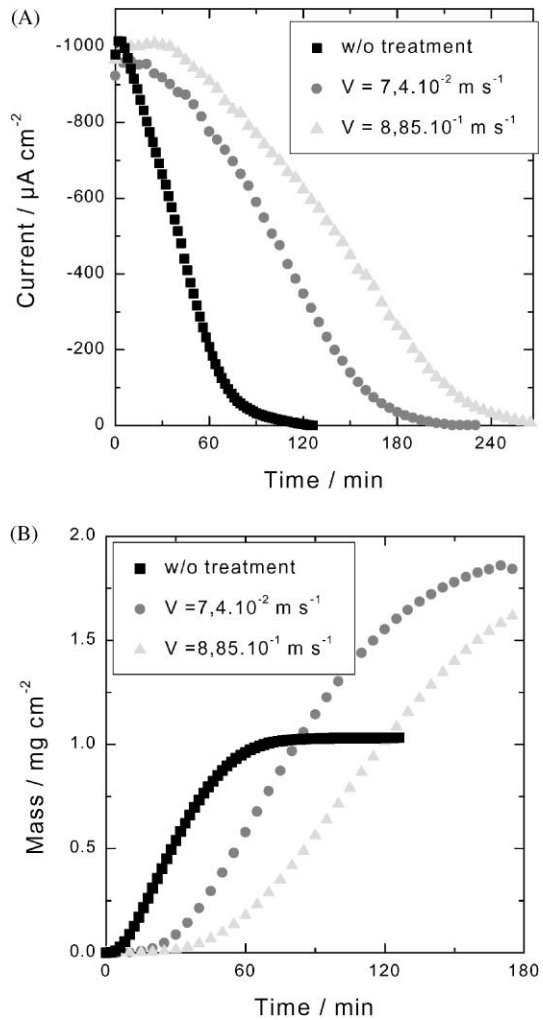


Fig. 6. Comparaison du pouvoir entartrant de l'eau salée traitée magnétiquement à deux vitesses d'écoulement. (A) Courbes chronoampérométriques et (B) Courbes chronoélectrogravimétriques.

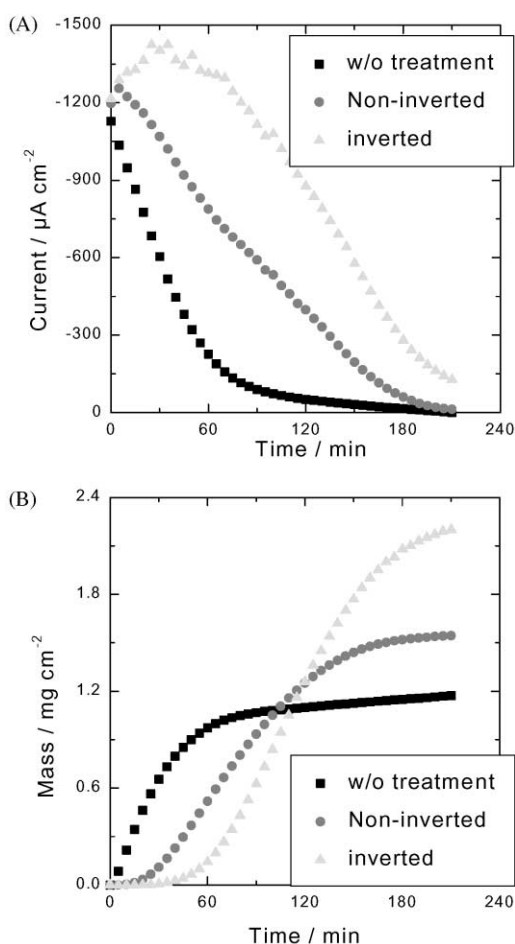


Fig. 7. Comparaison du pouvoir d'entartrage de l'eau salée traitée magnétiquement avec des paires d'aimants permanents inversés et non inversés. (A) Courbes chronoampérométriques et (B) courbes chronoélectrogravimétriques.

Tableau 2. Temps de mise à l'échelle, t_s , et les temps de nucléation, t_n , observé pour différentes vitesses d'écoulement

	Sans traitement	V=0,074ms ⁻¹	V=0,885ms ⁻¹
t_s (minute)	75	180	225
t_n (minute)	5	30	50

L'évolution temporelle de la masse déposée a suivi les variations du courant. Le temps de nucléation a été multiplié par un facteur 6 en traitant la solution à 0,074 ms⁻¹(Fig. 6(B)) et encore plus pour un 0,885ms⁻¹rapidité. La hauteur du plateau de masse a été modifiée par le traitement magnétique en fonction du changement du temps de nucléation observé. Les valeurs des temps de mise à l'échelle et des temps de nucléation sont rassemblées dans le tableau 2.

Influence de l'inversion périodique du champ magnétique

Pour examiner l'influence de la non-uniformité du champ magnétique, le dispositif a été modifié afin

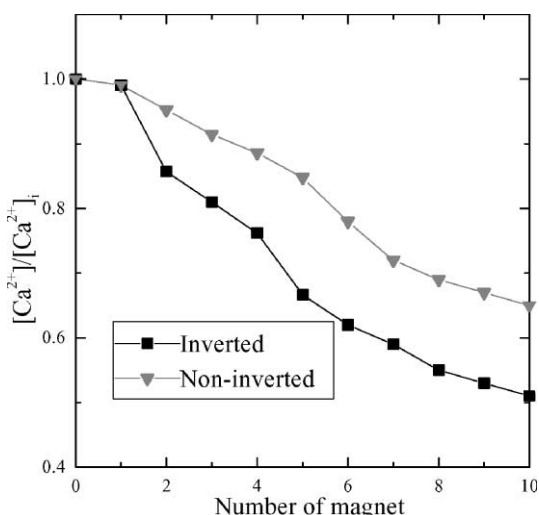


Fig. 8. Variation de la concentration du calcium ionique en fonction de la longueur du dispositif magnétique obtenu en faisant varier le nombre de paires inversées ou non inversées de aimants permanents.

Tableau 3. Temps de mise à l'échelle, t_s , et les temps de nucléation, t_n , observé pour diverses géométries de l'appareil (eau salée, 0,6 ms⁻¹la vitesse d'écoulement)

	Sans traitement	Sans renversement	Avec renversement
t_s (minute)	75	180	215
t_n (minute)	5	25	60

avoir une induction magnétique comme celles représentées sur les figures 1(C) et (D). La figure 7 montre les courbes chronoampérométriques (Fig. 7(A)) et les courbes chronoélectrogravimétriques (Fig. 7(B)) pour une durée de 0,6ms⁻¹la vitesse d'écoulement. L'inversion de polarité a amélioré l'efficacité du dispositif magnétique. Si le temps de détartrage était le double du temps de détartrage observé sans traitement, il était le triple lorsque les paires d'aimants étaient alternées. Sur les courbes chronoélectrogravimétriques, une augmentation du facteur multiplicateur du retard de nucléation de 5 à 12 fois, par rapport au retard sans traitement, a été clairement observée lorsque l'inversion a été appliquée. Parallèlement, le plateau de masse a augmenté lorsque l'inversion a été appliquée. Le tableau 3 rassemble les valeurs expérimentales obtenues dans ces conditions.

Influence de l'augmentation du nombre de pièces polaires

Pour examiner l'influence du nombre de pièces polaires du dispositif magnétique, c'est-à-dire pour modifier sa longueur, la concentration de sortie du calcium ionique a été tracée en fonction du nombre de pièces polaires (Fig. 8). Une nette amélioration de l'efficacité du dispositif magnétique a été observée lorsque sa longueur a été augmentée. L'amélioration était encore meilleure, comme montré précédemment, lorsque les pièces polaires étaient inversées. Si pour une paire d'aimants le résultat était le même, dès qu'on augmentait le nombre l'effet était amplifié

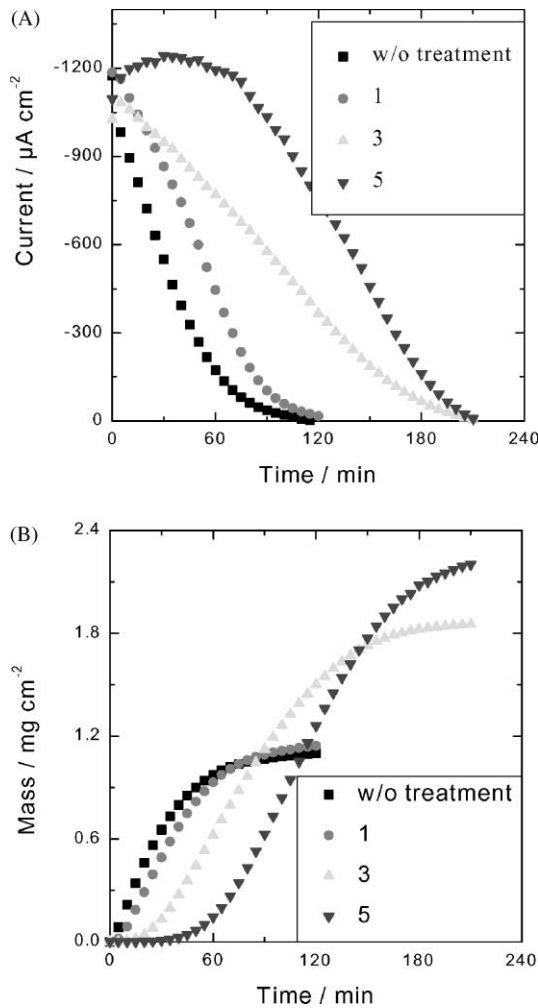


Fig. 9. Comparaison de la puissance d'entartrage de l'eau salée traitée magnétiquement avec un nombre varié de paires inversées d'aimants permanents. (A) Courbes chronoampérométriques et (B) courbes chronoélectrogravimétriques.

lorsque les inversions ont été appliquées. Cependant, l'amélioration semble être du même ordre de grandeur quel que soit le nombre de paires, c'est-à-dire que la courbe obtenue avec inversion est décalée d'autant par rapport à la courbe sans inversion. En utilisant 10 paires d'aimants, le rendement passe de 50 % lorsque les paires sont inversées à 35 % sans inversion.

