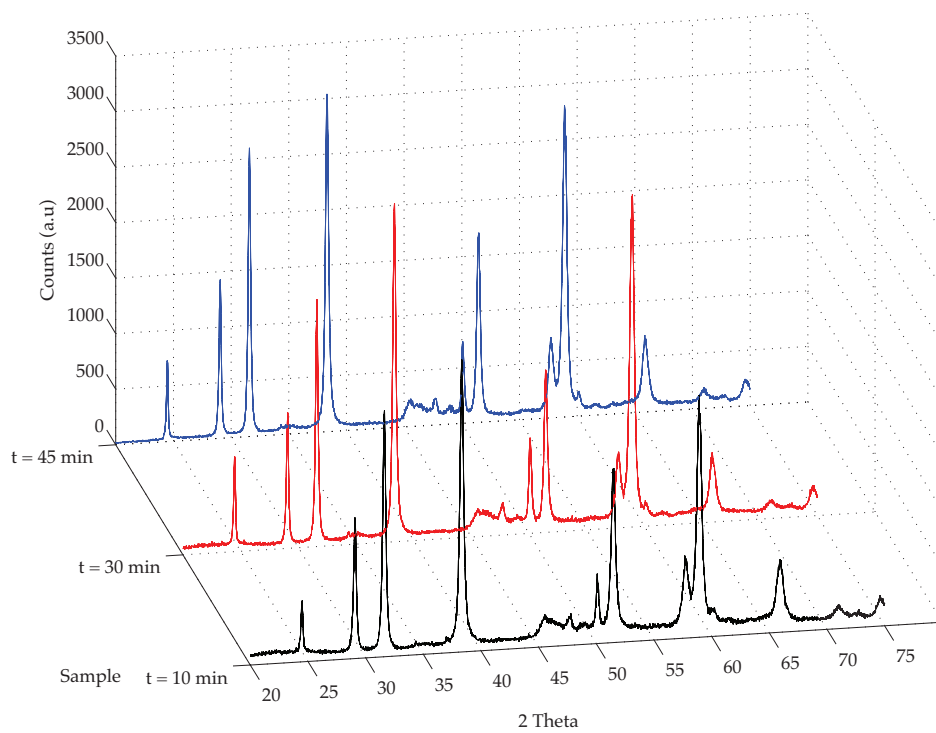
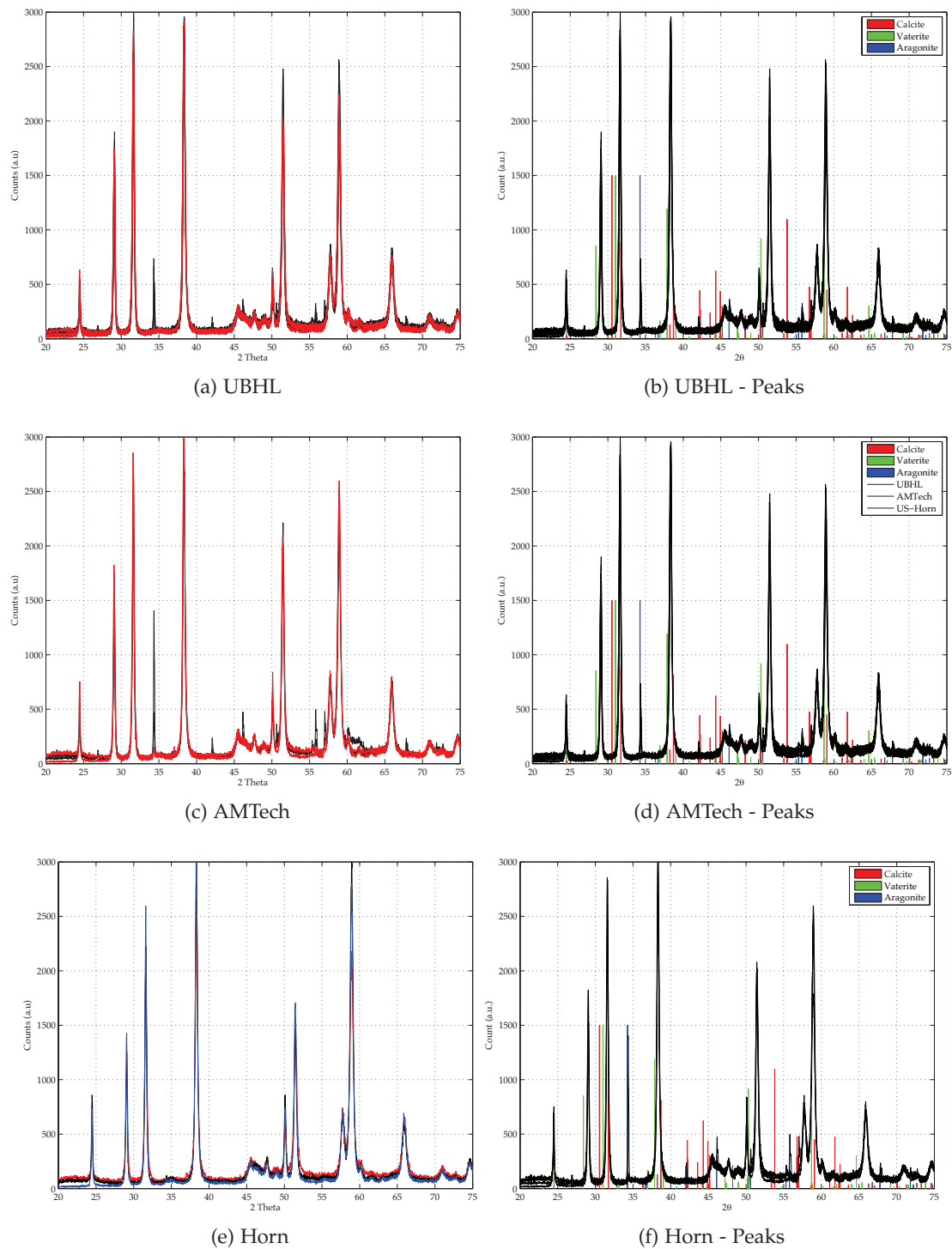


