

# FYSISK PÅVIRKNING AF HÅRDT VAND

## KALKKNUSERENS INDFLYDELSE PÅ DANNELSE AF KALKBELÆGNINGER



AALBORG UNIVERSITET ESBJERG  
SEKTION FOR KEMI- OG BIOTEKNOLOGI  
KOLLOID- OG OVERFLADEKEMI FØRSKNINGSGRUPPE  
NIELS BOHRS VEJ 8, 6700 ESBJERG  
JANUAR 2013

Projektet blev af udført af Aalborg Universitet Esbjerg på foranledning af AMTech Aqua Miljø. Projektansvarlige: Kasia R.Arturi og Erik G.Søgaard. Projektperiode: September 2012-Februar 2013 © Billeder viser forskellige krystallinske former for  $\text{CaCO}_3$  (fra venstre: calcit, aragonit og vaterit ) og kommer fra [1].

---

## SYNOPSIS

---

Projektet blev udført i samarbejde med AMTech Aqua Miljø og gik ud på at bevise virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af vand. Anordningen, som kaldes for Kalkknuseren, vil ifølge producenten medføre effekter af blødt vand uden at ændre vandets sammensætning. Dette er opnået ved anvendelsen af lyd og ultralyd bølger, men de eksakte mekanismer bag inventionen er ikke oplyst af producenten. I starten af projektet blev det fastlagt, at anordningen ikke virker igennem kavitation, som de klassiske ultralyd værktøjer. En stor del af de anvendte analysemetoder (pH, ledningsevne, koncentrationer, turbiditet, induktionstider) viste ingen signifikante forskelle mellem de behandlede og ikke-behandlede prøver. Ifølge DLS resultater var partikler dannet som følge af AMTech behandlingen større end de ubehandlede partikler. Gentagne analyser har vist, at  $\text{CaCO}_3$  dannes som aragonit, og ikke calcit, når Kalkknuseren anvendes. Aragonit har et højere opløselighedsprodukt end calcit, hvilket ved f. eks.  $25^\circ\text{C}$  vil holde 33% mere kalk i opløsning. Derfor kan en del af anordningens virkning sandsynligvis tilskrives denne faktor. Behandlingen ser dog ikke ud til at fremme den homogene kimdannelse og udfældning af kalkpartikler i opløsningen. Sammensætningen af prøverne er den samme, uanset om prøverne blev indsamlet på vandværker eller hos forbrugere. Dette indikerer, at behandlingens virkning holder igennem ledningsnettet.

**Nøgleord:** Ultralyd, drikkevand, XRD, Kalkknuser, kalciumkarbonat, aragonit, vaterit, calcit, polymorfer, kalkbelægninger, vandværk, Taulov, Børkop, Solrød, Osted, AMTech, "den sidste forbruger", homogen og heterogen kimdannelse, mekanismer for udfældning, krystalstruktur, blødgøring af vand, fysisk påvirkning af vand, filtreringsforsøg.

---

## SAMMENFATNING

---

Formålet med dette projekt var at undersøge virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af hårdt vand. Anordningen, som fremstilles af AMTech Aqua Miljø (AMTech) og kaldes for Kalkknuseren, er baseret på indflydelse af lyd.

Projektet blev udført af Aalborg Universitet Esbjerg på foranledning af AMTech, der ønsker at bevise virkningen af deres produkt. Ifølge AMTech medfører anvendelse af Kalkknuseren en betydelig reduktion af de gener, der skyldes kalk i hårdt vand.

Ifølge Røntgen Diffraction (XRD) undersøgelser fremmes der dannelse af aragonit i stedet for calcit, når AMTechs anordning anvendes. Dette blev bekræftet af forskellige typer af forsøg, såvel på vandværker som i laboratorium. Alle resultater peger på aragonit.

### UDFÆLDNING AF KALK I VAND OG METODER TIL FORHINDRING AF DETTE

Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) er tungtopløselig i vand under normale forhold, men kan opløses i store mængder ved lave pH og redoxpotentiale værdier. Disse betingelser findes i underjordiske reservoirer, hvor der er grundvand. De høje koncentrationer af opløst kalk i grundvand skyldes erosion af jordarter i de jordlag, som vandet har gennemløbet. Problemet har været undersøgt utallige gange, og mange forskellige løsningsforslag har været foreslået og afprøvet i tidens løb.

De første forsøg på at forhindre kalkudfældninger kan dateres tilbage til 1821. De fleste metoder mod kalkbelægninger er rettet mod fjernelsen af kilden til problemet: kalcium- og hydrogenkarbonat ioner i vandet. Processer, der regulerer vandets sammensætning gennem en reduktion af indholdet af kalcium- og hydrogenkarbonationer for derigennem at forhindre udfældning af kalk, samles under betegnelsen "blødgøring af vand".

### PROJEKTETS FORMÅL OG METODE

Formålet med projektet var at gennemanalysere problemet og afgøre, om Kalkknuseren har indflydelse på udfældning af kalk. I projektets første fase undersøges hvilke analysemetoder der typisk anvendes i forbindelse med udfældning af kalk, og hvorvidt disse kan bruges til påvisning af Kalknuserens virkning. Med udgangspunkt i oplysninger fra AMTech blev der opstillet arbejdshypoteser, der kan være med til at forklare virkningen af deres anordninger. De valgte kemiske analyser blev udvalgt med det formål, at be- eller afkræfte følgende **arbejdshypoteser**:

- Behandlingen påvirker **kalkens mineralstruktur**:  $\text{CaCO}_3$  udfældes som den mere opløselige vaterit i stedet for calcit. Vaterit udfældes som sfæriske partikler der ikke sætter sig fast på overflader.

- Behandlingen påvirker **størrelsen af de dannede partikler**: Der dannes mindre partikler som følge af behandlingen. Behandlingen spalter store kalk partikler til mindre stykker som bliver løsrevet fra belægninger.
- Behandlingen påvirker **mekanismer for udfældning**: Påvirkning med ultralyd forårsager en homogen kimdannelse, hvor krystaller, som udfælder i opløsningen, fortsætter med strømmingen i stedet for at sætte sig fast på overflader.

Undersøgelserne omfattede analyser af prøver udtaget på vandværker i Taulov, Børkop, Osted og Solrød i perioden 21.08.12 til 22.01.13. Udtagelsesstederne blev udpeget af AM-Tech. Prøverne blev udtaget på både vandværkerne og hos en række forbrugere tilknyttet disse vandværker. Undersøgelserne fokuserede på en række fysiske og kemiske størrelser (partikelstørrelse, zetapotentiale, mineralstruktur, alkalinitet, pH, ledningsevne, redoxpotentiale og temperatur) af prøverne. Derefter blev der udført en række videnskabelige forsøg, hvor udfældningen af kalk blev stimuleret igennem høje koncentrationer af reagenser eller filtrering af kalkholdigt drikkevand. Dette førte til formulering af en metode til beskrivelse af Kalkknuserens effekter på udfældning af kalk i drikkevand. Sidst, men ikke mindst, blev metoden afprøvet til fastlæggelse af Kalkknuserens virkning i "det virkelige liv", dvs. på vandværker og hos forbrugere.

#### UNDERSØGELSENS RESULTATER

Undersøgelserne viste, at der er en række barrierer for at finde beviser for virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af vand. Ingen af de sædvanlige metoder til drikkevandsanalyser (pH, ledningsevne, turbiditet, DLS, Zetapotentiale) kan bruges direkte til at beskrive Kalkknuserens virkning. Dette gælder både for undersøgelser foretaget på vandværkerne, hos forbrugerne og i laboratoriet.

Ifølge de opnåede resultater er der ikke beviser for, at behandlingen fremmer en homogen kimdannelse frem for den almindelige heterogene proces, der fører til dannelse af belægninger på overflader (arbejdshypotese nr. 3). Hvis dette var tilfældet ville koncentrationer af calcium være forskellige før og efter filtrering igennem et 0.45 µm filter, hvilket de ikke var.

Heller ikke arbejdshypotesen om dannelse af mindre partikler (arbejdshypotese nr. 2) kunne bekræftes ved at måle partikelstørrelsen. På den anden side kunne disse målinger være behæftet med fejl, idet den anvendte analysemetode, DLS, ikke er egnet til at måle partikler større end få µm. Dette vises ved hjælp af filtreringen, som resulterer i en ganske stor forskydning af resultater. Ifølge litteraturen, kan zetapotentiale for CaCO<sub>3</sub> være både positive og negative, afhængig af de anvendte koncentrationer. Resultaterne har vist netop denne tendens. Alt i alt kan hverken DLS-metoden eller Zeta-metoden bruges til at skelne mellem ultralydbehandlede og ikke behandlede prøver. Resultaterne af analyserne (typer af produkter, partikel størrelse, egenskaber af CaCO<sub>3</sub>) er ekstremt følsomme over for forholdsvis mange faktorer (temperatur, pH, tilstedeværelse af tilsætningsstoffer, ion-styrke, turbulens, intensitet og frekvensen af ultralyd, tilstedeværelse af heterogene kim, overmæthed, koncentrationer af substrater, tilstedeværelse af kavitation bobler, opløste gasser).

Ifølge XRD undersøgelser på vandprøverne fremmes der dannelse af aragonit i stedet for calcit, når AMTechs anordninger anvendes. Dette blev bekræftet af forskellige typer af forsøg, både på vandværker og i laboratoriet, hvor resultaterne peger på aragonit. Resultaterne er mest tydelige ved høje koncentrationer af  $\text{CaCO}_3$  og lange behandlingstider. Disse forhold er ganske forskellige fra de naturlige betingelser for udfældning af kalk. I filtreringsforsøgene var tendenserne til udfældning af aragonit frem for calcit mindre tydelige.

Aragonit har et højere opløselighedsprodukt end calcit, hvilket ved f. eks.  $25^\circ\text{C}$  vil holde 33% mere kalk i opløsning. Derfor kan en del af anordningens virkning sandsynligvis tilskrives denne faktor.

---

## INDHOLD

---

FORMÅL	1
<b>I THE STATE OF ART - INTRODUKTION</b>	<b>2</b>
1 TEORETISK BAGGRUND	3
1.1 Sammensætning af vand . . . . .	3
1.2 Opløselighed af kalk . . . . .	4
1.3 Hårdhed af vand . . . . .	5
1.4 Polymorfer af kalk . . . . .	7
1.5 Udfældning af kalk . . . . .	8
1.6 Blødgøring af vand . . . . .	9
1.7 fysisk påvirkning . . . . .	10
1.8 AMTech Aqua Miljø . . . . .	10
1.9 Grundlag bag ultralyd . . . . .	10
1.10 Ultralyd: the state of art . . . . .	12
<b>II FYSISKE OG KEMISKE EGENSKABER (TAULOV OG BØRKOP)</b>	<b>14</b>
2 FYSISKE OG KEMISKE EGENSKABER	15
2.1 Materialer og metoder . . . . .	15
2.2 Resultater . . . . .	17
2.3 Diskussion . . . . .	25
2.4 Konklusioner . . . . .	25
<b>III LABORATORIEUNDERSØGELSER PÅ AAU I ESBJERG</b>	<b>26</b>
3 LABORATORIEFORSØG	27
3.1 Materialer og metoder . . . . .	27
3.2 Resultater . . . . .	29
3.3 Diskussion . . . . .	45
3.4 Konklusion . . . . .	46
<b>IV MODELUNDERSØGELSER (TAULOV, SOLRØD OG OSTED)</b>	<b>47</b>
4 MODELUNDERSØGELSER	48
4.1 Materialer og metoder . . . . .	48
4.2 Resultater . . . . .	48
4.3 Konklusion . . . . .	52
DISKUSSION	53
KONKLUSION	56
LITTERATUR	57

---

## FIGURER

---

Figur 1	Karbonat ligevægt som funktion af pH . . . . .	5
Figur 2	Hårdheden af vand i Danmark . . . . .	6
Figur 3	Morfologisk opbygning af CaCO <sub>3</sub> polymorfer . . . . .	7
Figur 4	Faser for dannelse af partikler . . . . .	8
Figur 5	Ændringer i pH og L som funktion af A og F . . . . .	18
Figur 6	Alkalinitet værdier . . . . .	19
Figur 7	Koncentrationer af calcium . . . . .	20
Figur 8	XRD Taulov og Børkop d.28.08.12 . . . . .	23
Figur 9	XRD Taulov og Børkop d.28.08.12 (2) . . . . .	24
Figur 10	Koncentration ændringer som funktion af tid . . . . .	30
Figur 11	Ledningsevne, pH og turbiditet værdier som funktion af reaktionstiden	31
Figur 12	Udfældning af ubehandlede prøver . . . . .	32
Figur 13	Udfældning af AMTech behandlede prøver . . . . .	33
Figur 14	XRD resultater (1) . . . . .	35
Figur 15	XRD resultater (2) . . . . .	36
Figur 16	XRD for forskellige behandlingstider . . . . .	37
Figur 17	XRD, t = 60 min . . . . .	38
Figur 18	XRD resultater (3) . . . . .	39
Figur 19	Zetapotential værdier(1) . . . . .	41
Figur 20	Udvikling af zetapotential for AMTech behandlede prøver . . . . .	42
Figur 21	DLS resultater . . . . .	43
Figur 22	XRD resultater-Taulov . . . . .	49
Figur 23	XRD resultater-Solrød . . . . .	50
Figur 24	XRD resultater-Osted . . . . .	51

---

## TABELLER

---

Tabel 1	AMTechs undersøgelser . . . . .	11
Tabel 2	Typer af prøver udtaget d. 28.08.12 . . . . .	16
Tabel 3	Opsummering af resultater for variabel L og pH . . . . .	17
Tabel 4	Opsummering af resultater for variabel Alkalinitet . . . . .	19
Tabel 5	Opsummering af resultater for variabel Koncentration . . . . .	20
Tabel 6	Laboratorieforsøg (1) . . . . .	28
Tabel 7	Laboratorieforsøg (2) . . . . .	29
Tabel 8	Opsummering af DLS analyser for prøver . . . . .	44



---

## AKRONYMER

---

ICP	Induced Coupled Plasma
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
Zeta	Electrophoretic Zeta Potential
DLS	Dynamic Light Scattering
XRD	X-ray Diffraction
FFF	Fuld Faktor Forsøg
ACC	Amorphous Calcium Carbonate
R	Redox Potential
L	Ledningsevne
A	Afstand fra vandværket
F	Filtrering
US-horn	Ultra Sound Horn
UBHL	Ubehandlet
BEHL	Behandlet

---

## FORMÅL MED PROJEKTET

---

Formålet med dette projekt var at fastlægge virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af hårdt vand. Anordningen, som fremstilles af AMTech Aqua Miljø og kaldes for Kalkknuseren, baseres på indflydelse af lyd. Projektet blev udført af Aalborg Universitet Esbjerg på foranledning af AMTech Aqua Miljø, som igennem en årrække har forsøgt at bevise virkningen af deres produkt. Hverken produktets opbygning eller virkning blev oplyst prior til undersøgelserne. AMTech Aqua Miljø har siden 1994 solgt anordninger til fysisk påvirkning af hårdt vand. Formålet med disse er at forhindre dannelse af kalkbelægninger og formindske gener i forbindelse med kalkudfældning. Ifølge AMTech Aqua Miljø vil Kalkknuseren "ændre kalken i dit vand, dit liv bliver lettere og dine udgifter mindre" [26].