Pour tester le pouvoir entartrant des eaux traitées un test électrochimique a été réalisé. La figure 9 montre les résultats de ce test d'inversion de polarité. La puissance de mise à l'échelle diminuait lorsque le nombre de paires d'aimants augmentait. Concernant les courbes chronoampérométriques (Fig. 9(A)), une paire seule conduit à une augmentation de 33% du temps d'entartrage par rapport à l'eau non traitée, mais trois paires donnent un temps d'entartrage deux fois plus grand et cinq paires un temps d'entartrage trois fois plus grand. Les courbes chronoélectrogravimétriques conduisent à des résultats similaires (Fig. 9(B)). Les tableaux 4 et 5 donnent les résultats concernant le temps d'entartrage et le temps de nucléation

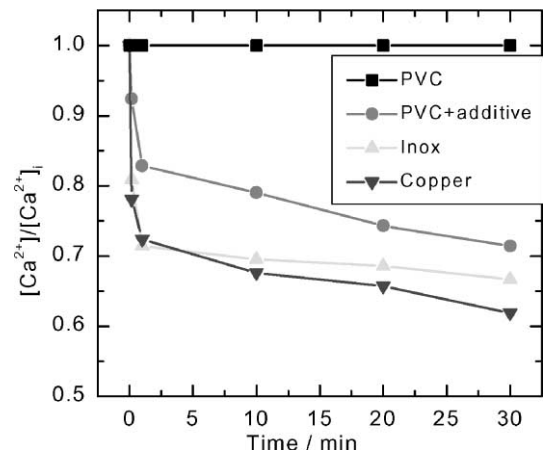


Fig. 10. Variation de la concentration du calcium ionique en fonction du temps de traitement cumulé pour les différents matériaux du tuyau utilisé pour faire passer l'eau à travers l'interstice de la appareil magnétique.

Tableau 4. Temps de mise à l'échelle, t_s , et les temps de nucléation, t_n , observé pour divers nombres de paires inversées d'aimants (eau salée, 0,6 ms⁻¹ la vitesse d'écoulement)

Avec renversement	0	1	3	5
t_s (min)	75	100	170	215
t_n (minute)	5	sept	25	60

Tableau 5. Temps de mise à l'échelle, t_s , et les temps de nucléation, t_n , observé pour divers nombres de paires d'aimants non inversés (eau salée, 0,6 ms⁻¹ la vitesse d'écoulement)

Sans renversement	0	1	3	5
t_s (minute)	75	80	140	180
t_n (minute)	5	8	12	25

obtenu avec et sans inversion de la paire d'aimants.

Influence du matériau du tuyau

Jusqu'à présent, seul un tuyau en acier inoxydable, qui conduisait l'eau de détartrage à traiter à travers l'interstice, était utilisé pour tester l'efficacité du dispositif magnétique. L'influence de la nature du matériau qui constituait le tuyau a été étudiée. Divers matériaux conducteurs et isolants ont été testés en plus de l'acier inoxydable. Du cuivre et deux types de chlorure de polyvinyle (PVC) appelés PVC I et PVC II ont été utilisés. Le PVC I était du PVC pur, le tube en PVC I était transparent et flexible. Le PVC II était chargé de carbonate de calcium et d'alumine, le tube en PVC II était gris et rigide, c'est le tube usuel utilisé en plomberie. La figure 10 montre l'évolution de la concentration de calcium ionique lorsque l'eau de détartrage a été recyclée dans le dispositif magnétique (c'est-à-dire graphique en fonction du temps de traitement cumulé).

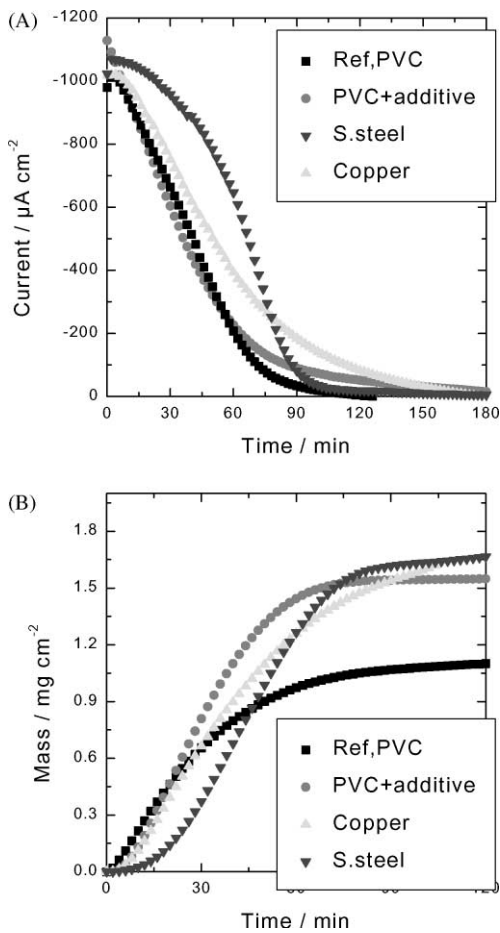


Fig. 11. Comparaison du pouvoir d'entartrage de l'eau salée traitée magnétiquement pour divers matériaux du tuyau utilisé pour faire circuler l'eau à travers l'espace du dispositif magnétique. (A) Courbes chronoampérométriques et (B) chronoélectrogravimétriques.

Après cinq passages dans l'interstice (soit 1min de traitement) la concentration du calcium ionique a été réduite de 18% pour un tuyau en PVC II, alors qu'elle a été réduite de 28% pour l'inox et le cuivre.

L'augmentation du temps de traitement n'augmente pas beaucoup l'effet de l'appareil. Ainsi, une augmentation de 5 à 150 passages n'améliorait l'efficacité que de 5%. Lorsque le tuyau était en PVC I, le traitement magnétique était inefficace quel que soit le nombre de passages.

Le pouvoir entartrant de l'eau traitée à travers les différents matériaux a été examiné. La figure 11 montre les courbes chronoampérométriques (fig. 11(A)) et les courbes chronoélectrogravimétriques (fig. 11(B)) enregistrées après que l'eau de détartrage ait passé une fois dans le dispositif magnétique pour chacun des différents matériaux de tubage employés. Il démontre que l'effet est plus prononcé pour les matériaux conducteurs que pour les isolants bien que l'effet soit encore facilement visible pour le PVC II. Le tableau 6 donne les paramètres expérimentaux obtenus grâce à cette expérience.

DISCUSSION

Dans cet article, il a été prouvé que le traitement magnétique des eaux entartrantes est efficace en diminuant la teneur en calcium ionique de la solution, même pour une

Tableau 6. Temps de mise à l'échelle, t_s , et les temps de nucléation, t_n , observé pour divers matériaux du tuyau

	Sans traitement	PVC I	PVC II	Cuivre	Acier inoxydable
t_s (minute)	70	80	90	90	90
t_n (minute)	2	5	dix	18	18

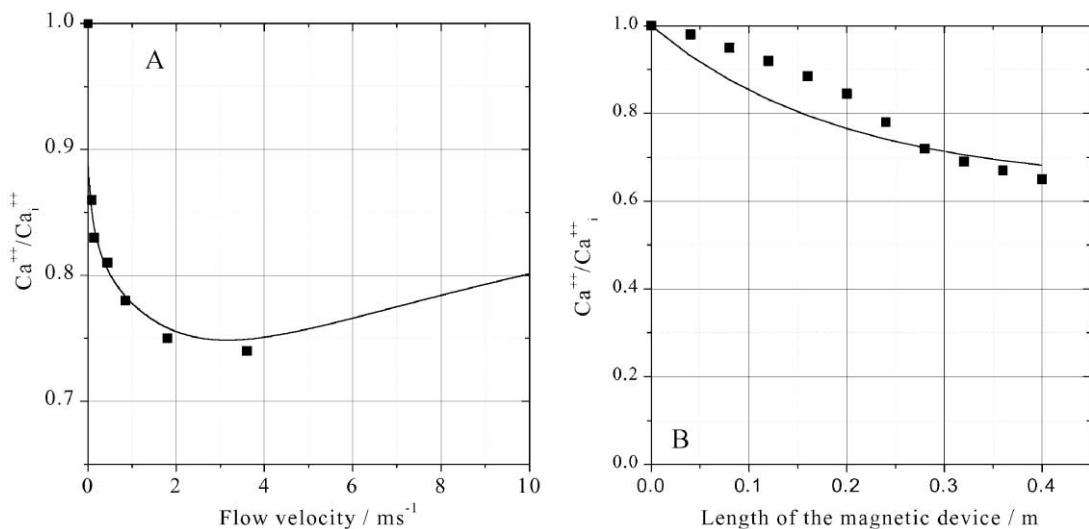


Fig. 12. Concentration de calcium ionique à la sortie du dispositif magnétique contre (A) la vitesse d'écoulement et (B) la longueur du dispositif, calculée à partir de l'équation (10) (les paramètres sont donnés dans le texte).

monopasse. Ceci a été montré en mesurant la concentration en calcium juste après le traitement magnétique. Il a également été prouvé, grâce à un test électrochimique, que cette diminution de la teneur en calcium ionique entraînait une diminution du pouvoir entartrant de l'eau traitée. Par conséquent, le traitement magnétique a piégé une partie du calcium ionique, qui est alors inactif pour l'entartrage.

Concernant les mécanismes possibles, Buschet coll. (1986) et Maydatchevsky (1998) ont invoqué des processus magnétohydrodynamiques (MHD) pour expliquer l'action du champ magnétique sur l'entartrage, c'est-à-dire certains processus basés sur le produit $B \cdot v$ sont respectivement l'induction magnétique et la vitesse d'écoulement. Cela expliquerait pourquoi l'effet augmente avec $B \cdot v$, au moins dans une certaine mesure, et que l'effet est maximal lorsque B et v sont perpendiculaires. En particulier, Buschet coll. (1986) ont démontré que des tensions sont produites à travers le dispositif et que des changements de pH localisés se produisent à l'intérieur du tuyau, qui contient la solution, lorsqu'une solution conductrice est amenée à s'écouler à travers un dispositif magnétique. Ils ont conclu que des courants sont générés dans la solution et reviennent à travers le corps de l'appareil. Cette caractéristique suppose que le corps est conducteur. Cependant, nos résultats et la pratique courante démontrent que les dispositifs magnétiques fonctionnent également avec des tuyaux ou des corps non conducteurs. Ils ont trouvé des régions cathodiques de haute alcalinité sur les parois de l'appareil. Ils ont suggéré que la réduction de l'oxygène dissous était responsable de l'OH⁻ libération, ce qui pourrait forcer le carbonate de calcium à précipiter et à former des graines, qui continuent de croître en masse. Ce mécanisme suppose des parois conductrices et surtout une corrosion du fer de la paroi du tuyau. Les expériences actuelles ont montré que les murs conducteurs ne sont pas nécessaires, les résultats de Busch doivent donc être revus.