(a) AMTech

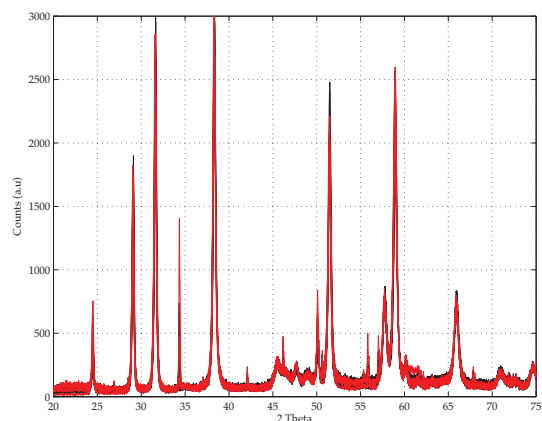


(b) US-horn

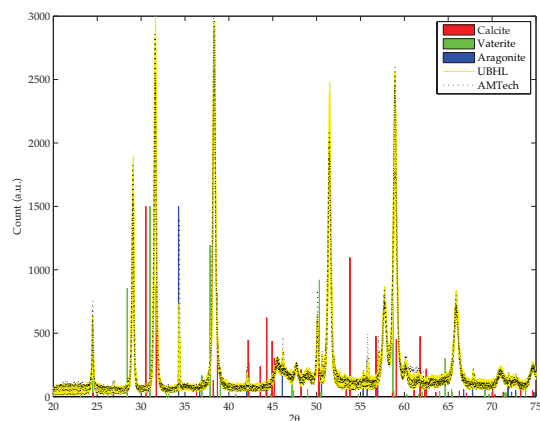
Figur 15: XRD resultater: AMTech og US-horn.



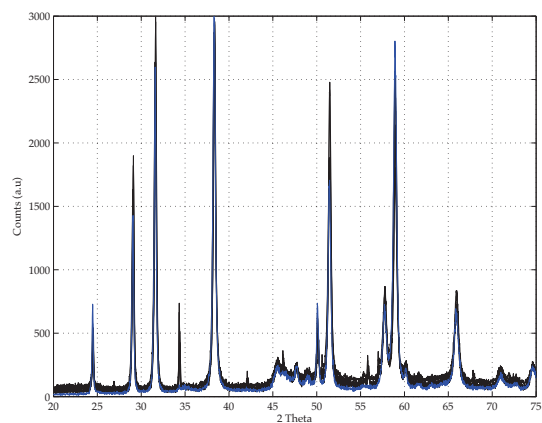
Figur 16: XRD for forskellige behandlingstider. Farver på figurer til venstre: rød-30 minutter behandlingstid, sort-60 minutter behandlingstid. Figurer til højre viser resultaterne i forhold til peaks for rene mineraler calcit, aragonit og vaterit.