Formålet med projektet var at gennemanalysere problemet og determinere, om Kalkknuseren har en reel indflydelse på udfældning af kalk. Rapporten beskriver forskellige faser under udførelsen af projektet, som starter med en teoretisk indledning (Del I). Formålet med denne del er at introducere mekanismer bag udfældningen og definere forudsætninger for undersøgelser og analyser. I Del II undersøges der hvilke analysemetoder typisk anvendes i forbindelse med lignende undersøgelser, og hvorvidt disse kan bruges i dette tilfælde. Succeskriterium for Del II er at finde værktøj til at fastlægge forskelle mellem Behandlet (BEHL) og Ubehandlet (UBHL) drikkevand. I den næste del af projektet (Del III) udføres der en række videnskabelige forsøg, hvor udfældningen af kalk stimuleres igennem høje koncentrationer af reagenser eller filtrering af kalkholdigt drikkevand. Disse undersøgelser skal afbilde de naturlige betingelser under kalkudfældning på vandværker, i ledningssystemer og hos forbrugere. Succeskriterier i Del III omfatter formulering af en metode til beskrivelse af Kalkknuserens effekter på udfældning af kalk i drikkevand. I den sidste del af projektet (Del IV), skal metoden bruges til fastlæggelse af Kalkknuserens virkning i "det virkelige liv", dvs. på vandværker og hos forbrugere. Undersøgelserne blev designet med det formål at besvare forskellige spørgsmål omkring virkningen af Kalkknuseren. De to vigtigste problemstillinger i projektet er som følgende:

- Hvad er mekanismerne bag Kalkknuserens virkning?
- Er virkningen af Kalkknuseren den samme hos forbrugere og på vandværker?

Del I

THE STATE OF ART - INTRODUKTION

---

## TEORETISK BAGGRUND

---

Dette kapitel præsenterer en række overvejelser omkring kalk og dens tilstedeværelse i drikkevand. Formålet med kapitlet er at danne et teoretisk grundlag omkring emnet. Følgende aspekter af problematikken bliver berørt:

- Drikkevands sammensætning og kemi
- Kalcium- og karbonatligevægt i drikkevand
- Årsager og konsekvenser af tilstedeværelsen af kalk
- Mekanismer og kemien bag udfældningen af kalk
- Bekæmpelse af problemer med kalkbelægninger

### 1.1 SAMMENSÆTNING AF VAND

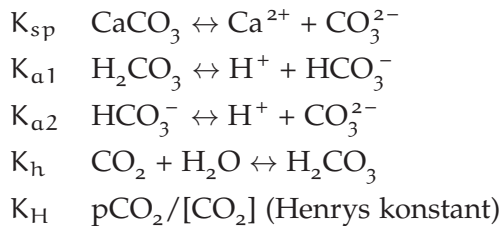
Som følge af vandets ekstraordinære evne til at opløse kemiske forbindelser, indeholder drikkevand en række komponenter udover H<sub>2</sub>O-molekyler. Disse komponenter bliver optaget i vandet (igennem opløsning, absorption, *ion exchange* eller biokemisk aktivitet) under vandkredsløbet imellem lithosfæren, atmosfæren og hydrosfæren. Vandet i hydrosfæren er den reneste vandform, mens ressourcer i lithosfæren repræsenterer de "forurenede" vandformer. Forskellige typer af vand indeholder forskellige mængder af opløste mineraler (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), gasser (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>), faste partikler (CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>) og mikroorganismer (bakterier, vira). Koncentrationer af de nævnte komponenter afhænger i høj grad af de fysiske betingelser, især T (temperatur), pH og redoxpotentiale. Drikkevand kan f.eks. karakteriseres med en pH på omkring 7, lave koncentrationer af opløste mineraler og forholdsvis store mængder af opløst ilt. Når vandet med denne sammensætning penetrer lithosfæren, falder mængder af ilt, mens mængder af CO<sub>2</sub> stiger som følge af mikrobiologisk aktivitet. Igennem disse processer bliver vandets sammensætning ændret betydeligt. Den nye type af vand, som betegnes grundvand, karakteriseres med høje koncentrationer af opløste mineraler og CO<sub>2</sub>, lave pH værdier og iltfrie betingelser. Når grundvandet pumpes op fra underjordiske reservoirer, bliver de uønskede forbindelser fjernet ved hjælp af forskellige behandlingsprocedurer. Mineraler, især jern- og manganoxider, fjernes ved hjælp af oxidation og udfældning i sand filtre. Overskud af CO<sub>2</sub> fjernes med iltning. Nedsivning af overfladevand igennem lithosfæren og dannelse af grundvand er en meget tidskrævende proces. [2, 21, 24, 36]

## 1.2 OPLØSELIGHED AF KALK

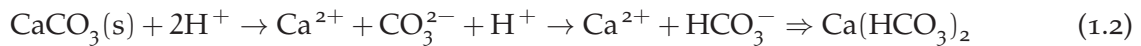
Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) er tungtopløselig i vand under normale forhold<sup>1</sup> (13 mg/l), men kan opløses i store mængder ved lave pH og redoxpotentiale værdier. Opløselighed af calcium kan bestemmes vha. Ligning 1.1.

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}K_{\text{H}}[\text{H}]^2}{K_{\text{h}}K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}p\text{CO}_2} \quad (1.1)$$

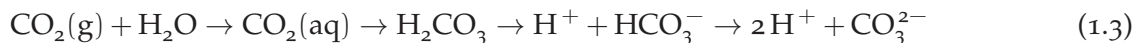
Hvor:



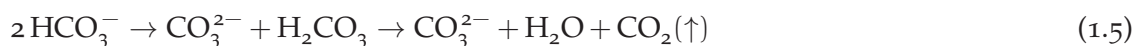
De høje koncentrationer af opløst kalk i grundvand skyldes erosion af jordarter i lithosfæren. Ligning 1.2 viser det generelle reaktionsskema. Ifølge Ligning 1.1 afhænger opløseligheden af kalk af faktorer som pH,  $p\text{CO}_2$  og T. For både pH og T gælder der, at en stigning i disse værdier fremmer udfældning af kalk. En stigende  $p\text{CO}_2$  værdi har den modsatte effekt.



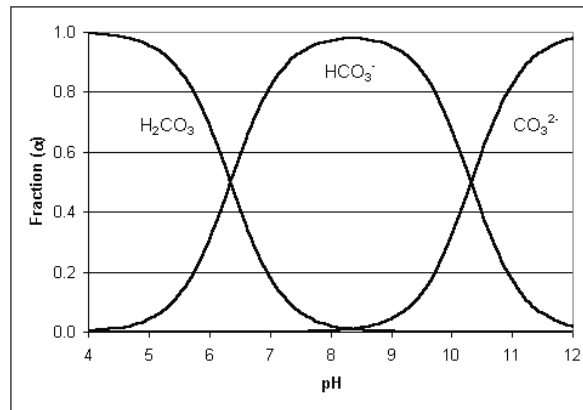
For et sæt af bestemte pH,  $p\text{CO}_2$  og T værdier beskrives kalkens opførsel i en opløsning ved hjælp af ligevægten i karbonatsystemet (Ligning 1.3).  $\text{CO}_2$  opløses til at danne kulsyre ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Denne bliver dissocieret først til  $\text{HCO}_3^-$  og derefter til  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ligevægten er betinget af T, pH og  $p\text{CO}_2$ .



$\text{H}_2\text{CO}_3$  dominerer ved lave pH værdier ( $\text{pH} \approx 1$ ), mens højere pH værdier ( $\text{pH} > 8.3$ ) medfører dannelse af karbonat ioner  $\text{CO}_3^{2-}$ .  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  er den mest opløselige forbindelse mellem calcium og karbonat ioner. Ved yderligere stigning af pH, omdannes de opløselige ioner til  $\text{CO}_3^{2-}$ , som vist af Ligning 1.5.  $\text{CO}_3^{2-}$  danner den tungopløselige kalkbelægninger (Ligning 1.6). Figur 1 viser en grafisk afbildning af ligevægt for calcium og karbonat forbindelser. Figuren afbilder fraktionen af hver forbindelse til stede i opløsningen som funktion af opløsningens pH værdi.



<sup>1</sup> pH=7, T=25°C og p=1 bar



Figur 1: Karbonat ligevægt som funktion af pH for  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Figuren viser brøkdelen af den totale mængde som de enkelte stoffer udgør som funktion af pH. Fra [38].

Reaktioner og ligninger viser, at kalk udfældes som følge af ændringer i et system som forstyrrer ligevægten. Ligevægten forskybtes som følge af ændringer i f.eks. temperatur, koncentrationer af de enkelte komponenter, eller pH værdier. I tilfældet af et karbonatsystem bestemmes pH værdier igennem mængden af de enkelte komponenter, men en lignende effekt kan opnås ved tilsætning af f.eks. NaOH.

Et eksempel på uligevægt i et karbonatsystem er når  $\text{CO}_2$ -holdigt, surt grundvand bliver pumpet op fra undergrunden og behandlet på vandværker. Behandlingen resulterer i udluftningen af  $\text{CO}_2$ , fjernelsen af mineraler (især jern- og manganoxider), samt forøgelsen af pH. Alle disse faktorer forskyber ligevægten: koncentrationer af de opløselige  $\text{HCO}_3^-$  forbindelser og pH værdier er for høje i forhold til de tilstedeværende mængder af  $\text{CO}_2$ . I denne situation er kalkudfældning nødvendig for at opnå ligevægt. Udfældningen vil finde sted ifølge Ligning 1.5 og Ligning 1.6 og vil resultere i en stigning i  $\text{CO}_2$  koncentrationer og et fald i både pH og koncentrationer af  $\text{HCO}_3^-$ .

Men selv om udfældningen af  $\text{CaCO}_3$  er en termodynamisk favorabel proces, er reaktionen meget langsom kinetisk set. Dette resulterer i at kalken ikke bliver udfældet og tilbageholdt i sandfiltrene på vandværker, men fortsætter med drikkevandet igennem ledningssystemer og til forbrugere, hvor den så danner hårde og problematiske belægninger på overflader. [20, 34]

### 1.3 HÅRDHED AF VAND

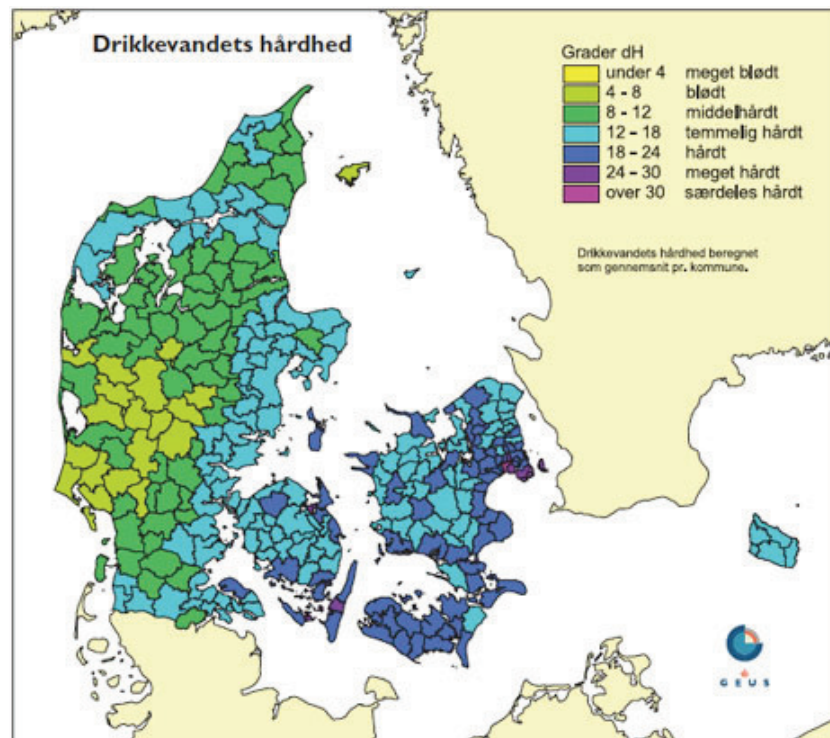
Hårdhed er et mål for vandets indhold af calcium og magnesium ioner, og hermed et mål for vandets potentiale for at danne kalk belægninger. Pga. jordens sammensætning udgør calcium og magnesium det største problem, dog kan stoffer, der findes i spormængder (f.eks. trivalente ioner som  $\text{Al}^{3+}$  og  $\text{Fe}^{3+}$ ), også have en indflydelse på vandets hårdhed. Hårdheden kan omregnes til koncentrationer af Ca og Mg forbindelser på følgende måde:

$$1^{\circ}\text{dH} = 10.00 \text{ mg/l CaO}$$

$$1^{\circ}\text{dH} = 7.18 \text{ mg/l MgO}$$

Udfældning af kalk er et yderst problematisk fænomen for både almindelige forbrugere og industrien. Belægninger i ledningsnetterne forøger friktion og medfører yderligere energitab i systemet. Et andet aspekt er tilstopning af rør i både store anlæg og i private hjem, som kræver rengøring med kemikalier. Kalk på overflader i en varmeveksler (i f.eks. en vaskemaskine) medfører en mindre effektiv varmetransmission og et større strømforbrug. Udfældning af kalk i olie og gas industrien forårsager ødelæggelse af materialer og driftstop, som skal undgås på alle omkostninger. Hos almindelige forbrugere medfører kalken et højere sæbeforbrug og dannelse af pletter på overflader. I Danmark har drikkevand forskellige hårdheder. Figur 2 viser den gennemsnitlige hårdhed af drikkevandet i de enkelte kommuner. Der findes følgende grupper:

- <4 Meget blødt
- 4-8 Blødt
- 8-12 Middelhårdt
- 12-18 Temmeligt hårdt
- 12-24 Hårdt
- 24-30 Meget hårdt
- >30 Særdeles hårdt



Figur 2: Hårdheden af vand i Danmark. Fra [13].