On sait qu'une solution ionique traversant un tuyau donne naissance à un potentiel d'écoulement lié à la vitesse surtout pour les diélectriques (Newman, 1973), ceci a été observé aussi pour les matériaux conducteurs (Hurd et Hackerman, 1955, 1956). Récemment, Martemyanov et Sviridov (1999) ont montré que le profil d'écoulement d'une solution conductrice dans une conduite est perturbé lorsqu'un champ magnétique est appliqué. A débit constant, le débit est accéléré le long des parois et donc réduit le long de l'axe central. Ensuite, comme le potentiel de flux dépend de la vitesse, il devrait augmenter avec le champ magnétique. De plus, les potentiels de ruissellement dépendent de la nature de la surface et existent que le matériau soit conducteur ou non. Habituellement, ce phénomène modifie la charge de la surface, ce qui pourrait déséquilibrer l'équilibre calco-carbonique. Au voisinage d'une surface chargée positivement (respectivement, négatif), les ions négatifs et notamment le CO₃⁻², HCO₃⁻, OH⁻ sont attirés (respectivement repoussés) alors que les ions positifs, à savoir H⁺, Ca²⁺ sont repoussés (respectivement attirés). Cette modification locale de la

les concentrations des ions déplaceraient les équilibres chimiques et conduiraient à une augmentation locale du taux de saturation du carbonate de calcium de sorte que des noyaux de précipitation pourraient être générés (Crolet et Ledion, 1988). Ensuite, des noyaux de carbonate de calcium pourraient apparaître près des parois et partir dans la masse pourraient donner naissance à des germes pour la croissance de particules de carbonate de calcium. Il est à noter que des processus électrocinétiques ont également été invoqués pour expliquer l'efficacité du traitement électrostatique des eaux entartrantes (Taillet, 1997). L'un des arbitres a suggéré que les forces de van der Waals puissent également être impliquées, car elles peuvent être directement modifiées par un champ magnétique.

La présence de carbonate de calcium dans le matériau constituant la tubulure peut également influencer la vitesse de nucléation des germes. Ces graines semblent être nécessaires pour initier le traitement magnétique. Leur croissance peut, éventuellement, également être liée à des phénomènes électrocinétiques comme Higashitani coll. (1995) et Higashitani et Oshitani (1998) ont montré qu'un champ magnétique affecte à la fois l'épaisseur de la couche adsorbée, le potentiel zêta et la diffusivité des particules colloïdales même pour des solutions au repos.

Il a été montré que des gradients élevés de l'induction magnétique améliorent l'efficacité du traitement magnétique. Il faut remarquer que même pour une induction quasi-uniforme dans l'entrefer, l'eau qui s'écoule était soumise à un gradient d'induction magnétique positif et négatif à l'entrée et à la sortie du dispositif magnétique. Ositaniet coll. (1999) ont discuté de ce point : comme les molécules d'eau sont diamagnétiques, un fort gradient de champ magnétique génère une forte force d'attraction entre les ions et les molécules d'eau, améliorant l'efficacité du traitement magnétique.

D'un point de vue plus macroscopique, le mécanisme global de précipitation du carbonate de calcium est



Par conséquent, le taux de précipitation est égal à

$$r_p = k_p [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] - k_d [\text{CaCO}_3] \quad (2) \quad \text{ré3E}$$

où k_p est la constante du taux de précipitation (vers l'avant) et k_d est la constante de vitesse de dissolution (inverse) de la réaction (2).

Comme le calcium ionique est censé être piégé sous forme de CaCO₃



Où $C_{Ca^{2+}}$ est la concentration de calcium ionique à l'entrée du dispositif magnétique,

$$r_p = \frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} \quad (4) \quad \text{ré5E}$$

Par conséquent,

$$\frac{dCa_{2e}}{dt} = k_0 - k_1 \frac{Ca_{2e}}{v} - k_2 \frac{Ca_{2e}^2}{v} \quad (10)$$

c'est à dire,

$$\frac{dCa_{2e}}{dt} = k_0 - \frac{k_1 Ca_{2e}}{v} - \frac{k_2 Ca_{2e}^2}{v}$$

Si l'eau de tartre reste pendant un temps J (temps de séjour) dans le dispositif magnétique, la concentration du calcium ionique en sortie est égale à

$$Ca_{2e} = \frac{k_0 v}{k_1 + k_2 v} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_1 + k_2 v}{v} J\right) \right)$$

avec J=L/v, où L est la longueur de l'appareil et v la vitesse d'écoulement. Si k1 est supposé de la forme

$$k_1 = k_0 B_m v^n$$

pour que

$$\frac{Ca_{2e}}{v} = \frac{k_0}{k_0 B_m v^n + k_2 v} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_0 B_m v^n + k_2 v}{v} \frac{L}{v}\right) \right)$$

Les courbes des Figs 5 et 8 peuvent être ajustées avec l'équation (10) comme dans la Fig. 12. Notez que vers Ca_{2e} lorsque la vitesse d'écoulement tend à l'infini en accord avec Kronenberg (1985), qui a montré qu'il existe une vitesse optimale où l'effet magnétique est maximal. Ainsi, lorsque la vitesse d'écoulement augmente trop, le temps de séjour est trop court et le traitement magnétique devient inefficace. A vitesse d'écoulement constante, si le temps de séjour augmente trop, la concentration de calcium ionique diminue jusqu'au point où la réaction inverse de la réaction (2) dissout les particules formées de carbonate de calcium pour atteindre un équilibre. Ainsi, lorsque la longueur du dispositif augmente, la concentration en calcium ionique tend vers une valeur limite.

En traçant log -log Ca_{2e}=Californie_{2e} je contre bûche v, une valeur proche de n/4 (0,178) peut être trouvée. Tel les coefficients fractionnaires sont courants dans certains procédés magnétiques, comme dans l'effet magnétique sur le transport de masse en électrochimie (Aaboubiet al., 1990). Pour trouver la valeur de l'exposant m de l'induction du champ magnétique nécessiterait une étude approfondie de l'influence de l'amplitude du champ magnétique sur l'efficacité du dispositif magnétique. Les courbes de la Fig. 12 ont été tracées à partir de l'équation

(10) en prenant k₀=0,28, k₀B_m=0,08, n=0,2 et L en mètres (0,04 m par aimant). Il montre une vitesse d'écoulement optimale, autour de 3,5 ms⁻¹, où le magnétique l'efficacité du traitement est maximale. Concernant la durée d'influence du dispositif magnétique (ou la durée du traitement), le modèle est globalement en accord avec l'expérience, mais il semble qu'un second processus intervienne, qui n'est pas pris en compte ici.

CONCLUSION

Le traitement magnétique des eaux entartrantes s'est avéré efficace. Le rendement obtenu avec ce dispositif magnétique très simple peut être très amélioré si la géométrie est mieux pensée. Une relation empirique donnant l'évolution de la concentration en calcium ionique en fonction de la longueur de l'appareil et de la vitesse d'écoulement de l'eau de tartre a été établie. Il y a une efficacité maximale à un débit optimal de l'eau à traiter.

Généralement, les auteurs ont attribué l'effet de traitement magnétique aux processus MHD. Cependant, l'efficacité du traitement magnétique dépend du matériau utilisé pour construire le tuyau où l'eau s'écoule à travers l'entrefer de l'appareil. Cela peut indiquer que des phénomènes électrocinétiques pourraient être impliqués, seuls ou en conjonction avec des processus MHD, au niveau des parois de la conduite pour générer des noyaux de carbonate de calcium et même au niveau de la croissance des particules de carbonate de calcium dans le volume d'eau.

Des expériences approfondies doivent être menées pour vérifier ces hypothèses et évaluer les mécanismes possibles d'action antitartre du champ magnétique.

RÉFÉRENCES

Aaboubi O., Chopart JP, Douglade J., Olivier A., Gabrielli C. et Tribollet B. (1990) Effets du champ magnétique sur le transport de masse. J. Electrochem. Soc. 137, 1796-1804.
 Baker JS et Judd SJ (1996) Magnetic amelioration of formation de tartre. Eau Rés. 30, 247-260.
 Barrett RA et Parsons SA (1998) L'influence de champs magnétiques sur les précipitations de carbonate de calcium. Eau Rés. 32, 609-612.
 Busch KW, Busch MA, Parker DH, Darling RE et McAtee JL (1986) Études d'un dispositif de traitement de l'eau utilisant des champs magnétiques. Corrosion 42, 211-221. Crolet JL et Ledion J. (1988) Évaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique. TSM L'eau 83, 435-442.
 Ferreux M., Remy F. et Vidonne A. (1993) Influence d'aimants permanents sur la cristallogénèse de CaCO₃ dans les eaux entartrantes. Dans Traitements antitartre des eaux par des procédés physiques et électrochimiques, p. 57-65 : ENSEE, Grenoble, France.
 Ferreux M. (1992) Rôle d'un traitement magnétique sur la cristallogénèse du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes. doctorat Thèse, Besançon, France.
 Gabrielli C., Keddami M., Khalil A., Maurin G., Perrot H., Rosset R. et Zidoune M. (1998) Enquête QCM sur l'entartrage électrochimique du carbonate de calcium. J. Electrochem. Soc. 145, 2386-2396.
 Higashitani K., Iseri H., Okuhara K., Kage A. et Hatade S. (1995) Effets magnétiques sur le potentiel zêta et la diffusivité