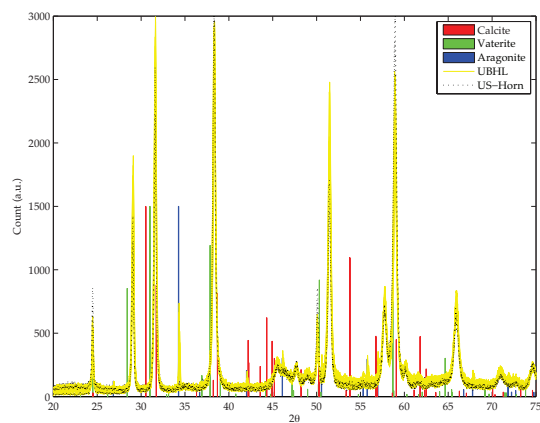
(a) UBHL og AMTech



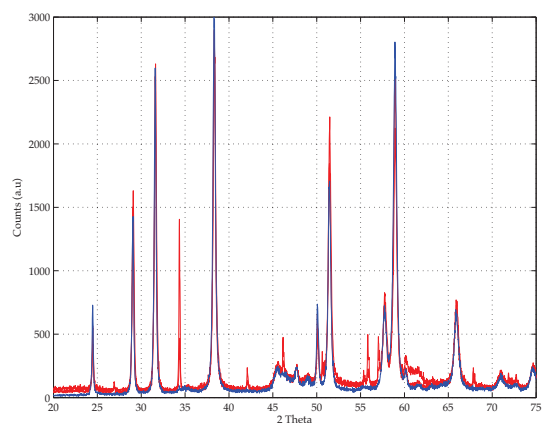
(b) UBHL og AMTech - Peaks



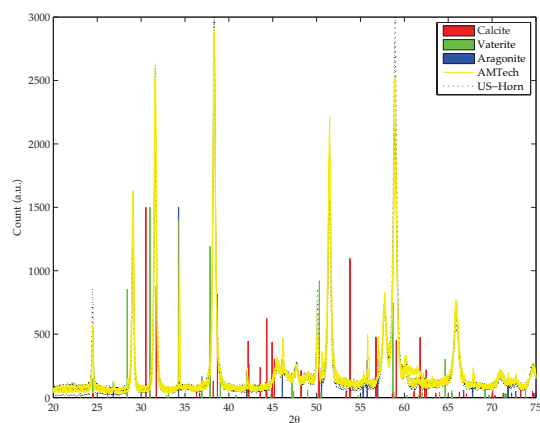
(c) UBHL og horn



(d) UBHL og horn - Peaks



(e) AMTech og horn

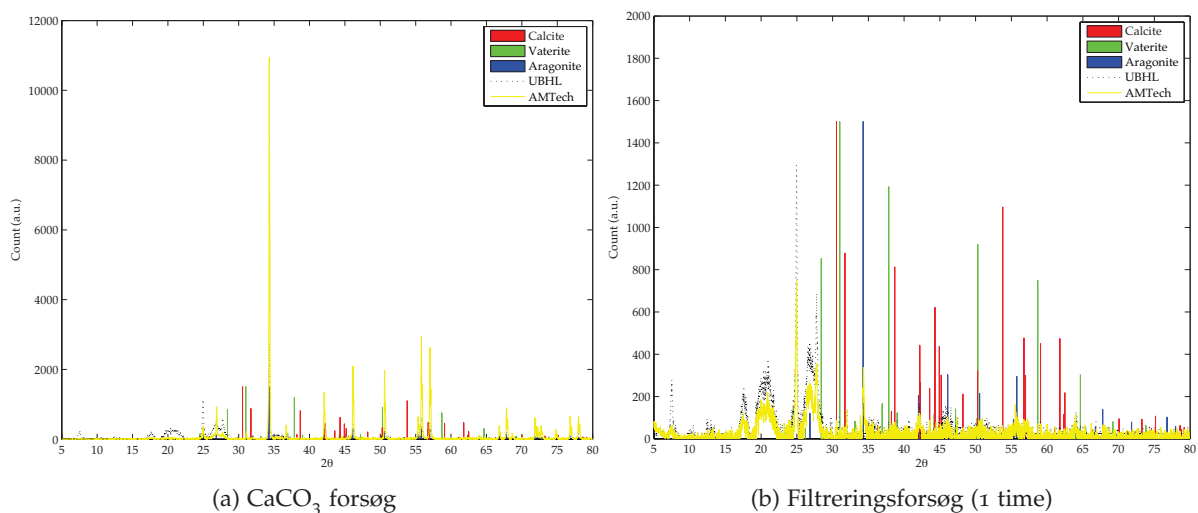


(f) AMTech og horn - Peaks

Figur 17: Sammenligning af XRD peaks for $t=30$ minutter. Farver på figurer til venstre: sort-ubehandlet, rød-AMTech, blå-horn. Figurer til højre viser resultater i forhold til peaks for rene mineraler calcit, aragonit og vaterit.