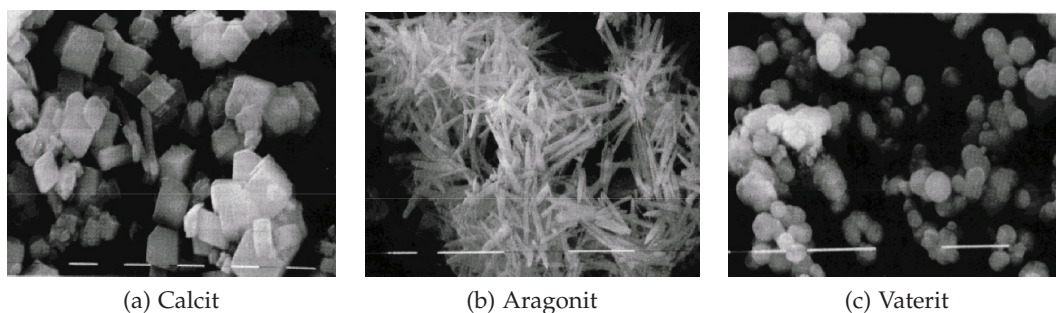
## 1.4 POLYMORFER AF KALK

Kalk forekommer i seks forskellige krystalformer, som kaldes for polymorfer. Hver af disse former repræsenterer den samme kemiske forbindelse med en karakteristisk og unik krystalstruktur, som medfører forskelle i polymorfernes fysiske og kemiske egenskaber. De mest udbredte former for calciumkarbonat er calcit, aragonit og vaterit. Alle tre polymorfer er vandfrie. Derudover findes der en amorf hydratiseret Amorphous Calcium Carbonate (ACC), monohydrat og hexahydrat. Figur 3 viser sammenligning af de vigtigste polymorfer. [11]

Calcit er den mest udbredte, mest tungtopløselige, og derfor også den mest stabile form af  $\text{CaCO}_3$ . Direkte dannelse af calcit er et sjældent fænomen, der finder sted ved lave overmætningsgrader og lave temperaturer ( $10\text{-}20^\circ\text{C}$ ). Normalt bliver stoffet dannet ved omkrystallisering af aragonit og vaterit. Dette sker i overensstemmelse med Ostwald's lov, som antager, at mineraler altid udfælder som meta-stabile opløselige polymorfer, som derefter omdannes til de mest stabile former. Calcit har en heksagonal (rombohedral) opbygning med en forholdsvis lav specifik vægtfylde (2.71). Calcit udfælder i form af karakteristiske romboeder enheder. [11]

Aragonit er en mere opløselig, og derfor også den mindre stabile, form for  $\text{CaCO}_3$ . Selv om calcit er det termodynamisk foretrukne polymorf, resulterer udfældning af calciumkarbonat altid i dannelse af meta-stabile faser af aragonit og vaterit, som derefter omdannes til calcit. Aragonit kan dannes direkte fra en opløsning ved højere temperaturer ( $>70^\circ\text{C}$ ). Aragonit har en ortorombisk opbygning og en specifik vægtfylde på 2.94. Stoffet udfælder i form af enkelte nåle eller rosetter af udstrålende nåle. [11]

Vaterit er den mindst stabile og meget sjældne form for  $\text{CaCO}_3$ . Stoffet findes naturligt i levende celler og galdesten, hvor tilstedeværelse af urenheder (som andre metaller eller organiske forbindelser) stabiliserer vaterit og forhindrer transformation til calcit. Når udfældning af kalk finder sted under normale omstændigheder, udfældes  $\text{CaCO}_3$  altid som vaterit, som så omdannes til enten calcit (ved lave temperaturer) eller aragonit (ved høje temperaturer). De mest optimale temperaturer for dannelse af vaterit er  $20\text{-}30^\circ\text{C}$  og høje overmætningsgrader. Stoffet udfælder i form af meget små (sammenlignet med aragonit og calcit) sfæriske partikler ( $0.05\text{-}5\ \mu\text{m}$ ), der har en heksagonal krystalstruktur. [1, 11, 27]



Figur 3: Morfologisk opbygning af  $\text{CaCO}_3$  polymorfer. Fra [1].



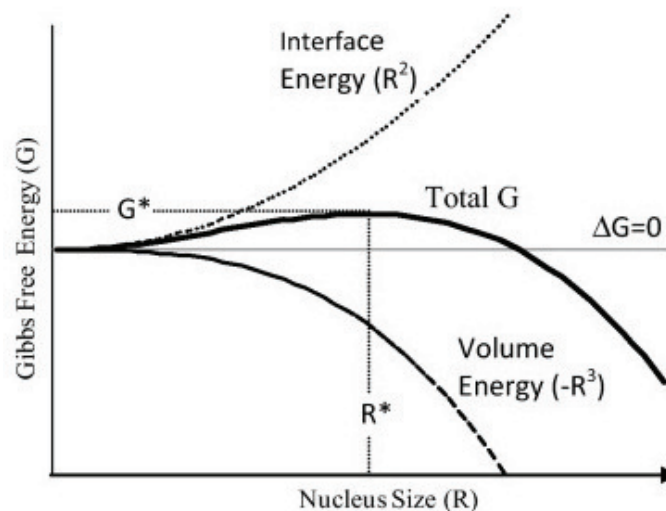
## 1.5 UDFÆLDNING AF KALK

Som allerede nævnt, bliver kalken udfældet hvis ligevægten i systemet  $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$  forskubbes enten den ene eller den vej. I tilfælde af drikkevand, er to scenarier for uligevægt mulige. Disse er som følgende:

- Vandet er kalkfældende: Det indeholder for høje koncentrationer af opløste  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  forbindelser i forhold til den opløste mængde af  $\text{CO}_2$ . pH-værdien er for høj. Termodynamisk set, skal vandet fælde en bestemt mængde af kalk for at opnå ligevægt. Pga. kinetiske forhindringer er udfældningsprocessen langsom.
- Vandet er aggressivt: Vandet indeholder for meget opløst  $\text{CO}_2$  i forhold til de opløste  $\text{HCO}_3^-$  ioner. Den nuværende pH værdi er for lavt. Vandet vil ikke udfælde kalk, men opløse det for at opnå ligevægt. Årsagen til tilstedeværelse af aggressiv kuldioxid er en utilstrækkelig fjernelse af  $\text{CO}_2$  (iltning) fra f.eks. grundvand.

Udfældningen sker på grund af forstyrrede energibalancer i en opløsning, hvor opløste ioner kommer i kontakt med hinanden som følge af deres Brownske bevægelser. Når mængder af ioner stiger, vil stødende mellem ioner føre til sammenføring af disse elementer. Når en bestemt koncentration er overskredet, bliver disse enheder til prekursorer (kerner) af partikler.

Bindingsenergien i systemet bestemmer hvorvidt kernerne bliver til partikler eller om de nedbrydes. Bindingsenergien i systemer beskrives vha. Gibbs frie energi ( $\Delta G_t$  - *Gibbs free energy*), som i dette tilfælde har to bidrag: overfladeenergi ( $\Delta G_s$ ) og volumenenergi ( $\Delta G_v$ ). Bindingsenergien i overfladen er mindre end i det indre af partiklen. I begyndelsen af udfældningen, er  $\Delta G_s$  større end  $\Delta G_v$  fordi partiklerne er små. Når partiklen har opnået en bestemt størrelse stabiliseres  $R^*$ . Figur 4 viser en grafisk afbildning af principperne. Indtil den kritiske størrelse ( $R^*$ ) er opnået, er processen reversibel. [3, 22]



Figur 4: Faser for dannelse af partikler. Fra [39].

Den første fase i dannelsen af partikler kaldes for kimdannelse. Den anden del kaldes for krystalvækst. Kimdannelsen kan enten være homogen eller heterogen. Den homogene kimdannelse finder sted når partiklerne dannes "af sig selv" over hele volumenet i opløsningen. Den heterogene proces medfører tilstedeværelse af "fremmede" partikler der fungerer som stabile kerner for yderligere udfældning. Tilstedeværelse af eksterne partikler eller overflader medfører en lokal forøgelse af overmætningsgrader og et fald i  $G^*$ , som er en slags aktiveringsenergi for udfældningen (se Figur 4). Resultatet er, at den heterogene mekanisme "overhaler" altid den homogene, som til tider slet ikke finder sted. Alle stoffer har en karakteristisk induktions tid, som betegner den metastabile zone mellem opnåelse af overmætning og dannelse af stabile kim. [17]

Udfældning af kalk i ledningsnettet, rør og hos forbrugere finder sted næsten udelukkende igennem den heterogene mekanisme. Den homogene mekanisme finder kun sted ved høje overmætningsgrader og turbulensniveauer. Kalkbelægninger dannes, som forventet, på alle overflader som det overmættede vand kommer i kontakt med. Overmætningen bliver yderligere forøget når vandet opvarmes og kalkudfældningen bliver en næsten synlig proces, som i f.eks. vaskemaskiner. [8, 17]

## 1.6 BLØDGØRING AF VAND

Mængder af belægninger afhænger af vands hårdhed. Jo højere koncentrationer af  $\text{Ca}^{2+}$ , jo højere overmætningsgrad bliver opnået og mere kalk deponeret på overflader. Problemet har været undersøgt utallige gange, og mange forskellige løsningsforslag blev foreslået og afprøvet i tidens løb. De første forsøg på at forhindre kalkudfældninger dateres tilbage til 1821. De fleste metoder mod kalkbelægninger er rettet mod fjernelsen af kilden til problemet: calciumkarbonat ioner. Processer, der regulerer vandets sammensætning for at forhindre udfældning af kalk, samles under navnet blødgøring af vand [6]. Eksempler er som følgende:

- Kalkfældning
- Ionbytning
- Nano filtrering
- Omvendt osmose

Alle disse metoder har fordele og ulemper. Kalkfældning medfører anvendelse af kemikalier, som baser, der forøger vandets pH og medfører en øjeblikkelig udfældning af kalk. Ionbytning går ud på at omdanne tungtopløselige calciumkarbonat forbindelser med letopløselige  $\text{Na}^+$  salte. Ulempen ved teknikken er høje koncentrationer af natrium i stedet for calcium i vandet. Omvendt osmose er meget effektiv, men også energikrævende. I alle tilfælde medfører blødgøring fjernelse af vigtige mineraler fra drikkevandet. Dette menes at have en sundhedsskadelig konsekvens for mennesker. Ingen af de nævnte metoder er både økonomisk og miljøansvarlig. Ifølge rapporten "Central Blødgøring af Drikkevand" udarbejdet af COWI: "Der er påvist nogle potentielle sundhedseffekter af at anvende blødt vand, men der er stor usikkerhed om det konkrete omfang. En reduktion af magnesium- indholdet synes at kunne medføre flere hjerte-kar relaterede sygdomme, mens en reduktion af calciumindholdet synes at kunne medføre flere cariestilfælde".

### 1.7 FYSISK PÅVIRKNING

Udover de traditionelle teknikker til neutralisering af kalk findes der en række alternative metoder, som kaldes for fysiske påvirkningsmetoder. Eksempler på disse er magnetisk, ultralyd eller elektrostatisk behandling. De fysiske påvirkningsmetoder hævder at påvirke vandets egenskaber uden at ændre dets sammensætning. Bevismaterialet, der fremvises af sælgere og opfindere, er typisk i form af vidnesbyrd fra forbrugere eller billeder. Disse former for dokumentation betragtes ikke som videnskabelig. De store spørgsmål er: virker disse anordninger, og i så fald hvordan? Indtil videre lykkedes det ikke, med enkelte undtagelser, at forklare mekanismer bag disse anordninger på videnskabelig vis. Undtagelser vedrører anvendelse af f.eks. magnetisme som er en af de bedst dokumenterede fysiske påvirkningsmetoder. Problemet i dette tilfælde er mangel på overensstemmelse mellem resultater fra forskellige undersøgelser. [9, 10]

### 1.8 AMTECH AQUA MILJØ

AMTech Aqua Miljø er et firma med kontoret i Herlev, der, siden sin grundlæggelse i 1994, har beskæftiget sig med fremstilling og salg af anordninger til fysisk påvirkning af vand ved hjælp af ultralyd. Ifølge AMTech fungerer anordningen igennem lydbølger, der medvirker til udfældning af kalkpartikler igennem en homogen kimdannelse frem for den almindelige heterogene dannelse af belægninger på overflader. Effekten tilskrives dannelsen af "mikroskopiske krystaller, hvor kalken efterfølgende aflejres i stedet for dannelse af belægninger på overflader". Påvirkningen fra lydbølgerne forårsager også, ifølge AMTech, at også under opvarmning dannes der mindre kalk i den kalkholdige vand. Dette skyldes at kalken, der allerede findes som partikler, danner en stabil kolloid dispersion, hvor aflejringen vil finde sted på krystaller og ikke på overflader. På AMTechs hjemmeside bliver det skrevet, at deres apparater "knuser og ændrer kalkkrystaller". [26]

Produkter fra AMTech blev undersøgt i flere omgange af bl.a. Teknologisk Institut og Københavns Universitet. Tabel 1 viser en opsummering af resultater for disse undersøgelser. Som vist i tabellen, findes der forskellige forklaringer bag lydets effekt dannelse af kalkbelægninger. Uoverensstemmelserne mellem resultater fra forskellige undersøgelser, som hver især repræsenterer enkelte eksperimenter, kan med stor sandsynlighed tilskrives anvendelsen af vidt forskellige fremgangsmåder og analyseteknikker. Ingen af de viste resultater blev publiceret.

### 1.9 GRUNDLAG BAG ULTRALYD

Ultralyd er en longitudinal, mekanisk lydbølge, som spredes igennem vibrationer af molekyler i et medium. Frekvensområdet ( $f$ ) for ultralyd er  $\langle 20 \text{ kHz}; 10 \text{ MHz} \rangle$ , hvorimod bølger med  $f \langle 20 \text{ Hz}; 20 \text{ kHz} \rangle$  repræsenterer "det hørbare område". Frekvenser lavere end 20 Hz betegnes som infralyd. Ultralyd har været anvendt til kemisk syntese siden 1950'erne, men teknikkens gennembrud dateres først til 1980'erne. I dag benyttes ultralyd til rensning og bearbejdelse af materialer af overflader, samt til vandbehandling og nedbrydning af biologisk materiale.

Tabel 1: Undersøgelser der blev udført på AMTechs kalkknuser. Fra [26].