- de particules colloïdales non magnétiques. *J. Colloid Interface Sci.* 172,383–388.
- Higashitani K. et Oshitani J. (1998) Effets magnétiques sur épaisseur des couches adsorbées dans des solutions aqueuses évaluée directement au microscope à force atomique. *J. Colloid Interface Sci.* 204,363–368.
- Hurd RM et Hackerman N. (1955) Electrokinetic potentiels des métaux en vrac par des mesures de courant continu I Méthode. *J. Electrochem. Soc.* 102,594–597.
- Hurd RM et Hackerman N. (1956) Electrokinetic potentiels des métaux en vrac par des mesures de courant continu II Or, platine et argent dans des électrolytes aqueux dilués. *J. Electrochem. Soc.* 103,316–319.
- Khalil A., Rosset R., Gabrielli C., Keddani M. et Perrot H. (1999) Caractérisation de l'efficacité des traitements antitartre de l'eau. II. Processus physiques. *J. Appl. Electrochimie.* 29,339–346.
- Kronenberg KJ (1985) Preuve expérimentale des effets des champs magnétiques sur l'eau en mouvement. *IEEE Trans. Magn.* 21,2059.
- Legrand L. et Leroy P. (1990) Prévention de la corrosion et Scaling dans les systèmes d'approvisionnement en eau. Série Ellis Horwood sur la technologie de l'eau et des eaux usées, New York.
- GAM 3 (1999) Procédés de Magnétisme anticorrosion. Traitement et conditions physiques. Université de Cranfield, Royaume-Uni.
- Martemianov S. et Sviridov A. (1999) Etude du mur proche hydrodynamique et transfert de masse sous l'influence du champ magnétique. Dans Phénomènes de transfert en Magnétohydrodynamique et électroconductivité Les flux, eds A. Alemany, Ph. Marty et JP Thibault pp. 229–240. Kluwer Academic Pub, Dordrecht, Pays-Bas.
- Maydatchevsky G. (1998) Application des équations de l'électrodynamique et de l'hydrodynamique à un milieu liquide. Action d'une induction magnétique radiale sur un écoulement annulaire. *Proc. Journées Inform. Eaux, Conf.* 65,1–16.
- Newman J. (1973) Systèmes électrochimiques. Prentice Hall, Falaises d'Englewood, NJ.
- Oshitani J., Uehara R. et Higashitani K. (1999) Magnétique effets sur les solutions électrolytiques dans les champs pulsés et alternatifs. *J. Colloid Interface Sci.* 209,374–379.
- Parsons SA, Judd SJ, Stephenson T., Udol S. et Wang BL (1997) Traitement magnétiquement augmenté de l'eau. *Trans. Inst. Chim. Fr.* 75B,98–104.
- Taillet J. (1997) Communication privée.
- Wang Y., Babchin AJ, Chernyl LT, Chow RS et Sawatzky RP (1997) Apparition rapide de la cristallisation du carbonate de calcium sous l'influence d'un champ magnétique. *Eau Rés.* 31,346–350.
- Site Web : Green Country Environmental Associates, LLC : <http://gcea.com/research.shtml>



PERGAMON

www.elsevier.com/locate/watres

Wat. Res. Vol. 35, No. 13, pp. 3249–3259, 2001
© 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved
Printed in Great Britain
0043-1354/01/\$ - see front matter

PII: S0043-1354(01)00010-0

MAGNETIC WATER TREATMENT FOR SCALE PREVENTION

C. GABRIELLI*, R. JAOUHARI†, G. MAURIN and M. KEDDAM

UPR 15 CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie", Université Pierre et Marie Curie,
Tour 22, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, Cedex 05, France

(First received 20 December 1999; accepted in revised form 12 December 2000)

Abstract—A home-made magnetic device was built with permanent magnets for treating scaling waters. Its efficiency was evaluated by measuring the remaining ionic calcium at the output of the device by means of an ion selective electrode. The scaling power of the treated water was estimated through an electrochemical scaling test. Chronoamperometric curves and chrono-electrogravimetric curves were plotted to obtain the scaling time and the nucleation time of the scale deposition. The variation of the efficiency of the magnetic treatment was studied when the length of treatment, the flow velocity of the scaling water in the device, the material of the pipe where the scaling water flowed were changed. An empirical relationship, which gives the value of the efficiency in function of the length of treatment and the flow velocity, was proposed. Possible mechanisms of action of the magnetic treatment were discussed. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved

Key words—scale, magnets, calcium carbonate, electrochemical scaling

INTRODUCTION

Scale deposits by natural waters often lead to numerous technical and economical problems in industrial plants and domestic equipment by blocking the flow of water in pipes or limiting heat transfer in heat exchangers (Legrand and Leroy, 1990). From the beginning of the century, various chemical or physical treatments have been proposed to decrease scaling. As the use of scaling inhibitors changes the water composition, they have to be avoided for drinking water distribution. Therefore, physical treatments can be used because they do not change the potability of water. In particular, magnetic treatments have attracted much attention for over 100 years. However, their efficiency is still a controversial question as shown by a recent review by Baker and Judd (1996) and the references therein. Recent well-documented laboratory tests have shown that some magnetic devices work well by choosing the good working conditions as shown during the MAG 3 meeting (1999). It has to be noticed that some web sites give plenty of references related to magnetic fluid conditioning (see web site address in the references).

In general, people agree on the fact that magnetic treatments lead to the formation of calcium carbonate particles in the bulk of the scaling water, which cannot precipitate on the walls of distribution pipes and other equipment. These particles are carried away by the water flow and can be eliminated by removing or filtering the resulting calcareous mud. Barrett and Parsons (1998) have ascribed its effect on the formation of CaCO_3 particles by suppressing nucleation and accelerating crystal growth. Other authors have claimed, on the basis on turbidity measurements of the treated water, that homogeneous nucleation was increased giving resultant crystals greater in number with smaller sizes (Wang *et al.*, 1997; Ferreux *et al.*, 1993). Ferreux (1992) has proposed that a magnetic term be involved in the activation energy, which allows the critical radius of nucleation to be lowered. From the microscopic point of view, the magnetic field was shown to influence significantly the zeta potential and size distribution of the particles formed in solution (Parsons *et al.*, 1997).

In this paper, the efficiency of the magnetic treatment of scaling waters was investigated both by following the change of concentration of the ionic calcium at the output of the magnetic device and by evaluating the resulting scaling power of the treated water by an electrochemical test (Gabrielli *et al.*, 1998; Khalil *et al.*, 1999). Various geometry of the magnetic device and various experimental conditions were tested. To have reproducible results,

*Author to whom all correspondence should be addressed.
Tel.: +33-1-4427-4153; fax: +33-1-44-27-40-74; e-mail: cg@ccr.jussieu.fr

†On leave from Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Université Mohamed V, Faculté des Sciences Département de Chimie, Rabat (Maroc).

Table 1. Composition of the synthetic scaling waters

	CaCO ₃ (g dm ⁻³)	CaCl ₂ , 2H ₂ O (g dm ⁻³)	NaHCO ₃ (g dm ⁻³)	Na ₂ CO ₃ (g dm ⁻³)	NaCl (g dm ⁻³)	pH
200 mg dm ⁻³	0.5					7
Salted water		1.54	0.168	0.021	30	8

carbonically pure water and scaling water made from salts were tested.

EXPERIMENTAL

Carbonically pure water containing 200 mg dm⁻³ Ca²⁺ was prepared by dissolving 500 mg dm⁻³ CaCO₃ in deionized water through bubbling of carbon dioxide. Therefore, the scaling solution contained only Ca²⁺ cations and CO₃²⁻, HCO₃⁻ anions and were used at calcocarbonic equilibrium. The salted water was the same as synthetic seawater following the norm ASTM D1141 modified by adding sulfate ions but without magnesium ions. Its composition is given in Table 1.

These artificial scaling waters were often renewed and their stability was checked by monitoring the pH before and after treatment.

The home-made magnetic device is depicted in Fig. 1. It consisted of a series of pairs of permanent magnets with north and south poles facing each other, which can be associated alternately or not. Figure 1(A) shows the scheme of the device for tests with alternated pairs. Figure 1(B) shows the same without inversion. The water to treat passed through a pipe inserted between the polar pieces in opposition of polarity. In this configuration the magnetic induction was perpendicular to the solution flow. Each polar piece is the assembling of two rectangular permanent magnets (42 × 25 mm² and 6 mm thick). The magnetic circuit of each pair of magnets was partially closed by U-shaped pieces of mild steel, to close the magnetic field in the gap. The various pairs were separated by 12 mm. Figure 1(C) shows the induction of the magnetic field, measured using a Hall probe, when the polarity of the pairs of magnets were alternated the magnetic field was highly discontinuous in the gap. Figure 1(D) shows the induction of the magnetic field when the pairs were all in the same direction, here the magnetic field was almost uniform in the gap (mean value 0.16 T). The small amplitude oscillations were due to the spaces between the various pairs of magnets. The scaling water to be treated was circulated in a pipe through the gap by means of a centrifugal pump (Fig. 2). The pipe, unless specified, was of stainless steel. The water velocity can be changed from a few 0.01 m s⁻¹ to a few m s⁻¹ by changing the diameter of the pipe and the flow rate of the pump.

Up to 10 pairs of magnets can be used to vary the treatment length with a quasi-uniform field or an inhomogeneous field by inverting the polarity of the pairs of magnets. Usually, unless specified, only five pairs of magnets were used in this study. The influence of the flow velocity at constant flow, the material of the pipe and the composition of the treated water was investigated.

The efficiency of the magnetic treatment was tested in two ways. First, the ionic calcium content, [Ca²⁺]_i, was measured at the output of the device by using an ionic selective electrode to calcium. In fact, it was calcium activity but it will be called simply as concentration in the following. The efficiency, E_m , of the magnetic treatment, can be defined by

$$E_m = \frac{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]}{[Ca^{2+}]_i} \text{ in \%} \quad (1)$$

where [Ca²⁺]_i and [Ca²⁺] are the calcium concentration at the input of the magnetic device and the calcium concentration after magnetic treatment, respectively.

Once magnetically treated by means of one or several passes, the water was put in a reservoir and the scaling power of the treated water was evaluated by using an electrochemical test. The gold electrode of a quartz crystal microbalance immersed in the scaling water was polarized at a potential where dissolved oxygen reduction occurred. The reduction of oxygen induced a pH increase at the electrode, which made the calcium carbonate to precipitate on it. The oxygen reduction current and the deposited mass were recorded against time (chronoamperometric and chrono-electrogravimetric curves). The comparison of these two quantities allows the scaling power of the water to be assessed by evaluating the scaling time and the nucleation time.

For the electrochemical tests, a potentiostat (SOTELEM-VINCI) was used in connection with an ammeter to plot the chronoamperometric curves. A home-made quartz crystal microbalance (6 MHz) was used. All the experimental set-up was computer-controlled. The current passing through the electrode and the frequency of the microbalance were simultaneously measured with respect to time, during calcareous deposition while the electrode was polarized at the diffusion limiting current of the oxygen reduction (c.a. -1 V vs. SSE for carbonically pure water and -0.95 V for salted water). Mass transport was controlled by using an impinging jet cell, where a 360 ml min⁻¹ flow was imposed.