Figurerne viser nogle interessante aspekter af CaCO_3 i prøverne, som ser ud til at være en blanding af alle tre polymorfer, samt en række andre peaks. I tilfælde af UBHL og AMTech kan der konstateres tilstedeværelse af aragonit. Jo længere reaktionstid jo større mængder. Denne effekt er mest tydelig for prøver behandlet med AMTech. US-horn behandlede prøver har ganske få peaks der kan tilskrives til aragonit. De karakteristiske peaks for aragonit kan ses ved $2\theta: \approx 35.00, 42.50, 46.00, 50.50, 55.50, 67.50$ [16]. Yderligere kan der ses, at vaterit peaks bliver mindre med tiden, men kun når AMTech anordningen anvendes.

Lignende resultater blev opnået i løbet af forsøgene hvor CaCO_3 bliver opløst og derefter udfældet igen. Figur 18 (a) viser XRD mønstre, som meget tydelige viser, at aragonit er til stede. Sidst, men ikke mindst kan dette resultat også genfindes for filtreringsforsøg. I dette tilfælde er forskelle mellem mineralstrukturen af UBHL og AMTech dog betydelig mindre. I filtreringsundersøgelser blev drikkevand fra Vognsbøl Parken (let kalkfældende vand i Esbjerg området) filtreret igennem en $0.45 \mu\text{m}$ filter. Figur 18 (b) viser XRD mønstre for prøver fra filtreringsforsøg. Den viste figur viser de mest tydelige resultater. I nogle andre tilfælde var aragonit peaks knap så tydelige. Det var dog ikke muligt at finde årsagen til disse forskelle. Det blev dog bemærket, at en stigende behandlingstid, eller i dette tilfælde filtreringstid, medfører højere intensiteter af peaks. Bemærk forskelle mellem skalaerne af de to figurer. Med anvendelse af forholdsvis høje koncentrationer af CaCO_3 får man en tydelig aragonit peak (Counts: ≈ 12000). Den samme peak er betydelig mindre (Counts: ≈ 500) på figuren til højre, hvor prøven blev dannet under filtreringen af drikkevand. Dette er, som allerede nævnt i tidligere kapitler, det største problem med analyser af problemstillinger forbundet med dannelse af kalkbelægninger. Det er svært at observere processen *in situ*, fordi dannelse af kalkbelægninger fører til ganske små, nærmest usynlige ændringer i vandets kemi. I laboratorieundersøgelser ændrer man betingelser (f.eks. koncentrationer og behandlingstider), hvilket kan have forskellige konsekvenser for resultat. De mest sikre metoder er indirekte, f.eks. observation af struktur og mængder af belægninger. Disse er som regel meget tidskrævende.



Figur 18: XRD resultater: a) Forsøg med opløsning og udfældning af CaCO_3 ; b) Filtreringsforsøg.

Zeta

Zetapotentiale undersøgelser udføres for at fastlægge overfladeladningen på kalkpartikler. Zetapotentiale er vigtig faktor når stabilitet af en kolloid opløsning skal forudsiges. Jo højere den absolutte værdi af ζ , jo mere stabil en opløsning. Zetapotentiale beregnes som vist af Ligning 3.1 (Smoluchowski ligning). [28, 29, 37]

$$V_E = 4\pi\epsilon_0\epsilon\frac{\zeta}{6\pi\mu}(1 + \kappa r) \quad (3.1)$$

Hvor:

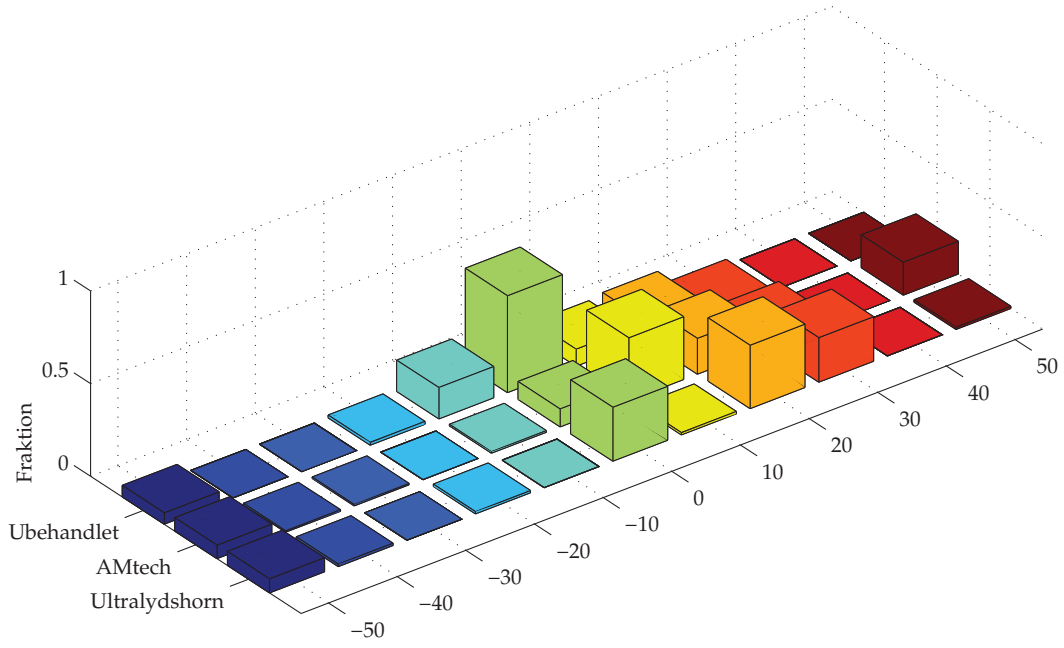
- V_E Hastighed af partikler
- ϵ_0 Elektrisk konstant ($8.8542 \cdot 10^{12}$ F/m)
- ϵ Permittivitet
- μ Kinematisk viskositet
- κ Debye-Hückel parameter $(2n_0z^2e^2/\epsilon_r\epsilon_0k_B T)^{1/2}$
- r Partikel radius

Ifølge Chibowski et al. [4] afhænger ζ for CaCO_3 partikler af faktorer som startkoncentrationer af Ca^{2+} og CO_3^{2-} og ionstyrke. Ved et overskud af Ca^{2+} i forhold til CO_3^{2-} , vil partikler blive ladet positivt ($\approx +15$ mV). Med et overskud af CO_3^{2-} vil partikler have negative (≈ -15 mV) zetaværdier. I tilfælde af $[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{CO}_3^{2-}]$, bliver CaCO_3 dannet som positivt ladede partikler, men som med tiden omdannes til negativt ladede partikler på grund af den stigende koncentrationer af HCO_3^- . Med udgangspunkt i litteraturen ville man forvente negative ζ værdier i den nuværende undersøgelse (de anvendte koncentrationer $[\text{Ca}^{2+}] < [\text{CaCO}_3]$). Dog er forskellen mellem $[\text{Ca}^{2+}]$ og $[\text{CaCO}_3]$ koncentrationer ikke så stor, og derfor bliver de målte værdier mest sandsynligt positive i starten af undersøgelsen, og negative med tiden. Zeta undersøgelser i dette projekt blev udført direkte efter fremstillingen af prøver. Reaktions tiden var 30 minutter i alle tilfælde. Formålet med denne fremgangsmåde var at undgå omkrystallisering af mineraler med tiden. [33, 30, 35]

De opnåede resultater er vist på Figur 19 og Figur 20. Figurer viser ζ værdier målt i en række forsøg. Hver box angiver frekvensen af zetapotentiale værdier i et område, mens y-aksen repræsenterer fraktionværdier (0-1). Det kan ses, at ζ værdier spreder over et stort interval. Dette kan forklares med enten apparatets fejl eller forkerte antagelser i forhold til analysen, f.eks. tilstedeværelse af ikke sfæriske partikler [15]. Dette kan nemt være årsagen til disse underlige resultater. Kun den mest ustabile form af CaCO_3 (vaterit) former sfæriske partikler.