Dato	Udført	Konklusioner	Metode
15.07.04	Teknisk Institut	Mindre agglomerater	SEM
30.07.07	Københavns Universitet	Krystaller bliver større	Image Analysis
12.01.11	Teknisk Institut	Krystaller bliver mindre	Laser diffraktion
01.05.12	DTU	Usikkert	Image Analysis
29.08.12	Teknisk Institut	Effekten kan ikke påvises	Ledningsevne
		Effekten kan ikke påvises	Ca <sup>2+</sup> koncentrationer
		Effekten kan ikke påvises	Mikroskopi

Ultralyd har også fundet mange anvendelser inden for de videnskabelige fag. Afhængig af frekvenser findes der forskellige anvendelser:

- *Power ultrasound* (høj energi): 20 kHz >f> 18 kHz
- Sonokemi range (krystallisering): 20 kHz >f> 2 MHz
- Medicins diagnostik (målinger, medicin): 2 MHz >f> 10 MHz

Ultralyd vekselvirker ikke direkte med molekyler<sup>2</sup>, men kan påvirke systemer igennem fysiske fænomener som kavitation. Akustisk kavitation er et spændende fænomen, der finder sted ved meget høje hastigheder ( $\approx 300$  m/s), som medfører at fluiden ikke kan følge med i bølgenes bevægelse og bliver "revet" i stykker som følge. Disse revner er områder med et højt undertryk, som kaldes for mikrobobler. Disse mikrobobler er meget ustabile og kollapser med frigivelse af store mængder af energi. Kavitation skaber store gradienter af tryk og temperatur i opløsningen, som bliver lokalt superovermættet. Dette bliver udnyttet i stor stil i kemi (*sonochemistry*) til at fremtvinge homogen kimdannelse og udfældning [23]. Tilstedeværelse af akustisk kavitation er betinget af bølgenes energi. Kavitation bobler vokser indtil en ligevægtstilstand, som er bestemt af frekvenser, bliver opnået. Under normale omstændigheder, vil højere frekvenser medføre dannelse af mindre bobler, som kollapser uden at frigive store mængder af energi. Det er nemmere at skabe kavitation med lave frekvenser end med høje frekvenser. Der skal ca. 10 gange så meget el for dannelse af kavitation bobler i en opløsning med anvendelse af 400 kHz ultralyd, sammenlignet med 10 kHz bølger. Grænseværdien for kavitation som følge af ultralyd ligger på omkring 5 MHz. [25, 32]

Ultralyd fremstilles ved hjælp af en *sonic* transducer, hvor elektrisk eller mekanisk energi omdannes til lydbølger. Overførsel af den akustiske energi sker ved hjælp af en transmitter. Tilstedeværelse af luft-gab mellem en transduceren og transmitteren forårsager en dramatisk nedsætning af ultralydens effektivitet. Et lignende energitab opleves hvis væsken ikke er i kontakt med transmitteren. Dette kan tilskrives det faktum at ultralyd, ligesom alle andre former for mekaniske bølger, kan ikke spredes over lange afstande.

<sup>2</sup> Bølgelængder er for høje, og frekvenser for lave

## 1.10 ULTRALYD: THE STATE OF ART

Ultralyd er en af de mange teknikker der blev anvendt i krigen mod kalkudfældning og kalkbelægninger i tidens løb. Problemets globale omfang og mangel på en konkurrencedygtig løsning sikrer en konstant interesse fra både videnskabens og fra industriens side. Nedenstående artikler beskriver de mest relevante konklusioner for både ultralyd og magnetisk behandling.

*Kobe et al. (2001)*

Titel: *"The influence of the magnetic field on the crystallisation form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device"*. Formål: Effekt af magnetisk felt på udfældning af  $\text{CaCO}_3$ . Udstyr: Flow system and magnetisk udstyr. Reaktionsblanding:  $\text{CaCO}_3$  opløses i  $\text{CO}_2$  overmættet vand og senere udfældes. Betingelser:  $T=25^\circ\text{C}$ . Konklusioner: Påvirkning fra et magnetisk felt resulterer i dannelse af forøgende mængder af aragonit. De ubehandlede prøver består næsten udelukkende af calcit.

*Dalas (2001)*

Titel: *"The effect of ultrasonic field on calcium carbonate scale formation"*. Formål: Indflydelse af ultralyd på dannelse af  $\text{CaCO}_3$ . Udstyr: Apparat placeret under låget af et Pyrox reaktionsbeholder ( $f=17\text{ kHz}$ ,  $I=0.50\text{ W/cm}^2$ ). Reaktionsblanding:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  og  $\text{NaHCO}_3$ . Betingelser:  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=8.50$ . Konklusioner: Udfældning af  $\text{CaCO}_3$  er nedsat med 63-73% i tilstedeværelse af et ultralyd felt. Ultralyd påvirker hverken mekanismer for udfældning, partiklernes morfologi, deres størrelse eller andre egenskaber.

*Fathi et al. (2006)*

Titel: *"Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate"*. Formål: Indflydelse af magnetisk behandling på udfældning af kalk. Udstyr: Reaktionsblanding: opløst  $\text{CaCO}_3$ . Betingelser: Diverse pH og flow værdier,  $T=25^\circ\text{C}$ . Konklusioner: Magnetisk behandling fremmer udfældning af kalk, dog med indflydelse fra faktorer som pH, flow, behandlingstid. Magnetisk behandling fremmer de homogene udfældnings mekanismer frem for de heterogene. Magnetisk behandling virker igennem påvirkning af ioniske species opløst i reaktionsopløsningen. Ændringer i mekanismer kan observeres igennem hurtige fald i pH værdier. Behandlingen reducerer induktionstid for udfældning af  $\text{CaCO}_3$ .

*Entezari and Tahmasbi (2009)*

Titel: *"Water softening by combination of ultrasound and ion exchange"* Formål: Indflydelse af ultralyd behandling og ionbytning på blødgøring af vand. Udstyr: Ultralydshorn ( $f=20\text{ kHz}$ , XL-2020, Misonix). Reaktionsblanding:  $\text{CaCl}_2$  og  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Betingelser:  $T = 25^\circ\text{C}$ . Konklusioner: Ifølge forfattere bliver Ca og Mg ioner fjernet mere effektivt ved hjælp af ionbytning når ultralyd anvendes som forbehandling.

*Price et al. (2010)*

Titel: "*Composition of Calcium Carbonate Polymorphs Precipitated Using Ultrasound*". Formål: Indflydelse af ultralyd på morfologien og krystalstrukturen af  $\text{CaCO}_3$ . Udstyr: Sonic Systems L500 Ti-horn ( $f=20$  kHz,  $I=0-18.50$  W/cm<sup>2</sup>). Reaktionsblanding: 0.020 M  $\text{CaCl}_2$  and 0.040 M  $\text{NaHCO}_3$ . Betingelser:  $T=19-78$  °C. Konklusioner: Stigende intensitet af ultralyd medfører faldende partikel størrelse. Dette kan forklares med at ved anvendelsen af ultralyd, dannes der flere kim og derfor er der flere mindre partikler til stede. Derudover kunne effekten tilskrives det faktum af ultralyd knuste de store partikler i mindre dele. Ved korte påvirkninger og lave ultralyd intensiteter, blev der dannet vaterit, mens en lang og intensiv ultralyd påvirkning og stigende temperaturer resulterede i høje koncentrationer af calcit i prøverne.

*Kojima et al. (2010)*

Titel: "*Effect of amplitude and frequency of ultrasonic irradiation on morphological characteristics control of calcium carbonate*". Formål: Indflydelse af intensitet og frekvensen af ultralyd på produkter  $\text{CaCO}_3$  udfældning. Udstyr: Sonifier horn 4020-800 ( $f=40$  kHz,  $P=800$  W) and Digital Sonifier horn ( $f=20$  kHz,  $P=400$  W). Reaktionsblanding: 0.20 M  $\text{CaCl}_2$  og 0.20 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Betingelser:  $T=25$ °C. Konklusioner: Stigende intensitet medfører favorisering af vaterit. Ultralyd medfører en faldende partikel diameter.

## Del II

### FYSISKE OG KEMISKE EGENSKABER (TAULOV OG BØRKOP)



---

## FYSISKE OG KEMISKE EGENSKABER

---

Dette kapitel præsenterer resultater af undersøgelser der blev foretaget på vandprøver fra vandværker i Taulov (Anlæg 7449, ubehandlet) og Solrød (Anlæg 105008, AMTech behandlet). Formålet med undersøgelserne var at karakterisere prøverne mht. deres fysiske og kemiske egenskaber, samt at fastlægge AMTech udstyrs indflydelse på disse størrelser.

### 2.1 MATERIALER OG METODER

Prøverne blev udtaget d.21.08.12 på både vandværkerne og hos en række forbrugere tilknyttet disse vandværker. Udtagelsesstederne blev udpeget af AMTech. Drikkevand i Taulov blev på daværende tidspunkt ikke behandlet med ultralyd og skulle derfor være en reference i forhold til det behandlede vand fra Børkop. Analyser af prøver fra forbrugere skulle fastlægge hvorvidt behandlingens effekter holder igennem ledningsnettet. De udvalgte forbrugere ligger i forskellig afstand fra vandværkerne. I begge tilfælde blev der udtaget prøver hos "den sidste forbruger", dvs. den forbruger, der ligger længst fra vandværket. Taulov og Børkop blev udvalgt på grund af høje hårdhedsværdier. Vandet skal som udgangspunkt være kalkfældende for at behandlingen kan skabe en forskel. Flere detaljer omkring kvaliteten af vand fra Taulov og Børkop vandværker kan findes på [www.geus.dk](http://www.geus.dk).

Undersøgelserne fokuserede på en række fysiske og kemiske faktorer, som bliver undersøgt på både udtagelsesstedet og på laboratoriet. På vandværker blev prøver udtaget indendørs. Hos forbrugerne blev prøver udtaget udendørs. Tabel 2 viser typer af prøver, der blev udtaget. Udover udtagelsen af prøver, blev der også udført målinger af størrelser som pH, ledningsevne, redoxpotentiale og temperatur både før og efter filtreringen. Filtreringen blev udført ved hjælp af et 0.45µm cellulose filter. Filtreringen blev udført vha. en SILT filtreringsenhed, som blev fastgjort til en drikkevandshane. Filtreringen blev udført i løbet af ≈15 min. Efter prøveudtagelsen blev prøverne opbevaret i et køleskab ved 4°C. Alt i alt blev der opsamlet 20 forskellige drikkevandsprøver (60 L), 2 råvandsprøver (6 L) og 10 prøver med faste partikler.

Prøverne blev bragt til universitetet den samme dag og analyseret så hurtig som muligt. Det var ikke muligt at udføre alle de planlagte analyser. Dette skyldtes tekniske forhindringer, som f.eks. mangel på faste partikler til undersøgelser af partikelstørrelse i vandprøverne. Prøverne skulle analyseres vha. følgende metoder: Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Induced Coupled Plasma (ICP), Dynamic Light Scattering (DLS), X-ray Diffraction (XRD), Electrophoretic Zeta Potential (Zeta) og titrering (bestemmelse af alkalinitet). DLS målinger eller zetapotential målinger blev ikke udført.



Med udgangspunktet i oplysninger fra AMTech blev der opstillet teorier, der forklarer virkning af deres anordninger. De nævnte kemiske analyser blev udvalgt med det formål enten at bekræfte eller afkræfte disse teorier:

1. Behandlingen påvirker kalkens mineralstruktur:  $\text{CaCO}_3$  udfældes som den mere opløselige vaterit i stedet for calcit. Vaterit udfældes som sfæriske partikler der ikke sætter sig fast på overflader.
2. Behandlingen påvirker størrelsen af de dannede partikler: Der dannes mindre partikler som følge af behandlingen. Behandlingen spalter store kalk partikler til mindre stykker som bliver løsrevet fra belægnings.
3. Behandlingen påvirker mekanismer for udfældning: Påvirkning med ultralyd forårsager en homogen kimdannelse, hvor krystaller, som udfælder i opløsningen, fortsætter med strømmingen i stedet for at sætte sig fast på overflader.

Tabel 2: Typer af prøver udtaget d. 28.08.12.

Type	Sted	Type	BEHL	Form	Mængde
1	Vandværk	Råvand	-	Væske	3 L
2	Vandværk	Drikkevand	-	Væske	3 L
3	Vandværk	Drikkevand	Filtreret	Væske	3 L
4	Vandværk	Filtermateriale	-	Faste partikler	1 stk.
2	Forbruger n	Drikkevand	-	Væske	3 L
3	Forbruger n	Drikkevand	Filtreret	Væske	3 L
4	Forbruger n	Filtermateriale	-	Faste partikler	1 stk.

Målinger af pH, Redox Potential (R), Ledningsevne (L) og temperatur (T) blev foretaget ved hjælp af de samme instrumenter som ude i feltet. Indhold af opløst og partikulært Ca bestemmes ved hjælp af AAS (Perkin Elmer 2380) og ICP (Perkin Elmer Optima 3000DV). Der udføres en tredobbelt gentagelse for alle typer af prøver (3 gentagelser \* 3 flasker \* 22 prøver = 198 målinger). Partikulært Ca bestemmes ved sammenligning af kalciumindhold i oplukkede (10 mL 10M  $\text{HNO}_3$  og 10 mL af prøve) og filtrerede prøver. Alkalinitet, og hermed  $\text{HCO}_3^-$  indhold, determineres med en titrerings metode (bestemmelse af det iso-elektriske punkt ved hjælp af titrering med 0.1 M HCl). Zeta bestemmes ved hjælp af en elektroforetisk metode. DLS udføres vha. et Photocor system (20-mW He-Ne laser, Spectra-Physics). XRD analyser udføres på en Phillips PW-3064 Spinner. Alle målinger foretages i overensstemmelse med regler for statistisk forsøgsplanlægning (i en tilfældig rækkefølge, med gentagelser og uafhængig af hinanden). Resultater analyseres ved hjælp af *Multi Anova Analysis* og *General Linear Models* i StatGraphics. Der anvendes følgende faktorer i undersøgelsen: 1) Vandværk (1=Børkop, 2=Taulov); 2) Filtrering (F) (1=Nej, 2=Ja); 3) Afstand fra vandværket (A) (0-6.2 km) (A). Der anvendes en Fuld Faktor Forsøg (FFF)<sup>1</sup> med  $n=1^2$  og  $m=3^3$ .

<sup>1</sup> Alle kombinationer af faktorer undersøges

<sup>2</sup> Sande gentagelser

<sup>3</sup> Falske gentagelser

## 2.2 RESULTATER

Zeta og DLS analyser blev ikke udført på grund af tekniske forhindringer (mangel på partikler). De vigtigste resultater bliver vist i form af figurer og tabeller. Alle variabler beskrives i separate sektioner. Resultater bliver sammenlignet og diskuteret yderligere i Sektion 2.3.

*Målinger af pH og ledningsevne*

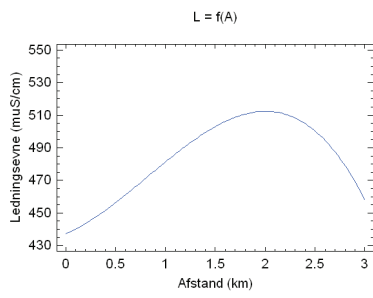
Siden udfældning af kalk i ledningsnettene medfører ændringer i  $H^+$  og  $HCO_3^-$  koncentrationer, er både pH og ledningsevne en direkte indikator for reaktionerne. Både værdier for pH og ledningsevne falder når kalken udfældes fra en overmættet opløsning. Målinger af pH, redox, ledningsevne og temperatur var ens, uanset om målinger blev foretaget på universitetet eller ved prøveudtagelsen. Forskelle kan tilskrives temperaturændringer. Figur 5 viser begge variabler som funktion af faktorer afstand (A) og filtrering (F). Værdier for statistiske beregninger vises i Tabel 3.

Tabel 3: Opsummering af resultater for variabel L og pH.