RESULTS

As a preliminary assay, the carbonically pure water containing 200 mg dm⁻³ Ca²⁺ was treated by the magnetic device by cycling the water for a time sufficient to decrease the ionic calcium content down to 120 mg dm⁻³ Ca²⁺. Then, the scaling power of the treated water was compared with the scaling power of a directly prepared 120 mg dm⁻³ Ca²⁺ carbonically pure water obtained by dissolving 300 mg dm⁻³ CaCO₃. Figure 3 shows the results of the electrochemical test. The decrease of the current flowing through the electrode (chronoamperometric curve) shows the increase of the coverage of the electrode by the scale, which is an insulating material (Fig. 3(A)). A scaling time was defined when the current reached a very low value close to the residual current observed when the electrode was totally scaled. Simultaneously, the mass change directly indicated the mass of scale deposited on the electrode surface (Fig. 3(B)). Here, a nucleation time was defined when the mass neatly increased after some delay. These two characteristic times were very close for the two types of water. This showed that the scaling power of the two waters were similar,

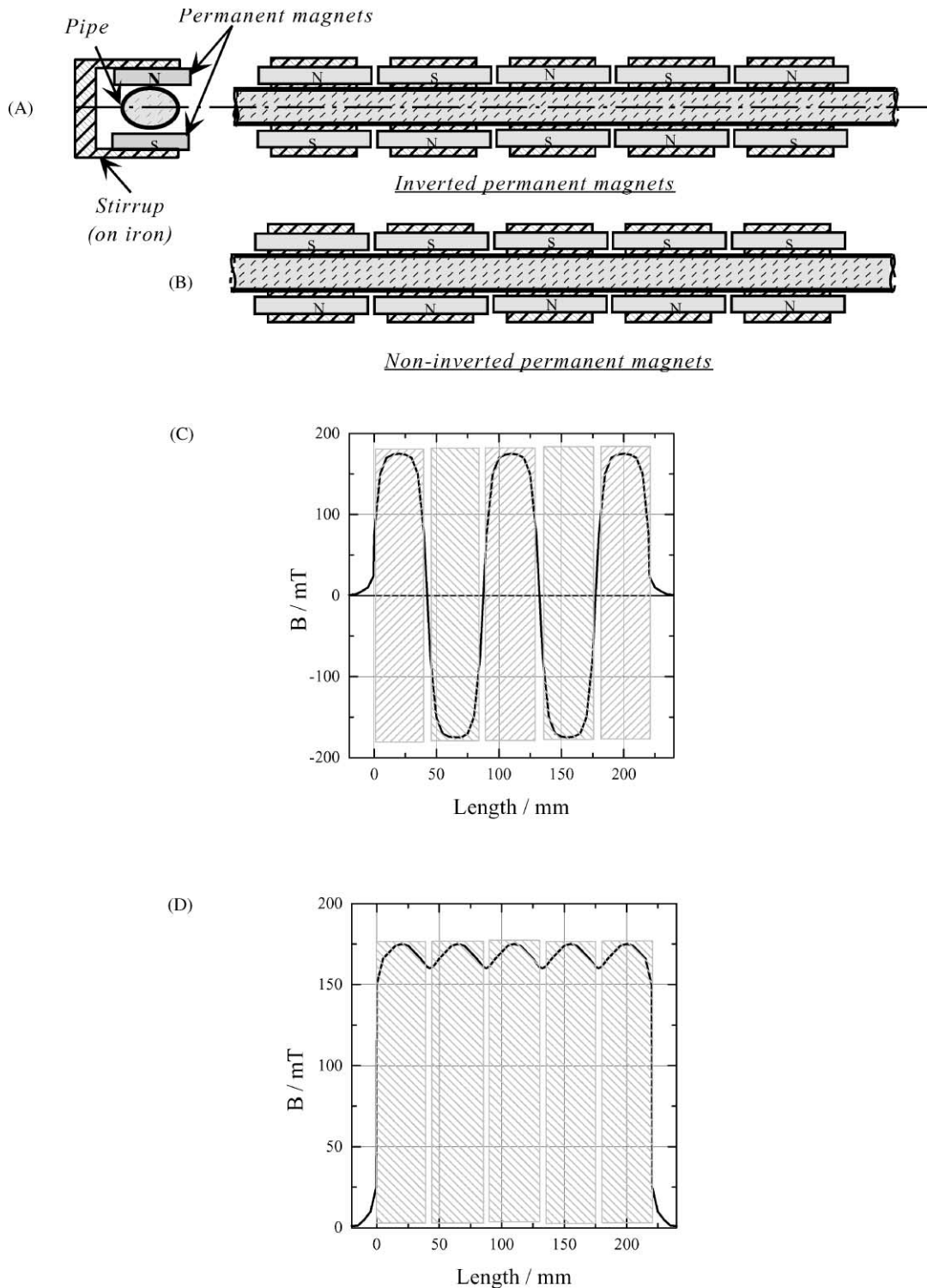


Fig. 1. Description of the home-made magnetic device. (A) Scheme of the device with alternated polar pieces, (B) scheme of the device without inversion of the polar pieces, (C) variation of the magnetic induction in the gap for inverted pairs of permanent magnets, (D) variation of the magnetic induction in the gap for non-inverted pairs of permanent magnets.

although the slight deviation from one to another should indicate a difference in morphology of the deposited scales. This demonstrated the efficiency of the magnetic treatment used here because

after treatment the scaling power of the water has actually decreased as only 120 mg dm^{-3} of active calcium remained over the 200 mg dm^{-3} initially prepared.

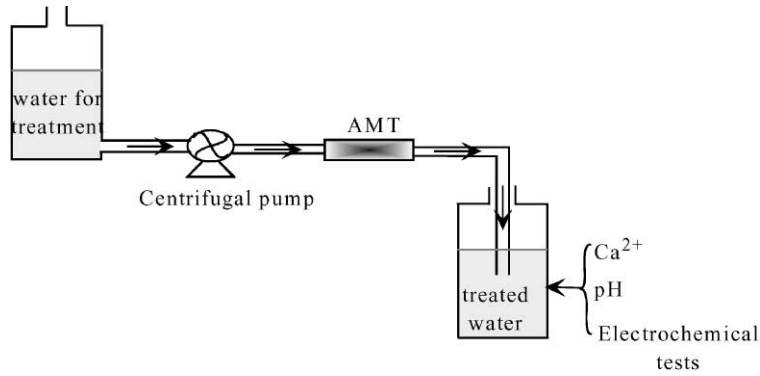


Fig. 2. Experimental arrangement for the magnetic treatment and the analytical and electrochemical tests of the scaling water.

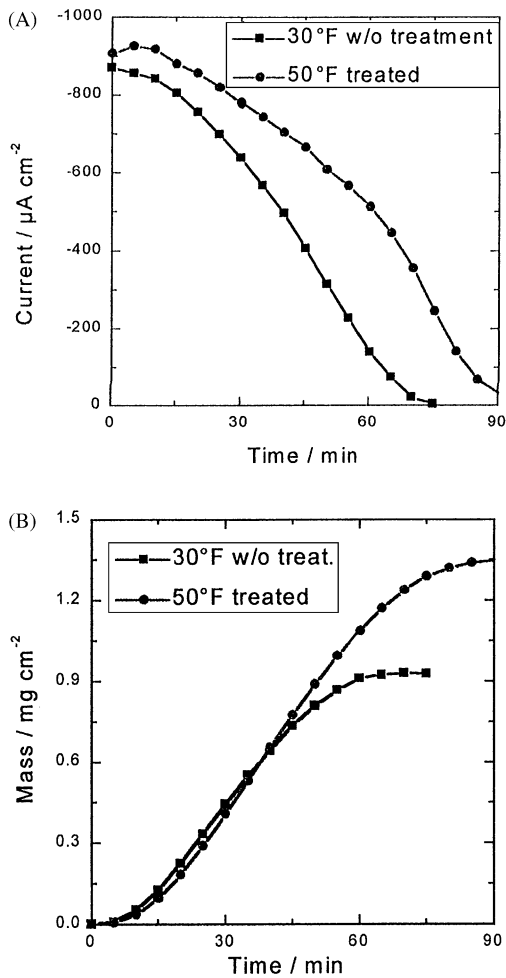


Fig. 3. Comparison of the scaling power of magnetically treated carbonically pure water containing $200 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ down to 120 mg dm^{-3} and directly prepared carbonically pure water containing $200 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ (A) Chronoamperometric curves and (B) chronoelectrogravimetric curves.

Composition of the scaling water

The influence of the composition of the scaling water was tested to see whether adding foreign

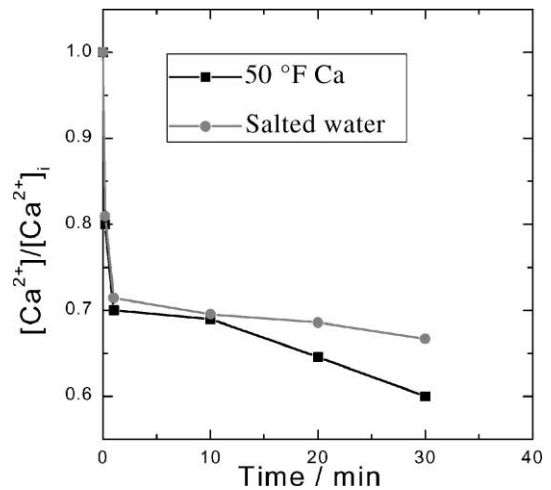


Fig. 4. Variation of the concentration of the ionic calcium against cumulated treatment time by recycling for carbonically pure water and salted water (see composition in the text).

ions, in addition to the fundamental constituents, change the effect of the magnetic treatment. $200 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ (50°F) carbonically pure water was compared with salted water. Figure 4 shows the change of the calcium concentration with the number of passes in the magnetic device. As, for the flow velocity used in this experiment, a single pass corresponded to a 12 s residence time in the magnetic field the output calcium concentration was plotted against the cumulated treatment time. A single passage reduced the initial concentration of calcium by 20% for both types of water. One minute of circulation (five passages) reduced the concentration of free calcium by 30% for the two waters. The increase of the number of passages up to 150 did not decrease very much more the ionic calcium concentration especially for the salted water. For the carbonically pure water the slight decrease observed should be due to the carbon dioxide degassing, which increased the pH and then could lead to the precipitation of calcium carbonate in the bulk solution which, consequently, decreased the ionic

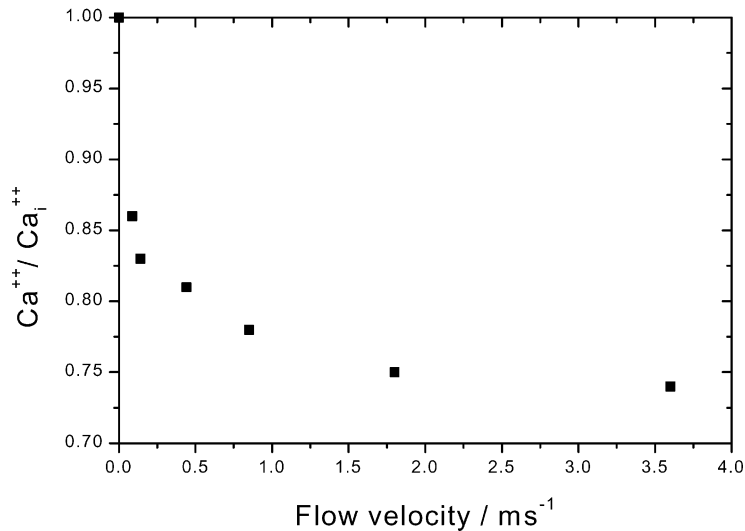


Fig. 5. Variation of the concentration of the ionic calcium against the flow velocity.

calcium concentration. The magnetic treatment gave similar results for the two types of water although the salted water was equivalent to a $420 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ content. Therefore, the efficiency of the magnetic treatment seemed to be independent of the water hardness. As, the pH was more stable with the salted water, this water composition was used in the following.