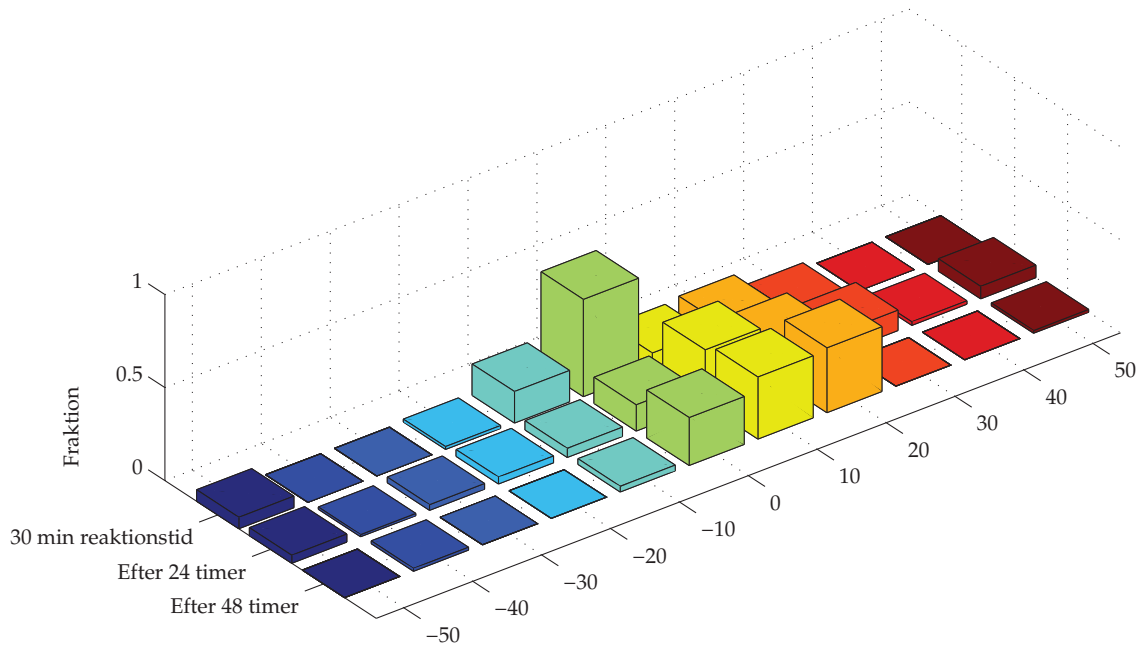
Figur 19 viser sammenligning af prøver fremstillet efter forskellige metoder (med eller uden behandling, AMTech eller US-horn fremstillet). De målte zeta værdier var både positive og negative. Ifølge resultater ligger ζ for de ubehandlede prøver næsten normalfordelt i området (-15, +25 mV). Prøver behandlet med AMTechs udstyr har lidt højere værdier (+5, 35 mV), med de fleste værdier omkring 10 mV. Prøver fremstillet med et US-horn ligger også imellem (+5, 35 mV), men med et stort antal af målinger omkring (+15, 35 mV). Alle slags af behandling medfører tilstedeværelse af partikler med ekstrem negative eller positive værdier for ζ .

Zetapotentiale af behandlede og ikke behandlede prøver



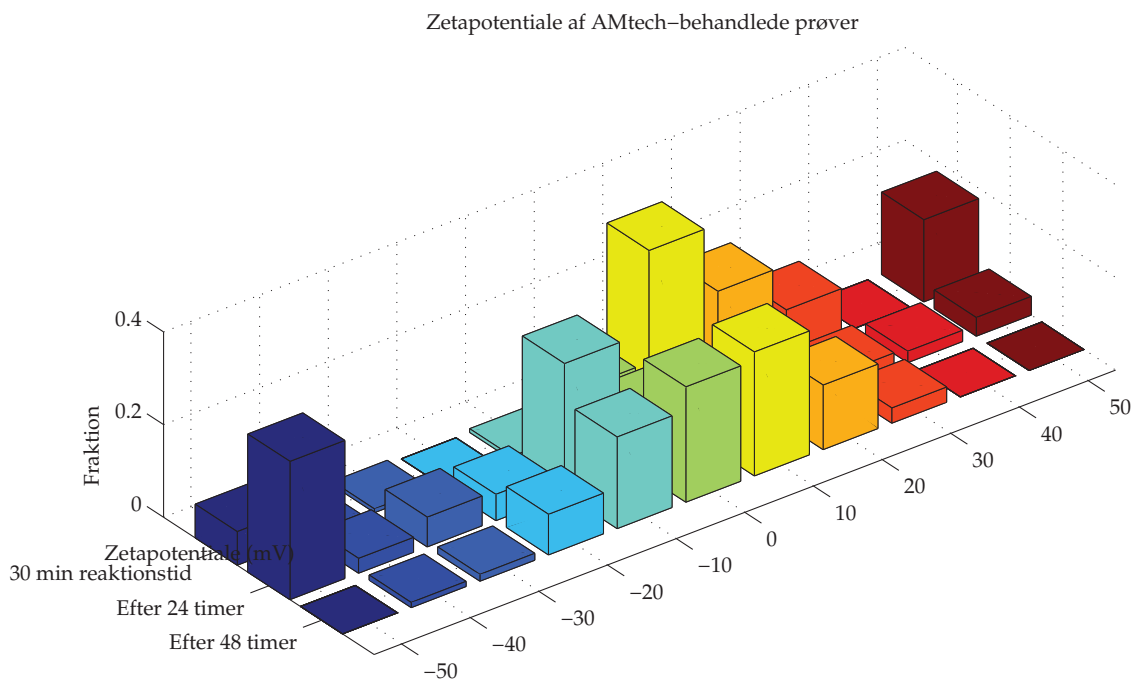
(a) Alle resultater

Zetapotentiale af ubehandlede prøver



(b) UBHL

Figur 19: Zetapotentiale værdier.