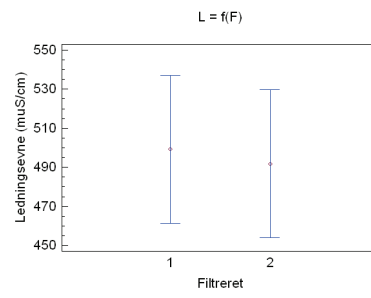
Vandværk	Variabel	Faktor	p-value	Signifikant
Taulov	L	A	0.8906	-
		F	0.0678	Ja
	pH	A	0.0829	Ja
		F	0.9212	-
Børkop	L	A	0.3325	-
		F	0.8448	-
	pH	A	0.2085	-
		F	0.9990	-

Ifølge tabellen er der ingen signifikante faktorer for variablerne pH og L, hvilket betyder at hverken pH eller ledningsevne ændrer sig når vandet bliver transporteret i ledningsnettet eller bliver filtreret. To værdier i tabel Tabel 3 ligger dog tæt på den statistiske grænse af 95%, og kan derfor tages i betragtning. Begge værdier tilhører prøver fra Taulov.

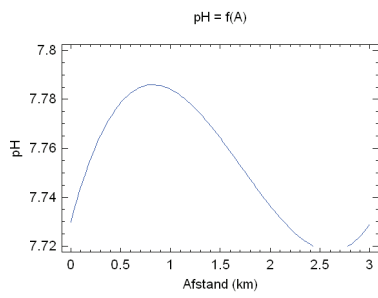
Når man ser bort fra målinger foretaget på vandværker, sker der et fald i L som følge af filtreringen og et fald i pH som følge af afstanden fra vandværket. Dette bliver vist på Figur 5. Begge resultater var forventede under nuværende omstændigheder. Filtreringen medfører fjernelse af ioner i form af partikler, derfor falder ledningsevnen. Udfældningen af kalk på overflader i ledningsnettet ville medføre dannelse af  $CO_2$  og fald i pH. Man skal dog være opmærksom på at de resterende resultater fra Taulov ikke kan bekræfte disse konklusioner. Alle andre sammenhænge mellem faktorer og variable ligger langt fra den statistiske virkelighed, især for prøver udtaget i Børkop. Dette betyder at kvaliteten af vandet varierer mere mellem de enkelte prøver end de forskellige udtagelsessteder.



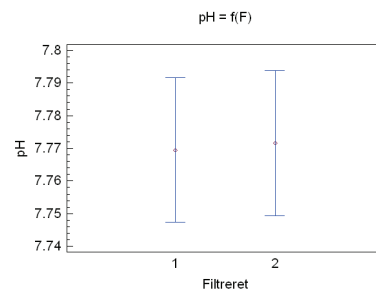
(a) Taulov:  $L=f(\text{Afstand})$



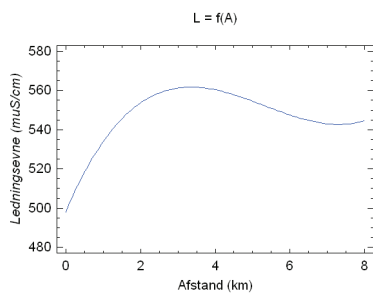
(b) Taulov:  $L=f(\text{Filter})$



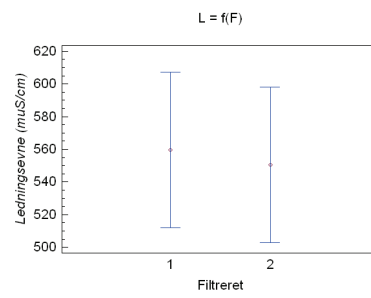
(c) Taulov:  $\text{pH}=f(\text{Afstand})$



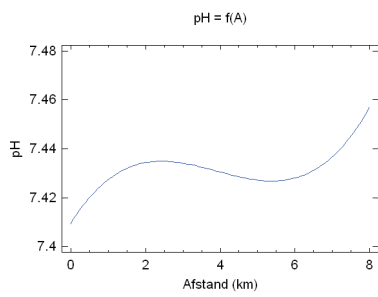
(d) Taulov:  $\text{pH}=f(\text{Filter})$



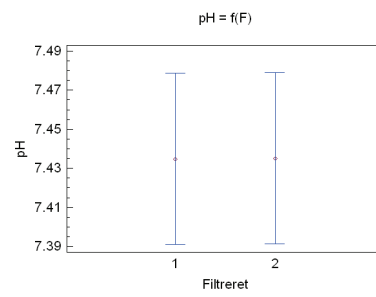
(e) Børkop:  $L=f(\text{Afstand})$



(f) Børkop:  $L=f(\text{Filter})$



(g) Børkop:  $\text{pH}=f(\text{Afstand})$



(h) Børkop:  $\text{pH}=f(\text{Filter})$

Figur 5: Ændringer i pH og L som funktion af A og F.

Dette er overraskende fordi en form for reaktion som følge af AMTech behandlingen var forventet, f.eks. en stigning i værdier af L og pH på grund af opløsning af kalk fra overflader i ledningsnettet. Et andet forventet fænomen ville være en sammenhæng mellem L og A. Hvis der antages, at ultralyd påvirker drikkevandet, ville der være forskelle mellem værdier af L på vandværket og hos forbrugere. Dette kunne tilskrives den nødvendige reaktionstid fra vandet bliver udsat for lydbølger til en homogen kimdannelse og udfældningen af partikler i en opløsning finder sted. Ingen af disse effekter giver sig til kende igennem de viste resultater. Analyser af redox værdier bidrager intet nyt til konklusionerne.

### Alkalinitet

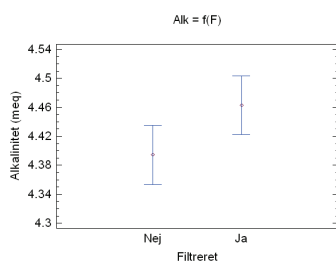
Mens værdier for pH og L kan være upræcise og fejlbehæftede, er værdier for alkalinitet mere præcise, hvis de udtagne prøver bliver håndteret korrekt. Alkalinitet vil afsløre detaljer om tilstanden af ligevægt på både vandværker og hos forbrugere. Alkalinitet værdier, som normalt udtrykkes i milliækvivalenter  $\text{OH}^-$  per liter (meq/l) eller i milimol per liter (mmol/l), kan omregnes direkte til koncentrationer af mg/l  $\text{CaCO}_3$  eller mg/l  $\text{HCO}_3^-$  (se Ligning 2.1). Der henvises til Kapitel 1 for yderligere informationer.

$$R = \frac{V_{\text{titr}} \cdot C_{\text{titr}} \cdot 1000}{V_{\text{sample}}}, \quad \text{meq/l} \cdot 50 = \text{mg/l CaCO}_3, \quad \text{meq/l} \cdot 61 = \text{mg/l HCO}_3^- \quad (2.1)$$

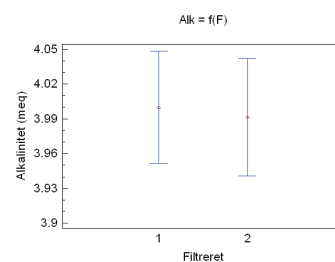
Statistiske undersøgelser har vist, at alkalinitet værdier er stort set uafhængige af afstanden fra vandværket, men stiger med filtreringen (Tabel 4) for Taulov prøver. Fænomenet, som er vist på Figur 6, kan ikke forklares umiddelbart.

Tabel 4: Opsummering af resultater for variabel Koncentration.

Vandværk	Faktor	p-value	Model R-value (%)
Taulov	F	0.0040	57.15
	A	0.0115	57.15
Børkop	F	0.6364	75.82
	A	0.0891	75.82



(a) Taulov: Alk = f(F)



(b) Børkop: Alk = f(F)

Figur 6: Alkalinitet værdier.

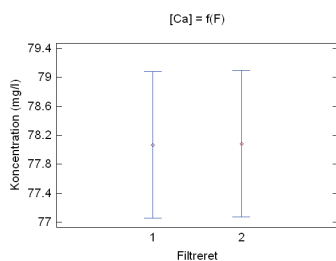
### Koncentrationer af Ca

Til bestemmelse af forskelle i koncentrationer som funktion af afstanden fra vandværket blev der anvendt to forskellige bølgelængder (ICP: 315 og 317 nm). Ændringer i koncentrationer af kalcium som funktion af filtreringen og afstanden fra vandværket skulle afdække to vigtige fænomener omkring lydets indflydelse på udfældning af kalk. Disse var som følgende:

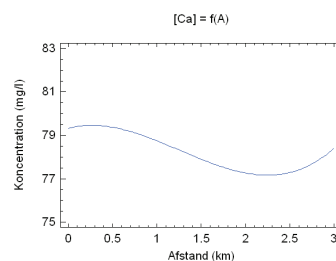
1. F: Hvorvidt der i det AMTech behandlede vand dannes partikler som følge af en homogen kimdannelse og udfældning.
2. A: Hvorvidt effekten af ultralyd holder igennem ledningssystemet og koncentrationer af kalcium forbliver konstante.

Tabel 5: Opsummering af resultater for variabel Koncentration.

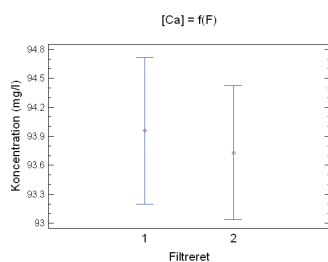
Vandværk	Faktor	p-value	Model R-value (%)
Taulov	F	0.55	23.74
	A	0.23	23.74
Børkop	F	0.14	48.78
	A	0.62	48.78



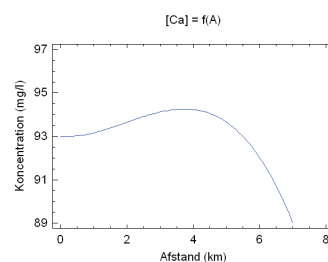
(a) Taulov: Ca = f(F)



(b) Taulov: Ca = f(A), (0-2.9 km)



(c) Børkop: Ca = f(F)



(d) Børkop: Ca = f(A), (0-6.2 km)

Figur 7: Koncentrationer af kalcium som funktion af F og A. ICP blev udført ved  $\lambda=317$  nm.

Resultaterne, som bliver vist på Tabel 5, viser at filtreringen ingen indflydelse har på koncentrationer af kalcium. Ingen af de opnåede modeller har p-value < 0.05. Heller ikke faktor A ser ud til at have en indflydelse. Disse resultater tyder på at koncentrationer af kalcium er konstante i både Taulov og Børkop.

Situationen bliver vist grafisk på Figur 7. Disse resultater beviser at kalcium forbliver på opløst form som  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  uanset om vandet er behandlet eller ikke-behandlet. I lyset af disse resultater er teorien om at lyden medvirker en homogen kimdannelse og udfældning i opløsningen usandsynlig. Dette er korrekt med undtagelsen af situationen, hvor de dannede partikler vil penetrere filtret.

### *Kalkfældende vand*

I lyset af de opnåede resultater bliver det undersøgt hvorvidt vandet i Taulov og Børkop er kalkfældende. Til undersøgelserne anvendes der program  $\text{H}_2\text{O}$ , som blev udleveret af Jørgen Blandfort fra DGE Miljø og Ingeniørfirma. Programmet beregner mængder af kalk der bliver udfældet eller opløst afhængig af betingelser. Til beregninger anvendes der følgende værdier:

Taulov:

- $[\text{HCO}_3^-] = 265.96 \text{ mg/l}$
- $[\text{Ca}^{2+}] = 77.23 \text{ mg/l}$
- $T = 10^\circ\text{C}$
- $[\text{Mg}^{2+}] = 8.70 \text{ mg/l}$
- $\text{pH} = 7.73$
- Hårdhed = 12.1

Børkop:

- $[\text{HCO}_3^-] = 247.05 \text{ mg/l}$
- $[\text{Ca}^{2+}] = 93.70 \text{ mg/l}$
- $T = 10^\circ\text{C}$
- $[\text{Mg}^{2+}] = 7.70 \text{ mg/l}$
- $\text{pH} = 7.47$
- Hårdhed = 14.40

Drikkevandet kan enten være i ligevægt, være aggressiv eller kalkfældende. Beregninger viser, at vandet i Børkop er i ligevægt, mens vandet i Taulov er let kalkfældende. Ifølge beregningerne er  $\text{CO}_{2\text{eq}} = 12.50 \text{ mg/l}$ ,  $\text{HCO}_3^-_{\text{eq}} = 254.40 \text{ mg/l}$  og  $\text{pH}_{\text{eq}} = 7.53$ . Vandet skal, teoretisk set, fælde  $\approx 9.52 \text{ mg/l CaCO}_3$  for at opnår ligevægt. I praksis udfældes  $\text{CaCO}_3$  kun tæt på overflader, hvor den kritiske koncentration er lavere og kun en del af de  $\approx 9.52 \text{ mg/l}$  dannes i opløsningen. Mængder der udfældes ser ud til at være forholdsvis små, men det har en stor betydning for f.eks. ledningsnettet når udfældningen finder steder over en række år.

Værdierne blev bestemt ved hjælp af direkte målinger, ICP (koncentrationer),  $[\text{HCO}_3^-]$  (alkalinitet) og beregninger (hårdhed). Med udgangspunkt i data fra GEUS [13], blev det determineret at kvaliteten af vandet fra Børkop svinger, afhængig af borer i brug. I enkelte tilfælde viste vandet sig at være aggressiv. Dette fænomen af en forholdsvis høj hårdhed uden dannelse af kalkbelægninger skyldes tilstedeværelsen af aggressiv kulsyre, som er overskud af opløst  $\text{CO}_2$  i forhold til  $\text{HCO}_3^-$ .

Problemet er således at Børkop prøverne ikke er overmættede med hensyn til den opløselige calciumkarbonat. I denne situation vil Børkop ikke kunne anvendes videre i undersøgelsen. Mangel på udfældning af kalk som følge af tilstedeværelse af aggressiv kulsyre kunne misfortolkes som en eftervirkning af lydbølge behandlingen.

## XRD

XRD er en ikke destruktiv analysemetode der anvendes til analyser af prøvernes kemiske sammensætning og krystallografiske struktur. Som beskrevet tidligere i kapitlet findes kalk på en ud af tre krystallografiske polymorfer: calcit, aragonit og vaterit. XRD analyser skal determinere hvordan lyd behandlingen påvirker krystalstrukturen af kalkpartikler. Dannelse af vaterit i stedet for calcit angives som en af de mulige årsager til at produktet virker. Teorien bag teknikken beskrives kort for at øge forståelsen af resultaterne.