Influence of the flow velocity

The salted water was passed 5 times in the magnetic device at various flow velocities (Fig. 5). When the treatment was achieved, the concentration of the ionic calcium and the pH were measured. Whatever be the flow velocity the pH at the output did not change. Figure 5 shows that even a low velocity was sufficient to observe an appreciable effect of the magnetic treatment. A 0.074 m s^{-1} velocity induced a 15% decrease of the ionic calcium concentration and reached 25% at a 1.8 m s^{-1} . The efficiency did not practically increase for a twice-faster velocity.

Then, the scaling power of the treated solution was tested by using an electrochemical scaling test. Chronoamperometric curves and chronoelectrogravimetric curves were plotted at two flow velocities in Fig. 6. A 0.074 m s^{-1} velocity increased twice the scaling time compared to a quiescent solution (Fig. 6(A)). The residual current remained practically the same. The increase of the velocity from 0.074 to 0.885 m s^{-1} increased the scaling time from 180 to 225 min.

The increase of the circulation velocity of the treated solution in the magnetic device had practically no influence on the initial value of the current nor on the residual current.

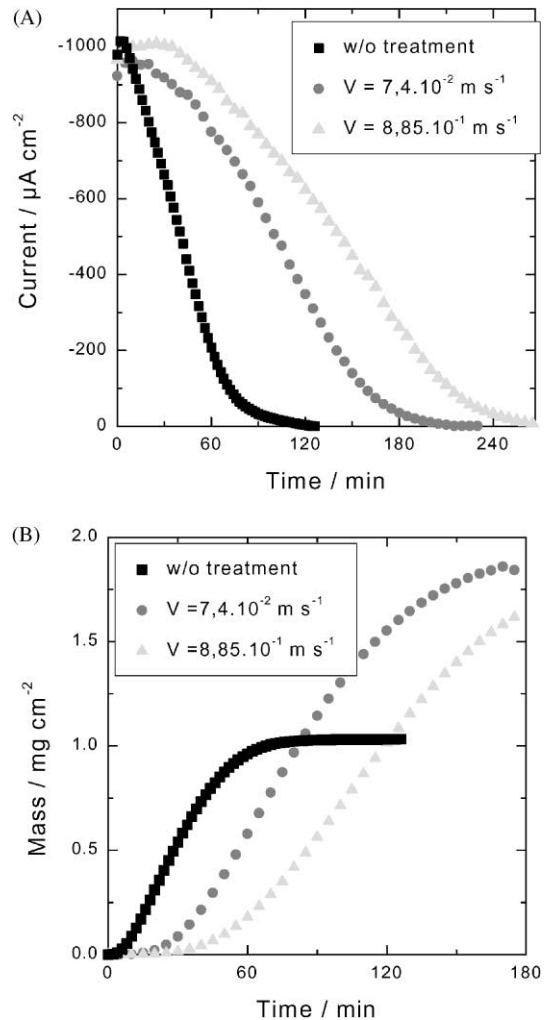


Fig. 6. Comparison of the scaling power of salted water magnetically treated at two flow velocities. (A) Chronoamperometric curves and (B) chronoelectrogravimetric curves.

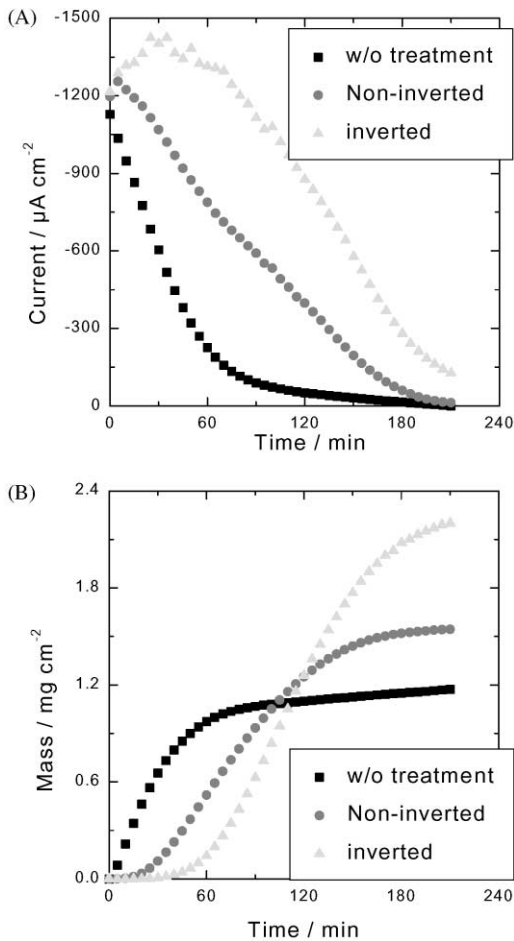


Fig. 7. Comparison of the scaling power of magnetically treated salted water with inverted and non-inverted pairs of permanent magnets. (A) Chronoamperometric curves and (B) chronoelectrogravimetric curves.

Table 2. Scaling times, t_s , and nucleation times, t_n , observed for various flow velocities

	Without treatment	$V = 0.074 \text{ m s}^{-1}$	$V = 0.885 \text{ m s}^{-1}$
t_s (min)	75	180	225
t_n (min)	5	30	50

The time evolution of the deposited mass followed the changes of the current. The nucleation time was multiplied by a factor of 6 by treating the solution at a 0.074 m s^{-1} (Fig. 6(B)) and still more for a 0.885 m s^{-1} velocity. The height of the mass plateau was changed by the magnetic treatment according to the change of the nucleation time observed. Values of the scaling times and nucleation times are gathered in Table 2.

Influence of the periodical inversion of the magnetic field

To examine the influence of the non-uniformity of the magnetic field, the device was modified in order

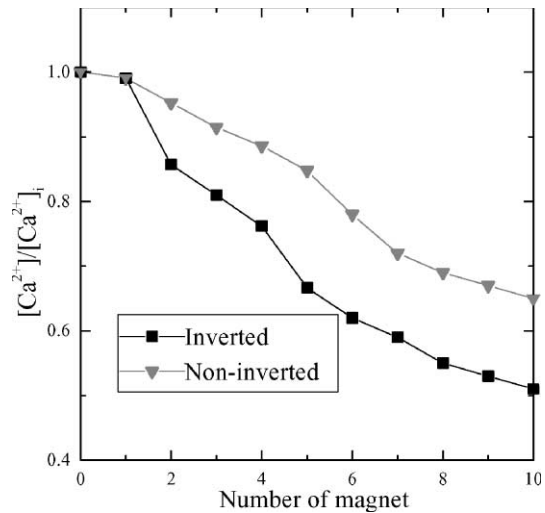


Fig. 8. Variation of the concentration of the ionic calcium against the length of the magnetic device obtained by varying the number of inverted or non-inverted pairs of permanent magnets.

Table 3. Scaling times, t_s , and nucleation times, t_n , observed for various geometry of the device (salted water, 0.6 m s^{-1} flow velocity)

	Without treatment	Without inversion	With inversion
t_s (min)	75	180	215
t_n (min)	5	25	60

to have a magnetic induction like the ones represented in Fig. 1(C) and (D). Figure 7 shows the chronoamperometric curves (Fig. 7(A)) and the chronoelectrogravimetric curves (Fig. 7(B)) for a 0.6 m s^{-1} flow velocity. The inversion of polarity improved the efficiency of the magnetic device. If the scaling time was the double of the scaling time observed without treatment, it was the triple when the pairs of magnets were alternated. On the chronoelectrogravimetric curves an increase of the multiplying factor of the nucleation delay from 5 to 12 times, compared with the delay without treatment, was clearly observed when inversion was applied. Concomitantly the mass plateau increased when inversion was applied. Table 3 gathers the experimental values obtained in these conditions.

Influence of the increase of the number of polar pieces

To examine the influence of the number of polar pieces of the magnetic device, i.e. to change its length, the output concentration of the ionic calcium was plotted against the number of polar pieces (Fig. 8). A neat improvement of the efficiency of the magnetic device was observed when its length was increased. The improvement was even better, as shown previously, when the polar pieces were inverted. If for one pair of magnets the result was the same, as soon as the number was increased the effect was amplified

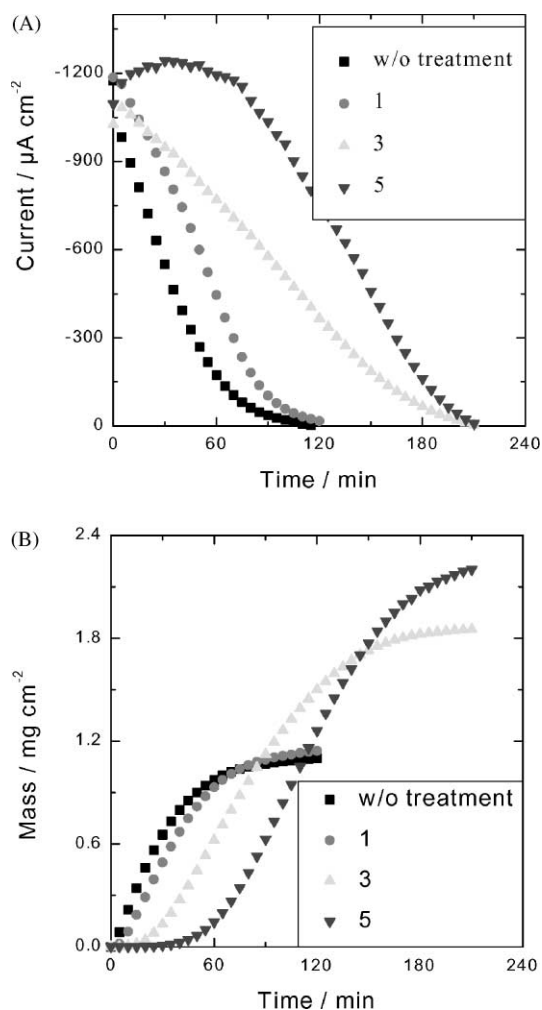


Fig. 9. Comparison of the scaling power of magnetically treated salted water with various number of inverted pairs of permanent magnets. (A) Chronoamperometric curves and (B) chronoelectrogravimetric curves.

when inversions were applied. However, the improvement seemed to be of the same amount whatever be the number of pairs, i.e. the curve obtained with inversion is shifted by the same amount from the curve without inversion. By using 10 pairs of magnets the efficiency decreased from 50% when the pairs were inverted to 35% without inversion.