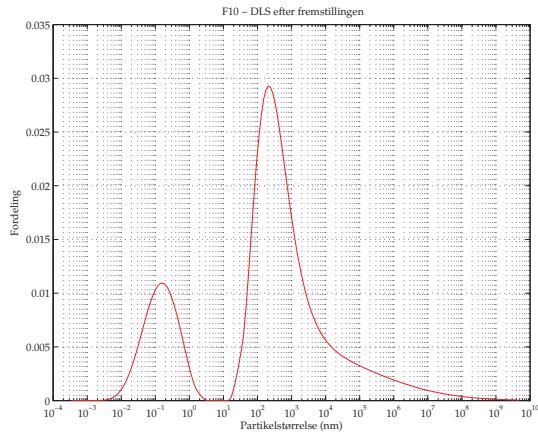
Figur 20: Udvikling af zetapotential for AMTech behandlede prøver.

Lignende resultater blev opnået af Chibowski et al. (2003), som undersøgte indflydelse af magnetisk behandling på ændringer i zetapotential af kalkepartikler. Undersøgelsen har vist at tilstedeværelse af et magnetisk felt medfører en stigning i den absolutte værdi af ζ ¹. Figur 19 og Figur 20 viser, at zetapotential værdier bliver mere positive med tiden. Forskelle er ikke særlig store i dette tilfælde. Dette tyder på at ζ værdier er blevet stabile kort tid efter reaktionsforløbet. Værdier for prøver behandlet med AMTechs udstyr falder som funktion af tiden indtil en normalfordeling er opnået (Figur 20). Slutresultatet her ligner slutresultatet af de ubehandlede prøver.

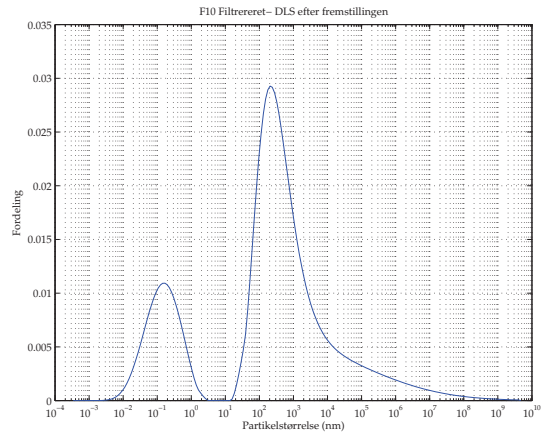
DLS

Bestemmelse af partikel størrelse ved hjælp af DLS er baseret på *scattering* fænomener [5]. Værdier for diameter blev beregnet ved hjælp af DynaLS. DLS målinger blev foretaget direkte efter forsøg. Figur 21 viser DLS kurver for alle typer af analyserede prøver. Resultaterne er opsummeret i Tabel 8. Ifølge resultaterne medfører anvendelse af AMTechs anordninger ikke tilstedeværelse af mindre partikler, tværtimod. Prøver, der blev udsat for AMTechs behandling, indeholder større partikler end de andre prøver. Alt i alt er forskelle mellem de enkelte prøver, især UBHL og US-horn, ikke særlig store. Det kan ikke vurderes, hvorvidt der er tale om reelle forskelle mellem prøver eller noget andet. DLS er ikke særlig egnet til analyser af prøver med partikler større end ganske få μm . Som vist i tabellen, er flere af de angivne tal højere end få μm . Årsagen kan være dannelse af store agglomerater.

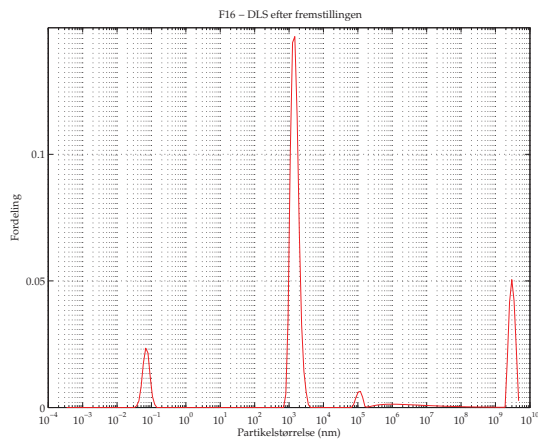
¹ Zetapotential bliver mere positiv som følge af behandlingen, når værdien er positiv som udgangspunkt. For en negativ ζ , bliver værdien endnu mere negativ.