XRD er baseret på Braggs lov, som angiver betingelser for tilstedeværelse af konstruktiv interferens (eller kohærent spredning) fra en krystalstruktur. Spredning af bølger, i dette tilfælde røntgenstråling, skyldes deres interaktioner med atomer i en krystallinske struktur. Spredning fra tilfældigt beliggende atomer bliver ophævet af bølger i forskellige faser (destruktiv interferens), mens spredning af lys svarende til afstande mellem planer af atomer i faste stoffer ( $d_{hkl}$  eller *d-spacing*) bliver forstærket (konstruktiv interferens). Ligning 2.2 viser flere detaljer.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.2)$$

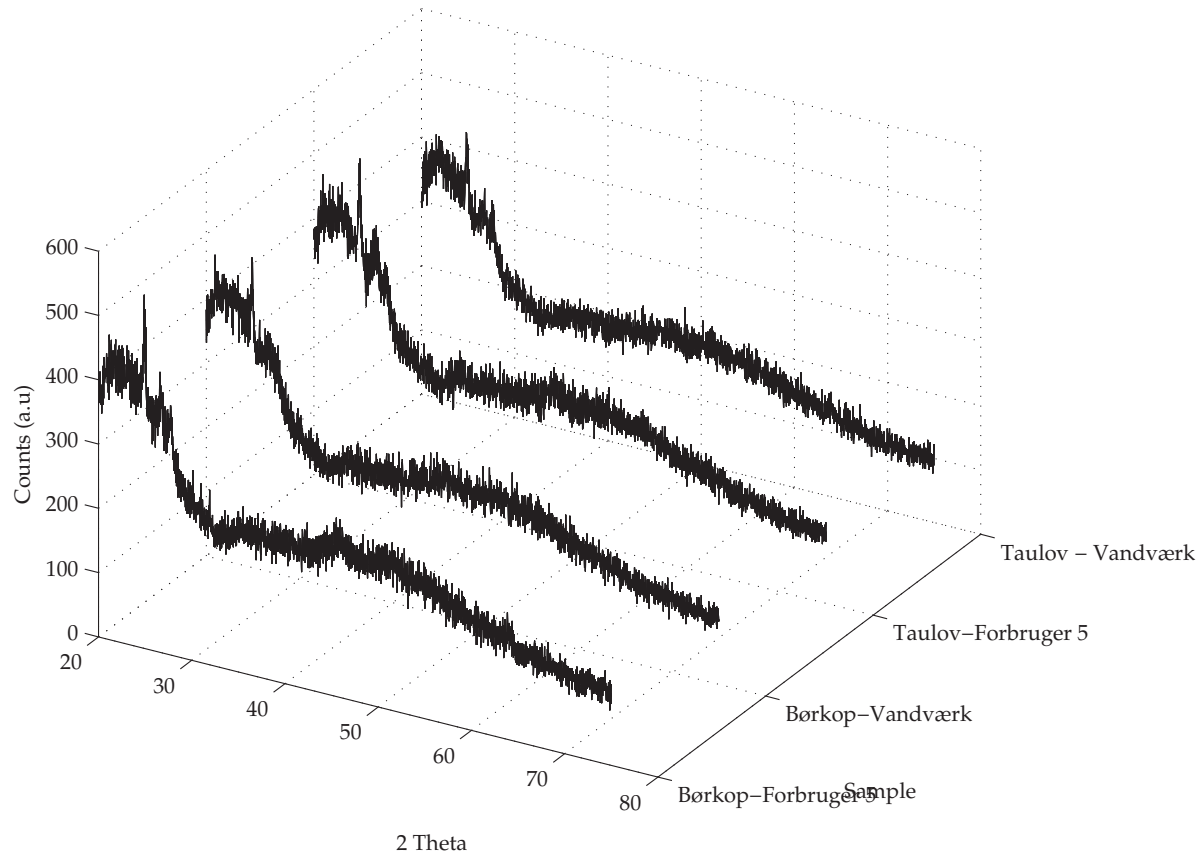
Hvor:

- n Helt tal, typisk 1
- $\lambda$  Bølgelængde af X-ray (Å)
- d Afstand mellem planer af atomer (Å)
- $\theta$  Vinklen mellem strålen og planen (°)

I praksis udføres XRD ved at optage spredningsmønstrene og intensiteten af spredningen inden for et område af bestemte  $\theta$ -værdier. De resulterende peaks bruges til determination af  $\theta$ -værdier og derefter *d-spacing* (det kemiske fingerprint), der svarer til en bestemt krystallinsk struktur. Metoden er effektiv med krystallinske stoffer. Tilstedeværelse af amorfe strukturer medfører at intensiteten af peaks afbilder summen af bølger spredt ved et bestemt  $\theta$  og ikke kohærent spredning. Målinger blev udført med 40 kV og 40 mA med en Co-anode ( $\text{CoK}_\alpha \approx 1.79021 \text{ \AA}$ ) med en hastighed på  $0.02^\circ/\text{s}$ . Prøverne blev deponeret på en silicium skive eller på et lag dækket med plast. Følgende parametre blev anvendt under analysen:

- Anode material: Co
- K- $\alpha_1$  wavelength: 1.78897 Å
- K- $\alpha_2$  wavelength: 1.79285 Å
- Ratio K- $\alpha_2$ /K- $\alpha_1$ : 0.5
- Divergence slit: 10
- Generator voltage: 45 kV
- Angle range: 0-80 °
- Scan step size:  $0.02^\circ 2\theta/\text{s}$
- No. of points: 3500
- Time per step: 6 s/° 2 $\theta$
- Scan type: continuous
- Tube current: 40 mA

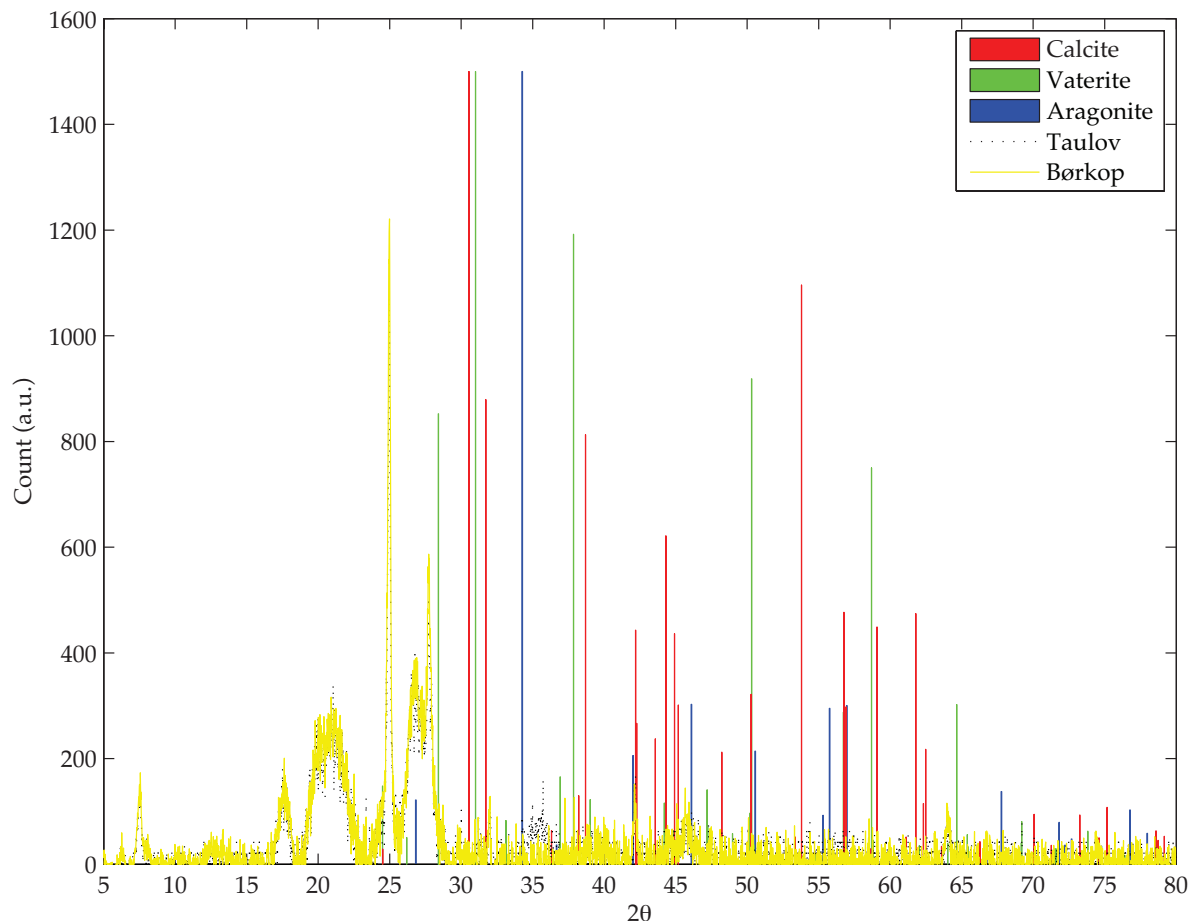
Filtrering af drikkevand i 15 minutter på vandværkerne og hos forbrugerne resulterede i tilbageholdelse af partikler større end 450 nm. Fjernelse af disse til analyser viste sig ikke at være muligt. Derfor blev partiklerne analyseret sammen med filtre. Figur 8 viser resultater for disse analyser.



Figur 8: Diffraktogrammer udført på 0.45  $\mu\text{m}$  filtre, som blev brugt til filtrering af drikkevand på vandværker i Taulov og Børkop samt hos en række forbrugere.

Ifølge resultaterne er det analyserede stof amorft. Bundfaldets brune farve tyder på tilstedeværelsen af jernoxider, hvilke opfylder dette krav. På diffraktogrammet er der ingen krystallinske peaks der svarer til  $\text{CaCO}_3$ . Dette er ikke særlig overraskende. Under normale omstændigheder, er kalken opløst, selv om opløsningen er overmættet. Ved tilstedeværelse af kim i vandet, ville udfældning af den overskydende kalk finde sted. Situationen er dog anderledes for de behandlede prøver fra Børkop. Hvis dannelsen af partikler i opløsningen fandt sted, ville disse blive tilbageholdt på filtret og detekteret i XRD. Alt i alt siger XRD forholdsvis lidt om prøvernes sammensætning, udover at de er identiske. Der er ingen forskelle mellem prøver udtaget på vandværker i Taulov og Børkop eller mellem prøver fra vandværker og forbrugere. Det er også muligt at resultatet skyldes filtrenes ujævne overflade og deres sammensætning. Disse forstyrrelser skal fjernes for at eventuelle forskelle mellem prøver ikke drukner i den amorfe struktur. Dette afhjælpes med opløsning af filtrene i ethanol og ekstraktion af partikler. På grund af små mængder af det tilgængeligt materiale blev prøverne fra det samme vandværk analyseret samme. Figur 9 viser resultater af disse analyser.





Figur 9: Filtre blev opløst i ethanol, opløsningen filtreret igen, pulveret tørret.

Figuren viser, at der findes en række krystallinske stoffer i prøverne. Peaks fra 0-20  $2\theta$  vidner om tilstedeværelsen af jern oxider, som *ferrihydrit*. Det er ikke umiddelbart muligt at identificere nogen  $\text{CaCO}_3$  peaks. Databasen, som følger med XRD, blev udnyttet til at determinere sammensætningen af prøverne. Analyserne (*Minor Match* med Ca, C og O som de eneste elementer) har vist at  $\text{CaCO}_3$  i prøverne findes som:

- Calcit i Taulov
- Aragonit og vaterit i Børkop

Dette indikerer, at ultralyd behandling medfører dannelse aragonit (behandlet drikkevand i Børkop) frem for calcit (ubehandlet drikkevand i Taulov). Der skal også tages i betragtning, at der findes forholdsvis små mængder af calciumkarbonat i bundfaldet, hvilket gør analysen upræcis. Derudover, skulle vandet fra Børkop, slet ikke danne noget bundfald, da det er i ligevægt og ikke kalkfældende. Analyser skal derfor gentages med anvendelsen af mere effektive metoder til at opsamle  $\text{CaCO}_3$  partikler og mere egnede typer af drikkevand. Det er helt afgørende i analysen at behandlingens virkning bliver bedømt på det rigtige grundlag.

## 2.3 DISKUSSION

Undersøgelserne har belyst flere vigtige aspekter ved problemet med kalk. Udvalg af udtagelsespunkter for analyser er af stor betydning for resultater. For at effekten af AMTechs anordninger kan vurderes, skal det analyserede vand være kalkfældende. Prøver fra Børkop opfylder ikke dette krav. Ved målinger af pH og ledningsevne, alkalinitet og redox afdækkes der forskellige tendenser, men uden støtte fra den statistiske sandsynlighed. Nogle af tendenserne er modsigende. Alt i alt kan der, på baggrund af de nuværende undersøgelser, ikke vurderes om simple målinger af pH og ledningsevne kan vise effekten af AMTechs anordninger. XRD giver et amorft billede af prøver fra begge vandværker. Diffraktogrammer viser at prøvernes hovedingredienser er amorfe jernoxider, og ikke calciumkarbonat. Der ses ingen forskelle mellem prøver fra de to vandværker. Dette er overraskende når man tager i betragtning, at vandet i Taulov er kalkfældende, mens vandet i Børkop er i ligevægt. Ved yderligere analyser af resultater<sup>4</sup>, fokus på  $\text{CaCO}_3$ , bliver forskellige typer af calciumkarbonat identificeret. Dette er det første tegn på virkningen af AMTechs anordning. Problemet med dette resultat er, at hvis vandet i Børkop ikke er kalkfældende, så skulle der ikke være nogen calciumkarbonat partikler til stede. Udfældning af  $\text{CaCO}_3$  kan kun påvirkes når behandlingen bruges på overmættet vand.

## 2.4 KONKLUSIONER

Undersøgelserne har vist, at der findes visse forhindringer i at finde beviser for virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af vand. Ingen af de sædvanlige metoder til drikkevand analyser kan bruges i dette tilfælde. Anordningen fungerer, ifølge producenterne, igennem lydbølger og ultralydbølger, som forhindrer dannelse af belægninger igennem forskellige mekanismer. Disse blev beskrevet nærmere i Sektion 2.1.

Ifølge de opnåede resultater kunne man ikke finde nogen beviser for at behandlingen fremmer en homogen kimdannelse frem for den almindelige heterogene proces, der fører til dannelse af belægninger på overflader. Hvis dette var tilfældet ville koncentrationer af calcium være forskellige før og efter filtrering igennem et  $0.45\mu\text{m}$  filter. Det eneste alternativ er at alle  $\text{CaCO}_3$  partikler er mindre end 450 nm. Dette er usandsynligt. Prøver fra begge vandværker blev undersøgt på DLS, og der var ingen partikler til stede. Påstand om at behandlingen medfører mindre kalk partikler kunne heller ikke bekræftes. Alle disse manglende effekter kan også naturligvis tilskrives det faktum at det behandlede vand fra Børkop ikke er kalkfældende, i.e. behandlingen har ikke påvirket vandet på nogen måde. Den eneste antydning af apparatets virkning stammer fra XRD analyserne, hvor mindre mængder af  $\text{CaCO}_3$  polymorfer blev identificeret.