To test the scaling power of the treated waters an electrochemical test was achieved. Figure 9 shows the results of this test for inversion of polarity. The scaling power decreased when the number of pairs of magnets was increased. Concerning the chronoamperometric curves (Fig. 9(A)), a pair alone lead to a 33% increase of the scaling time compared to untreated water, but three pairs gave a scaling time twice larger and five pairs gave a scaling time thrice larger. The chronoelectrogravimetric curves lead to similar results (Fig. 9(B)). Tables 4 and 5 give the results about the scaling time and the nucleation time

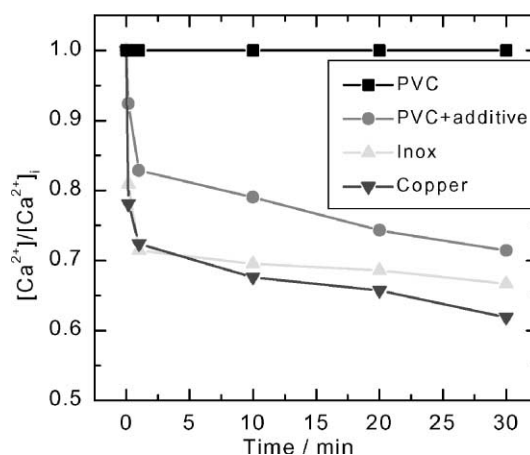


Fig. 10. Variation of the concentration of the ionic calcium against the cumulated treatment time for various materials of the pipe used to flow the water through the gap of the magnetic device.

Table 4. Scaling times, t_s , and nucleation times, t_n , observed for various number of inverted pairs of magnets (salted water, 0.6 m s^{-1} flow velocity)

With inversion	0	1	3	5
t_s (min)	75	100	170	215
t_n (min)	5	7	25	60

Table 5. Scaling times, t_s , and nucleation times, t_n , observed for various number of non-inverted pairs of magnets (salted water, 0.6 m s^{-1} flow velocity)

Without inversion	0	1	3	5
t_s (min)	75	80	140	180
t_n (min)	5	8	12	25

obtained with and without inversion of the pair of magnets.

Influence of the material of the pipe

So far, only a pipe made of stainless steel, which conducted the scaling water to treat across the gap, was used to test the efficiency of the magnetic device. The influence of the nature of the material, which constituted the pipe was investigated. Various conducting and insulating materials were tested in addition to stainless steel. Copper and two types of polyvinyl chloride (PVC) called PVC I and PVC II were used. PVC I was pure PVC, the tubing made of PVC I was transparent and flexible. PVC II was loaded with calcium carbonate and alumina, the tubing made with PVC II was grey and rigid, it is the usual tubing used in plumbing. Figure 10 shows the change of the concentration of ionic calcium when the scaling water was recycled in the magnetic device (i.e. plot vs. the cumulated treatment time).

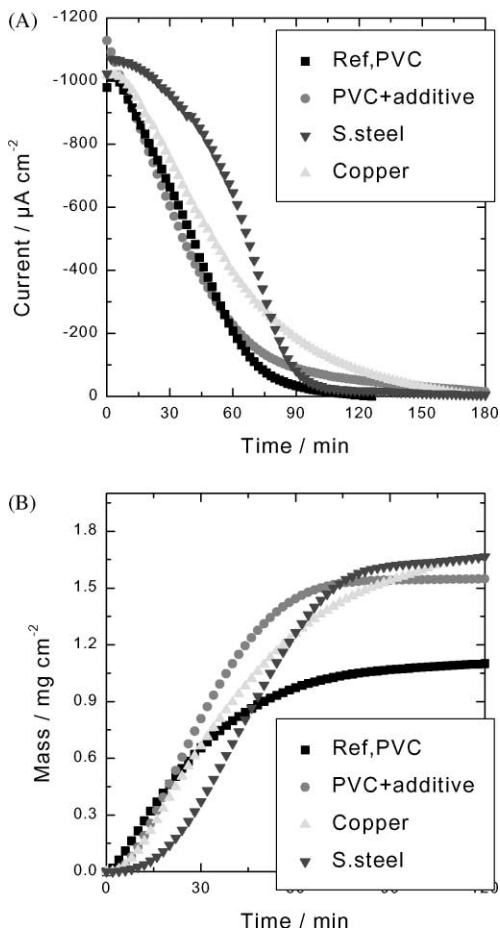


Fig. 11. Comparison of the scaling power of magnetically treated salted water for various materials of the pipe used to flow the water through the gap of the magnetic device. (A) Chronoamperometric curves and (B) chronoelectrogravimetric curves.

After five passages in the gap (i.e. 1 min treatment) the concentration of the ionic calcium was reduced by 18% for a pipe made of PVC II, whereas it was reduced by 28% for stainless steel and copper. The increase of the treatment time did not increase very much the effect of the device. So, an increase from 5 to 150 passages improved the efficiency by 5% only. When the pipe was made from PVC I the magnetic treatment was inefficient whatever be the number of passages.

The scaling power of the water treated through the various materials was examined. Figure 11 shows the chronoamperometric curves (Fig. 11(A)) and the chronoelectrogravimetric curves (Fig. 11(B)) recorded after that the scaling water had pass once in the magnetic device for each of the various tubing materials employed. It demonstrates that the effect is more pronounced for conducting materials than for insulators although the effect was still easily visible for PVC II. Table 6 gives the experimental parameters obtained through this experiment.

DISCUSSION

In this paper, it has been proved that the magnetic treatment of scaling waters is efficient by decreasing the ionic calcium content of the solution, even for a

Table 6. Scaling times, t_s , and nucleation times, t_n , observed for various materials of the pipe

	Without treatment	PVC I	PVC II	Copper	Stainless steel
t_s (min)	70	80	90	90	90
t_n (min)	2	5	10	18	18

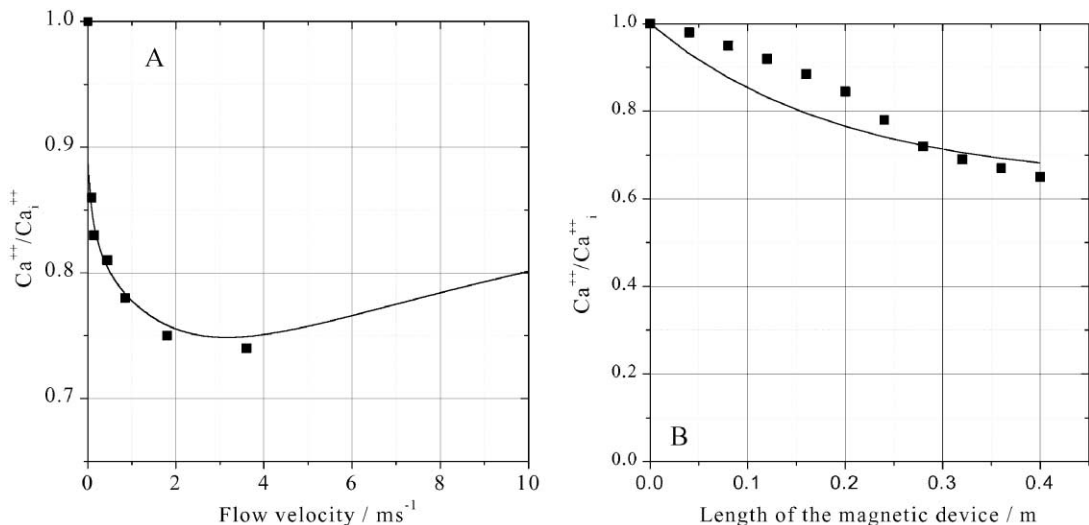


Fig. 12. Ionic calcium concentration at the output of the magnetic device against (A) the flow velocity and (B) the length of the device, calculated from equation (10) (parameters are given in the text).

single-pass. This was shown by measuring the calcium concentration just after the magnetic treatment. It was also proved, thanks to an electrochemical test, that this decrease in ionic calcium content lead to a decrease of the scaling power of the treated water. Therefore, the magnetic treatment trapped a part of the ionic calcium, which is then inactive for scaling.

Concerning possible mechanisms, Busch *et al.* (1986) and Maydatchevsky (1998) have invoked magnetohydrodynamic (MHD) processes to explain the action of the magnetic field on scaling, i.e. some processes based on the product $\mathbf{B} \times \mathbf{v}$ where \mathbf{B} and \mathbf{v} are the magnetic induction and the flow velocity, respectively. This would explain why the effect increase with \mathbf{B} and \mathbf{v} , at least to some extent, and that the effect is maximum when \mathbf{B} and \mathbf{v} are perpendicular. In particular, Busch *et al.* (1986) demonstrated that voltages are produced across the device and localized pH shifts occur inside the pipe, which contains the solution, when a conducting solution is made to flow through a magnetic device. They concluded that currents are generated within the solution and return through the body of the device. This feature supposes that the body is conducting. However, our results, and common practice, demonstrate that magnetic devices work also with non-conducting pipes or bodies. They found cathodic regions of high alkalinity on the walls of the device. They suggested that dissolved oxygen reduction was responsible for OH^- release, which could force calcium carbonate to precipitate and build seeds, which continue to grow in the bulk. This mechanism supposes conducting walls and above all corrosion of the iron of the wall of the pipe. The present experiments showed that conducting walls are not necessary, so Busch's results have to be revisited.

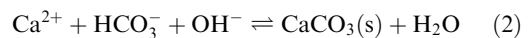
It is known that an ionic solution passing through a pipe gives rise to a streaming potential related to the velocity especially for dielectrics (Newman, 1973), this was observed for conducting materials too (Hurd and Hackerman, 1955, 1956). Recently, Martemyanov and Sviridov (1999) have shown that the profile of the flow of a conducting solution in a pipe is perturbed when a magnetic field is applied. At constant flow, the flow rate is accelerated along the walls and therefore is reduced along the central axis. Then, as the streaming potential is velocity dependent, it should increase with the magnetic field. In addition, streaming potentials depend on the nature of the surface and exist whether or not the material is conducting. Usually, this phenomenon changes the charge of the surface, which could throw out of balance the calco-carbonic equilibrium. In the vicinity of a surface positively charged (respectively, negative), negative ions and namely CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- are attracted (respectively, repelled) whereas positive ions, namely H^+ , Ca^{2+} are repelled (respectively, attracted). This local modification of the

concentrations of the ions would shift the chemical equilibria and lead to a local increase of the saturation rate of calcium carbonate so that precipitation nuclei might be generated (Crolet and Ledion, 1988). Then, nuclei of calcium carbonate could appear close to the walls and departing in the bulk could give rise to seeds for growing calcium carbonate particles. It has to be noted that electrokinetic processes have also been invoked to explain the efficiency of the electrostatic treatment of scaling waters (Taillet, 1997). One of the referee suggested that van der Waals forces can also be involved as well, because they can be directly changed by a magnetic field.

The presence of calcium carbonate in the material constituting the tubing may also influence the nucleation rate of the seeds. These seeds seem to be necessary to initiate the magnetic treatment. Their growth can, eventually, also be related to electrokinetic phenomena as Higashitani *et al.* (1995) and Higashitani and Oshitani (1998) have shown that a magnetic field affects both the thickness of the adsorbed layer, the zeta potential and the diffusivity of colloidal particles even for quiescent solutions.

It was shown that high gradients of the magnetic induction improve the efficiency of the magnetic treatment. It has to be noticed that even for a quasi-uniform induction in the gap, the flowing water was submitted to a positive and a negative gradient of magnetic induction at the input and at the output of the magnetic device. Oshitani *et al.* (1999) have discussed this point: as water molecules are diamagnetic, a high gradient of magnetic field generates a strong attractive force between ions and water molecules, improving the efficiency of the magnetic treatment.

On a more macroscopic point of view, the global mechanism of precipitation of calcium carbonate is



Therefore, the precipitation rate is equal to

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = k(B, v)[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] - k'[\text{CaCO}_3] \quad (3)$$

where $k(B, v)$ is the precipitation (forward) rate constant and k' is the dissolution (backward) rate constant of reaction (2).

As ionic calcium is supposed to be trapped in the form of CaCO_3

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}]_i \quad (4)$$

where $[\text{Ca}^{2+}]_i$ is the ionic calcium concentration at the input of the magnetic device,

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} \quad (5)$$

Therefore,

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = -k_1 \times \{B, v, [\text{HCO}_3^-], [\text{OH}^-]\} [\text{Ca}^{2+}] + k'([\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]) \quad (6)$$

where $k_1 = k(B, v)[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]$,
i.e.,

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = -(k_1 + k')[\text{Ca}^{2+}] + k'[\text{Ca}^{2+}]_i \quad (7)$$

If the scaling water remains during a time T (residence time) in the magnetic device, the concentration of the ionic calcium at the output is equal to

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{k'}{k_1 + k'}[\text{Ca}^{2+}]_i + \frac{k_1}{k_1 + k'}[\text{Ca}^{2+}]_i \exp[-(k_1 + k')T] \quad (8)$$

with $T = L/v$, where L is the length of the device and v the flow velocity. If k_1 is supposed of the form

$$k_1 = k_0 B^m v^n \quad (9)$$

so that

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]_i} = \frac{k'}{k_0 B^m v^n + k'} + \frac{k_0 B^m v^n}{k_0 B^m v^n + k'} \exp\left[-(k_0 B^m v^n + k')\frac{L}{v}\right] \quad (10)$$

The curves of Figs 5 and 8 can be fitted with equation (10) as in Fig. 12. Notice that $[\text{Ca}^{2+}]$ tends towards $[\text{Ca}^{2+}]_i$ when the flow velocity tends to infinity in agreement with Kronenberg (1985), which has showed that there is an optimum velocity where the magnetic effect is maximum. Therefore, when the flow velocity increases too much, the residence time is too short and the magnetic treatment becomes inefficient. At a constant flow velocity, if the residence time increases too much the ionic calcium concentration decreases up to the point where the backward reaction of reaction (2) dissolves the formed particles of calcium carbonate to reach an equilibrium. Therefore, when the length of the device increases, the ionic calcium concentration tends to a limiting value.

By plotting $\log\{-\log[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]_i\}$ against $\log v$, a value close to $n = \frac{1}{3}$ (0.178) can be found. Such fractional coefficients are common in some magnetic-assisted processes, as in magnetic effect on mass transport in electrochemistry (Aaboubi *et al.*, 1990). To find the value of the exponent m of the induction of the magnetic field would necessitate a thorough investigation of the influence of the magnitude of the magnetic field on the efficiency of the magnetic device. Curves of Fig. 12 were plotted from equation

(10) by taking $k' = 0.28$, $k_0 B^m = 0.08$, $n = 0.2$ and L in meters (0.04 m per magnet). It shows an optimum flow velocity, around 3.5 m s^{-1} , where the magnetic treatment efficiency is maximum. Concerning the length of the magnetic device (or the duration of the treatment) influence, the model is globally in agreement with experiments, but it seems that a second process is involved, which is not taken into account here.

CONCLUSION

The magnetic treatment of scaling waters was proved to be efficient. The efficiency obtained with this very simple magnetic device can be very much improved if the geometry is better devised. An empirical relationship which gives the change of the ionic calcium concentration in function of the length of the device and of the flow velocity of the scaling water was established. There is a maximum efficiency at an optimal flow of the water to treat.

Commonly, authors have ascribed the magnetic treatment effect to MHD processes. However, the efficiency of the magnetic treatment depends on the material used to build the pipe where the water flows through the gap of the device. This may indicate that electrokinetic phenomena could be involved, alone or in conjunction with MHD processes, at the level of the walls of the pipe to generate calcium carbonate nuclei and even at the level of the growth of the calcium carbonate particles in the water bulk.

Thorough experiments have to be conducted to check these hypothesis and to assess the possible mechanisms of antiscaling action of the magnetic field.

REFERENCES

- Aaboubi O., Chopart J. P., Douglade J., Olivier A., Gabrielli C. and Tribollet B. (1990) Magnetic field effects on mass transport. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1796–1804.
- Baker J. S. and Judd S. J. (1996) Magnetic amelioration of scale formation. *Water Res.* **30**, 247–260.
- Barrett R. A. and Parsons S. A. (1998) The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. *Water Res.* **32**, 609–612.
- Busch K. W., Busch M. A., Parker D. H., Darling R. E. and McAtee J. L. (1986) Studies of a water treatment device that uses magnetic fields. *Corrosion* **42**, 211–221.
- Crolet J. L. and Ledion J. (1988) Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique. *TSM L'eau* **83**, 435–442.
- Ferreux M., Remy F. and Vidonne A. (1993) Influence d'aimants permanents sur la cristallogénèse de CaCO_3 dans les eaux entartrantes. In *Traitements antitartre des eaux par des procédés physiques et électrochimiques*, pp. 57–65: ENSEE, Grenoble, France.
- Ferreux M. (1992) Role d'un traitement magnétique sur la cristallogénèse du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes. Ph.D. Thesis, Besançon, France.
- Gabrielli C., Keddani M., Khalil A., Maurin G., Perrot H., Rosset R. and Zidoune M. (1998) QCM investigation of electrochemical calcium carbonate scaling. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2386–2396.
- Higashitani K., Iseri H., Okuhara K., Kage A. and Hatade S. (1995) Magnetic effects on zeta potential and diffusivity

- of nonmagnetic colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 383–388.
- Higashitani K. and Oshitani J. (1998) Magnetic effects on thickness of adsorbed layers in aqueous solutions evaluated directly by atomic force microscope. *J. Colloid Interface Sci.* **204**, 363–368.
- Hurd R. M. and Hackerman N. (1955) Electrokinetic potentials of bulk metals by streaming current measurements I Method. *J. Electrochem. Soc.* **102**, 594–597.
- Hurd R. M. and Hackerman N. (1956) Electrokinetic potentials of bulk metals by streaming current measurements II Gold, platinum and silver in diluted aqueous electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **103**, 316–319.
- Khalil A., Rosset R., Gabrielli C., Keddani M. and Perrot H. (1999) Characterisation of the efficiency of antiscaling treatments of water. II. Physical processes. *J. Appl. Electrochem.* **29**, 339–346.
- Kronenberg K. J. (1985) Experimental evidence for effects of magnetic fields on moving water. *IEEE Trans. Mag.* **21**, 2059.
- Legrand L. and Leroy P. (1990) *Prevention of Corrosion and Scaling in Water Supply Systems*. Ellis Horwood Series in Water and Waste Water Technology, New York.
- MAG 3 (1999) *Proceedings of Anti-Scale Magnetic Treatment and Physical Conditions*. Cranfield University, UK.
- Martemianov S. and Sviridov A. (1999) Study of near wall hydrodynamics and mass transfer under magnetic field influence. In *Transfer Phenomena in Magnetohydrodynamic and Electroconducting Flows*, eds A. Alemany, Ph. Marty and J. P. Thibault pp. 229–240. Kluwer Academic Pub, Dordrecht, The Netherlands.
- Maydatchevsky G. (1998) Application des equations de l'electrodynamique et de l'hydrodynamique à un milieu liquide. Action d'une induction magnetique radiale sur un écoulement annulaire. *Proc. Journées Inform. Eaux, Conf.* **65**, 1–16.
- Newman J. (1973) *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Oshitani J., Uehara R. and Higashitani K. (1999) Magnetic effects on electrolyte solutions in pulse and alternating fields. *J. Colloid Interface Sci.* **209**, 374–379.
- Parsons S. A., Judd S. J., Stephenson T., Udol S. and Wang B. L. (1997) Magnetically augmented water treatment. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **75B**, 98–104.
- Taillet J. (1997) Private communication.
- Wang Y., Babchin A. J., Chernyl L. T., Chow R. S. and Sawatzky R. P. (1997) Rapid onset of calcium carbonate crystallisation under the influence of a magnetic field. *Water Res.* **31**, 346–350.
- Web site: Green Country Environmental Associates, LLC: <http://gcea.com/research.shtml>