Undersøgelserne har ikke i tilstrækkelig grad belyst situationen omkring anvendelse af AMTechs anordninger og deres indflydelse på dannelse af kalkbelægninger. Der vurderes, at disse problemstillinger kan belyses mere effektivt under kontrollerede forhold i et laboratorium, hvor faktorer som temperatur, koncentrationer, behandlingstider kan indstilles efter behov.

<sup>4</sup> *Minor Match*: softwaren tager kun Ca, C, og O i betragtning

Del III

LABORATORIEUNDERSØGELSER PÅ AAU I ESBJERG

---

## LABORATORIEFORSØG

---

Dette kapitel beskriver laboratorieforsøg, som blev udført i forbindelse med undersøgelser af AMTech anordninger og deres indflydelse på udfældninger af kalk og dannelse af kalkbelægninger. Undersøgelserne blev udført med det formål at afprøve virkningen af anordningen under kontrollerede og favorable forhold og skabe en passende model til fremtidige undersøgelser. Igen fokuseres der på metoder der kan bekræfte eller afkræfte teorier omkring virkemåden af AMTechs anordninger (se Sektion 2.1). Fokuset ligger på prøvernes krystallinske opbygning, partikelstørrelse samt mekanisme for udfældning.

### 3.1 MATERIALER OG METODER

Undersøgelser, der blev udført i perioden 25.09.2012-25.11.12, sammenligner produkter for udfældning af kalk. Til analyserne anvendes de samme apparater som beskrevet i Kapitel 2. En række faktorer (temperatur, koncentration, behandlingstid, omrøringshastighed, fremstillingsmetode) varieres under forsøgene. Disse faktorer blev udvalgt på baggrund af et litteraturstudie. Forskellige typer af forsøg blev udført:

- Udfældning af kalk ved forholdsvis høje koncentrationer.
- Opløsning og udfældning af kalk.
- Filtreringsforsøg af vand fra Vognsbøl parken.
- Kogning af drikkevandsprøver opsamlet i Taulov og Børkop d. 28.08.12

De første to teknikker udnytter to forskellige metoder til fremstilling af udfældning af kalkpartikler. Begge metoder blev indhentet i litteraturen og er typisk anvendt i forbindelse med undersøgelser af kalkbelægninger. De anvendte metoder er følgende:

- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3(\downarrow) + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
- $\text{CaCO}_3(\downarrow) + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Luft} \rightarrow \text{CaCO}_3(\downarrow) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\uparrow)$

I forsøgene anvendes der forholdsvis høje koncentrationer af reagenser (0.040 M  $\text{NaHCO}_3$ , 0.020 M  $\text{CaCl}_2$ , 0.005 M  $\text{CaCO}_3$ ) og lange reaktionstider (30 og 60 minutter). Alle forsøgene bliver udført i et reaktionsglas. Som variabler til vurdering af udfældningen anvendes der følgende størrelser: koncentrationer af kalcium som funktion af tiden, pH, ledningsevne og turbiditet, XRD diffraktogrammer, zetapotentialer værdier, partikelstørrelse og induktionstid ( $t_{\text{ind}}$ )(tid mellem opnåelse af overmætning indtil synlig udfældning af krystaller).

Udover udfældningsforsøg blev der også udført en række filtreringsforsøg. Forsøgene blev udført på samme måde som filtrering af drikkevandet beskrevet i Kapitel 2 fandt sted, men over længere tid. De anvendte tider er 2-4 timer. Sidst, men ikke mindst blev der også undersøgt kalk udfældet fra drikkevand i Børkop og Taulov (udtaget d. 28.08.12). De første sæt af forsøg (F1-F6) fokuserer på ændringer i parametre (pH, ledningsevne, turbiditet og induktionstid), som følge af behandlingen. De senere udfældningsforsøg fokuserer på bestemmelse af opbygningen af kalkprøverne.

Målinger foretages så tit som muligt givet de tilgængelige ressourcer. Prior til forsøgene blev der udført en række præliminære undersøgelser, der skulle fastlægge den mest praktiske fremgangsmåde. Tabel 6 og Tabel 7 viser en opsummering af anvendte betingelser. De fleste forsøg blev udført "i par" (med og uden behandling) den samme dag. Reaktionsopløsninger blev fremstillet med demineraliseret vand og reagenser (renhed >99%) fra Sigma Aldrich. Opløsninger blev filtreret (0.45  $\mu\text{m}$ ) og tempereret (20-30°C) prior til forsøgene. Alle oplysninger blev fremstillet direkte før de enkelte forsøg. Opblandingen fandt sted på en gang (tid  $\approx$  5 s). Forskellige reaktionstider blev anvendt. Som behandling (BEHL) anvendes der en anordning fra AMTech Aqua Miljø og et Ultra Sound Horn (US-horn).

Efter reaktionstiden er gået, filtreres opløsningen og partiklerne vaskes af med alkohol og tørres i ovnen i omkring 2 timer (110°C). Disse partikler er klare til at blive analyseret i XRD. Induktionstiden bliver målt ved hjælp af en videokamera. Ledningsevne og pH bliver målt kontinuerligt ved hjælp af LabView. Prøver til måling af koncentrationer på ICP blev filtreret og blandet med konc.  $\text{HNO}_3$  (for at forhindre udfældning af partikler). Prøver til Zeta og DLS blev enten analyseret straks efter forsøgene eller opbevaret i is indtil da. Der findes et utal faktorer der muligvis har en større indflydelse på udfældning af kalk end ultralyd. De tre vigtigste faktorer er temperaturer, koncentrationer og omrøringshastigheder. Ved for høje omrøringshastigheder sker reaktionerne øjeblikkeligt. Ved langsom omrøring sker udfældningen meget langsomt. Ifølge temperaturen er ultralyd mere effektiv ved lavere temperaturer end ved høje. Dette vil også tydeliggøre effekten af ultralyd, der forbliver uforstyrret fra det temperaturmæssige bidrag til kinetikken bag udfældningen. Det er afgørende at holde disse faktorer konstante under forsøgene.

Tabel 6: Laboratorieforsøg specificering.

Forsøg	Udført	BEHL	Omrøring	Temperatur	Tempereret	Metode
F1	25.09.12	UBHL	5	22.30	-	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{CaCl}_2$
F2	25.09.12	AMTech	5	23.70	-	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{CaCl}_2$
F3	27.09.12	UBHL	3	26.10	Vandbad	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{CaCl}_2$
F4	27.09.12	AMTech	3	26.80	Vandbad	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{CaCl}_2$
F5	01.10.12	UBHL	3	26.10	Vandbad	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{CaCl}_2$
F6	01.10.12	AMTech	3	22.20	Vandbad	$\text{NaHCO}_3$ , $\text{CaCl}_2$

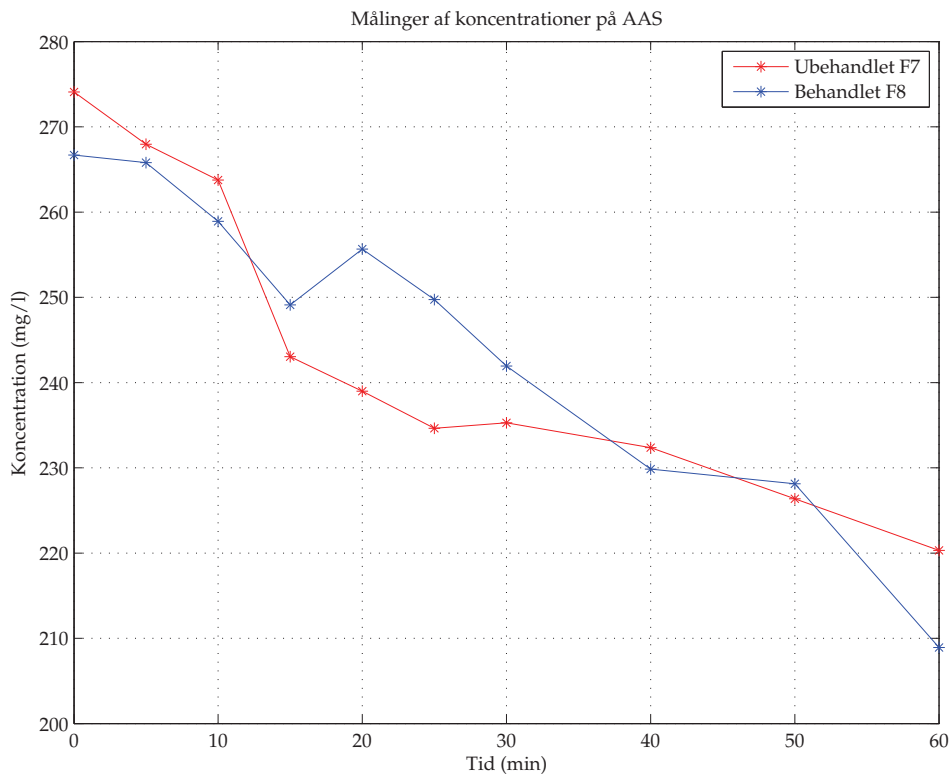
Tabel 7: Laboratorieforsøg specificering.

Forsøg	Udført	BEHL	Omr.	Temperatur	Tempereret	Metode
F7	07.10.12	UBHL	3	15.10	Vandbad	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F8	07.10.12	AMTech	3	15.23	Vandbad	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F9	07.10.12	US-horn	-	15.05	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F10	13.10.12	UBHL	3	23.22	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F11	13.10.12	US-horn	-	24.05	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F12	13.10.12	AMTech	3	23.72	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F13	20.10.12	UBHL	3	23.22	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F14	20.10.12	US-horn	-	24.05	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F15	27.10.12	UBHL	3	23.24	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F16	27.10.12	AMTech	3	24.02	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F17	27.10.12	US-horn	-	23.75	-	NaHCO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>
F20	02.11.12	UBHL		18.00	-	Filtrering
F21	03.11.12	AMTech		18.00	-	Filtrering
F22	04.11.12	UBHL		18.00	-	Filtrering
F23	05.11.12	AMTech		18.00	-	Filtrering
F24	08.11.12	AMTech	3	23.00	-	CaCO <sub>3</sub> metode
F25	08.11.12	UBHL	3	23.09	-	CaCO <sub>3</sub> metode
F26	10.11.12	Børkop prøver	-	10.00	-	Fordampning
F27	10.11.12	Børkop prøver	-	10.00	-	Fordampning
F28	10.11.12	Taulov prøver	-	10.00	-	Fordampning
F29	13.11.12	UBHL		18.00	-	Filtrering
F30	13.11.12	AMTech		18.00	-	Filtrering

### 3.2 RESULTATER

#### *Koncentrationer af kalcium*

Koncentrationer af kalcium blev bestemt i løbet af de første udfældningsforsøg. Resultaterne bliver vist på Figur 10. Prøver blev udtaget med mellemrum på 10 minutter i alt 60 minutter. Der kan ikke ses nogen tydelige forskelle mellem de behandlede og ikke behandlede prøver. De opnåede mængder af opløst (0.25 g/l) og uopløst CaCO<sub>3</sub> (1.75 mg/l) er ikke ligevægtsværdier (0.013 g/l og 1.987 g/l). Tallene beskriver helt præcist naturen af kalk-problemstillingen. Høje koncentrationer af kalk udfælder forholdsvis hurtigt, men opnåelse af ligevægt er en langsom proces. De faktiske koncentrationer af opløst Ca<sup>2+</sup> kan være lavere end de viste værdier. Dette kan forklares med at de bestemte værdier også inkluderer partikler mindre end 0.45 µm (450 nm).

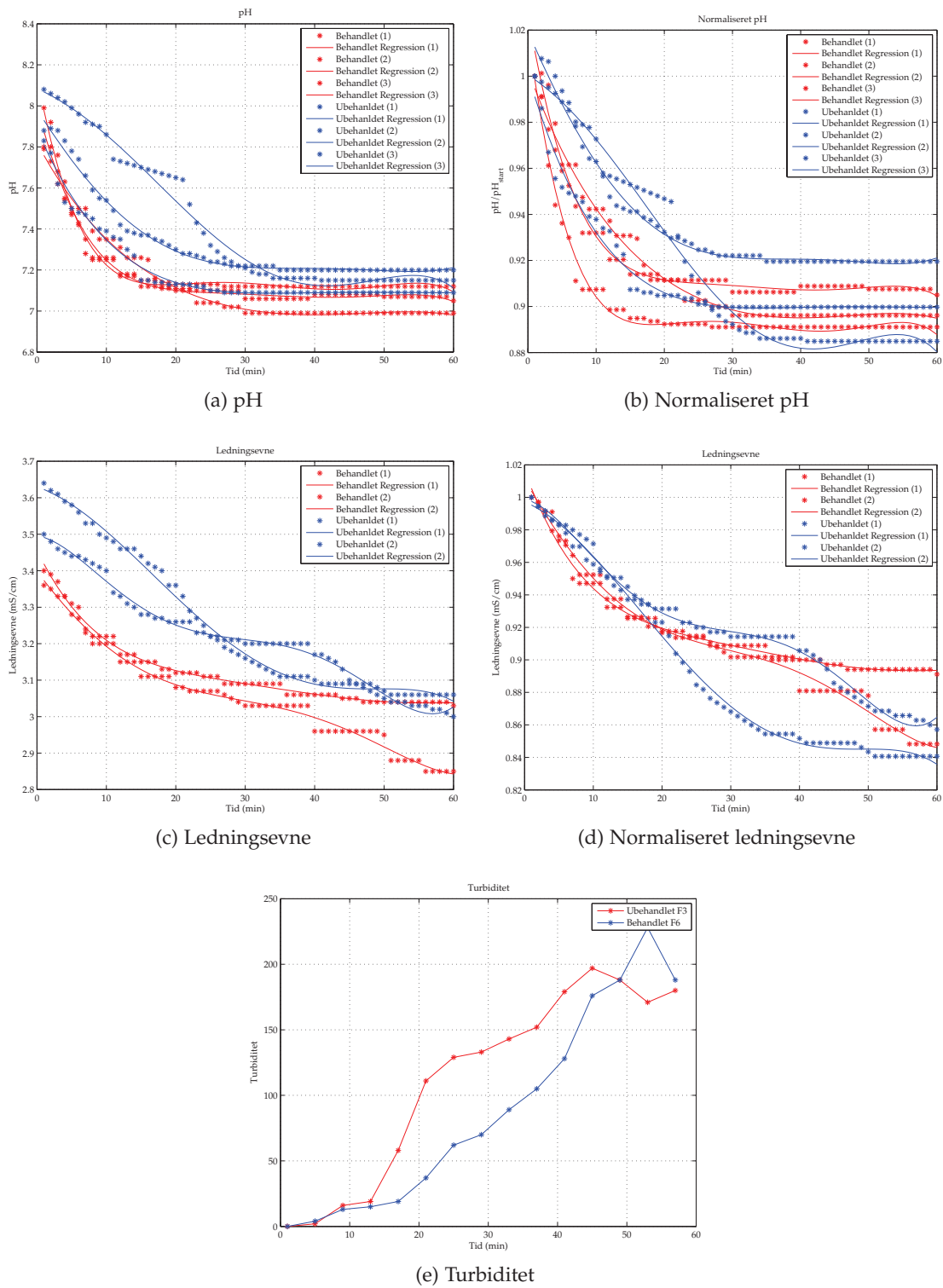


Figur 10: Koncentration ændringer som funktion af tid.

#### Målinger af pH, ledningsevne og turbiditet

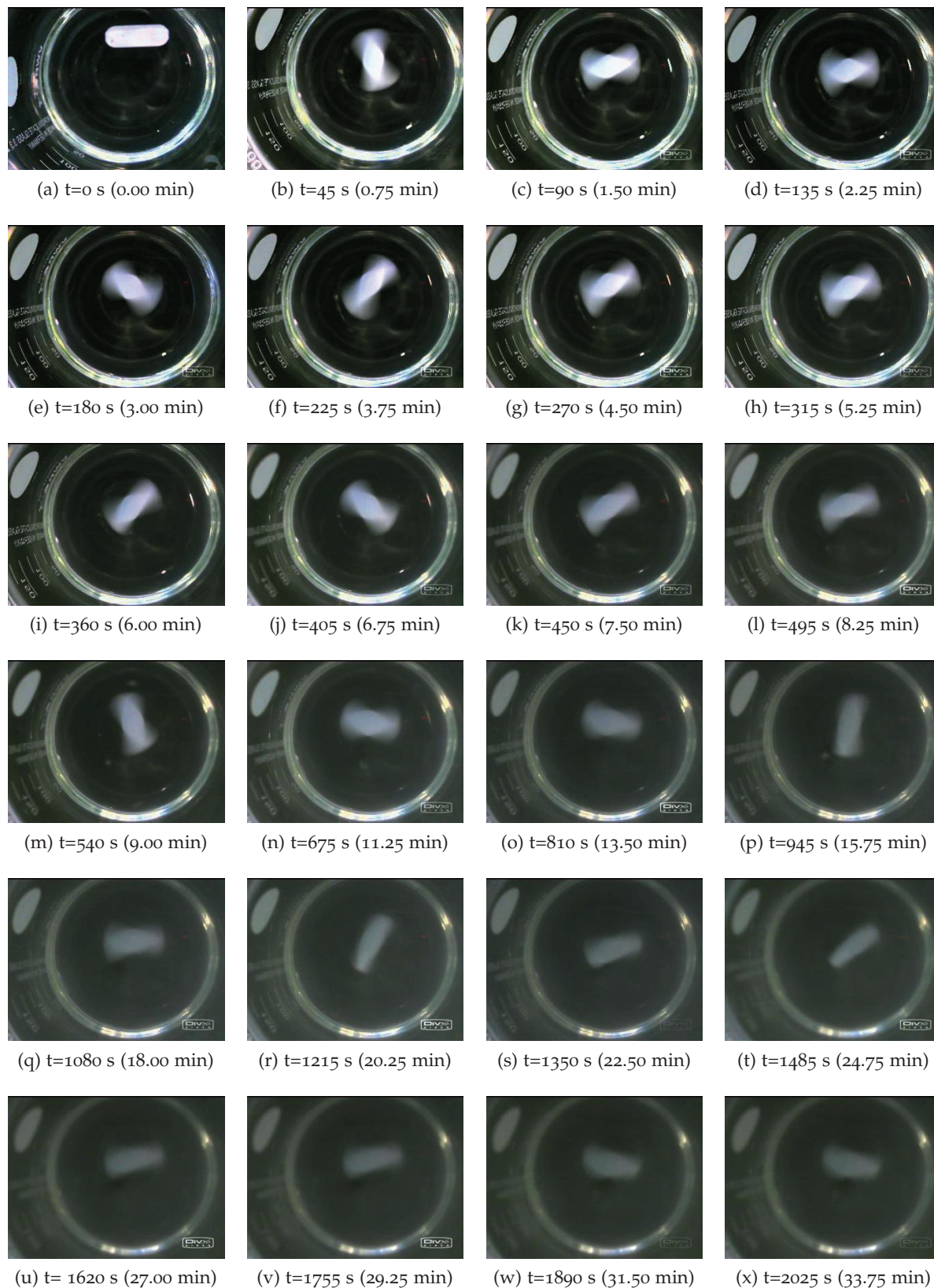
Figur 11 viser værdier for pH, ledningsevne og turbiditet fra udvalgte forsøg. Ifølge disse figurer, er der ingen store forskelle i pH eller ledningsevne for AMTech behandlede og ikke-behandlede prøver. Forskelle i start værdier af pH og ledningsevne kan skyldes faktorer som temperaturen eller måleinstrumentet. Både pH og ledningsevne falder hurtigt i begyndelsen af processen og bliver stabiliseret efter ca. 30 minutter. Udfældningen ser ud til at foregå hurtigere med AMTech behandling, men der er ingen statistiske forskelle mellem værdier af hældninger. Det var heller ikke muligt at fastlægge sammenhængen mellem behandlingen og turbiditet, som ser ud til i høj grad at afhænge af de anvendte omrøringshastigheder og temperaturer. I nogle tilfælde steg værdier meget hurtigt fra 0 til 200, så ændringen blev ikke registreret. I andre tilfælde, steg værdierne med en konstant hastighed. Figur 11 viser et eksempel på målinger af turbiditet.

Lignende observationer blev gjort i forbindelse med de bestemte værdier for induktionstider. Forsøgene blev filmet med et kamera. Filmen blev overført til Matlab og klippet i enkelte billeder. Billeder blev udvalgt med et konstant tidsinterval. Derefter blev billederne analyseret med Image Analysis i Matlab. Disse undersøgelser resulterede i figurer med udfældningshastigheder som funktion af tiden. De opnåede værdier var ikke entydige og bliver ikke vist i rapporten. Figur 12, Figur 13 viser udfældning af kalk uden og med AMTechs behandling. Ifølge figuren er induktionstiden meget kortere med ultralyd til stede. Problemet med disse resultater var deres reproducerbarhed.



Figur 11: Ledningsevne, pH og turbiditet værdier som funktion af reaktionstiden.





Figur 12: Udfældning af ubehandlede prøver.



Figur 13: Udfældning af AMTech behandlede prøver.

## XRD

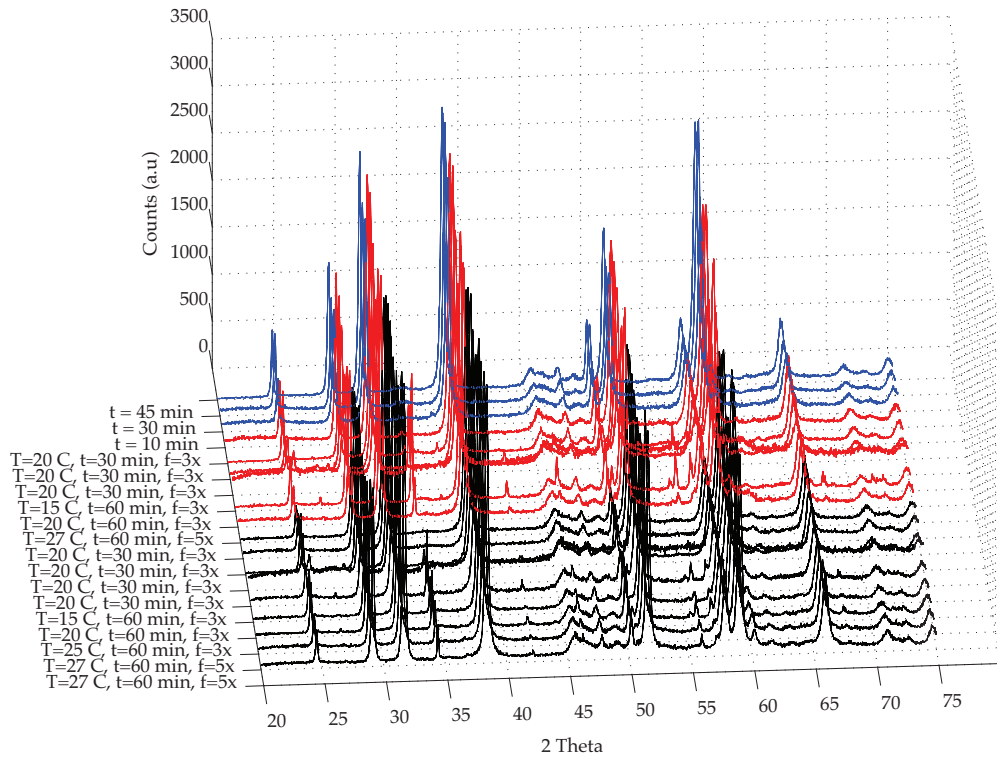
XRD analyser er, som allerede nævnt, de mest anvendte analyser i forbindelse med undersøgelser af kalkbelægnings. XRD analyserne blev udført ved hjælp af de samme apparater og med de samme opsætninger som beskrevet i Sektion 2.2. Prøverne blev analyseret enten i en almindelig holder eller på en Si-plade. Præliminære undersøgelser viste, at der er ingen forskel mellem de to analyseteknikker. Undersøgelser sammenligner tre forskellige typer af behandling: UBHL (uden behandling), AMTech (anordning til fysisk påvirkning af vand) og Ultralyd (et konventionelt ultralydshorn). US-horn anvendes for at fastlægge påvirkning fra ultralyd, som AMTech anordninger hævder at udnytte i deres produkter.

Figur 14 (a) sammenligner forskellige typer af prøver (sort-ubehandlet, rød-AMTech og blå-ultralyd). Reaktionsopløsningerne blev behandlet med ultralyd (AMTech eller US-horn) eller udfældet uden behandling i enten 30 eller 60 minutter. I disse forsøg blev  $\text{CaCl}_2$  og  $\text{NaHCO}_3$  anvendt som reagenser til fremstilling af calciumkarbonat (F1-F17 i Tabel 6 og Tabel 7). Ifølge figuren følger alle de viste prøver den samme tendens, hvilket tyder på en fælles struktur uanset den anvendte behandling. Behandlingstiden ser dog ud til at have indflydelse på strukturen af det udfældede  $\text{CaCO}_3$ , som vist af den nederste del af Figur 14. Det samme ser ud til at gælde for  $\text{CaCO}_3$  fremstillet ved hjælp af AMTechs anordning: nogle peaks vokser med tiden, mens andre bliver mindre. Dette er som forventet. Calciumkarbonat dannes mest sandsynligt som den ustabile vaterit, som derefter bliver omdannet til de mindre opløselige polymorfer. Slutproduktet i disse omdannelser er calcit. Prøver fremstillet ved hjælp af de klassiske ultralyd værktøjer er stabil, uanset den anvendte behandlingstid. Både AMTech og US-horn resultater bliver vist på Figur 15.

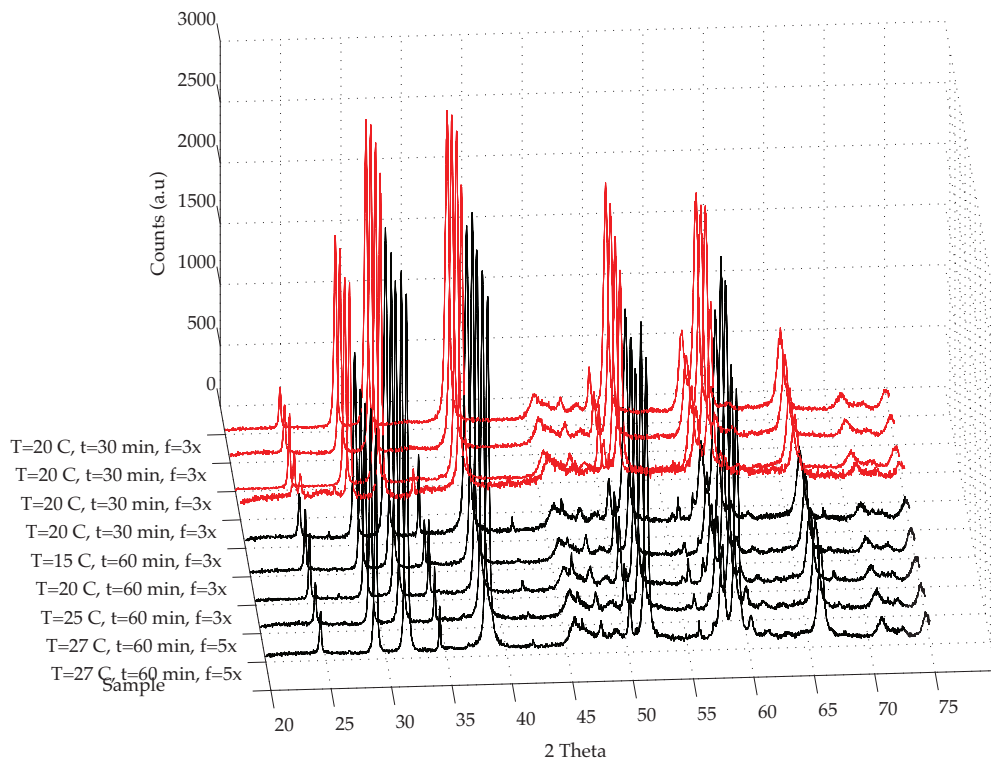
Resultater fra F1-F17 fordeles over en række separate figurer, hvor forskellene mellem kurverne kan blive studeret. Sammenligning af de forskellige kurver bliver vist på Figur 16 (sammenligning af  $t=30$  min og  $t=60$  min for UBHL, AMTech og  $t=10$  min,  $t=30$  min,  $t=45$  min) og Figur 16 (sammenligning af behandlinger i par). Figureerne er opdelt i to rækker. Til venstre kan der ses sammenligning af to diffraktogrammer i forskellige farver. Her kan man finde peaks karakteristiske for de enkelte typer af prøver. Figurer til højre beskriver hvilke peaks tilhører de enkelte typer af  $\text{CaCO}_3$  polymorfer. Calcit er vist med rødt, vaterit er vist med grønt, mens aragonit er vist med blå. De lodrette "peaks" viser diffraktogrammer af de rene stoffer (calcit, aragonit og vaterit). Disse figurer giver et indblik i den enkelte prøves sammensætning.

Størrelser af peaks for calcit, aragonit og vaterit har ingen signifikans for fortolkning af resultater. De største peaks repræsenterer 100% af intensitet og alle de andre peaks er defineret i forhold til dem. De største peaks svarer til en bestemt byggeklods i den krystallinske struktur af  $\text{CaCO}_3$ . Forskelle mellem rene stoffer og de opnåede mønstre skyldes at prøverne er en blanding af forskellige former for calciumkarbonat. Beregning af mængder er ikke muligt uden tilstedeværelse af en standard og yderligere matematiske manipulationer af data. I dette tilfælde er det mere interessant at sammenligne forskelle mellem prøverne.





(a) Alle XRD mønstre



(b) Ubehandlet

Figur 14: XRD resultater: alle diffraktogrammer og UBHLL. Farver: sort-ubehandlet, rød-AMTech, blå-US-horn.