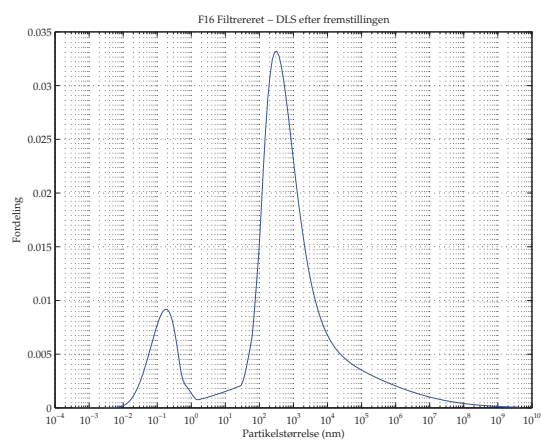
(a) Ubehandlet



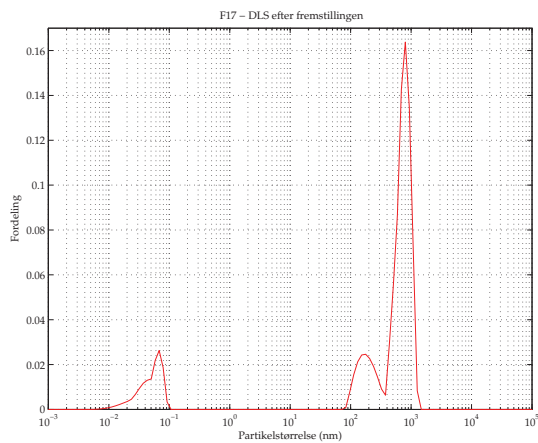
(b) Ubehandlet filtreret



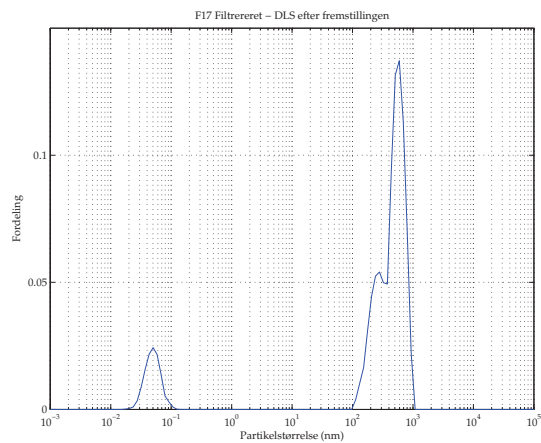
(c) AMTech ubehandlet



(d) AMTech filtreret



(e) US-horn ubehandlet



(f) US-horn- filtreret

Figur 21: DLS resultater.

Tabel 8: Opsummering af DLS analyser for prøver.

Prøve	Filterret	Dato	Peaks beliggenhed (nm)	Mean (nm)	Range (nm)
Ubehandlet	Nej	Fremstilling	0.02, 0.96, 870.34		0.01-1 · 10 ⁹
	Ja	Fremstilling	0.97, 164.30		
	Nej	24 timer	0.03, 2956.21, 1.5 · 10 ⁶		
	Ja	24 timer	0.21, 628.22		
AMTech	Nej	Fremstilling	0.07, 1568.27, 1.12 · 10 ⁶ , 3.01 · 10 ⁹		0.01-1 · 10 ¹⁰
	Ja	Fremstilling	0.18, 311.27		
	Nej	24 timer	0.05, 1576.21, 1.1 · 10 ⁷		
	Ja	24 timer	0.12, 186.17		
Ultralydshorn	Nej	Fremstilling	0.07, 176.49, 811.22		0.01-1 · 10 ⁵
	Ja	Fremstilling	0.05, 288.12, 607.94		
	Nej	24 timer	0.045, 507.48		
	Ja	24 timer	0.2, 197.34		

3.3 DISKUSSION

Analyserne har vist flere spændende sider af processen. Under normale omstændigheder sker dannelse af kalkbelægninger igennem en heterogen kimdannelse på overflader. En homogen kimdannelse finder sted ved høje overmætningsgrader og turbulente flow betingelser [14], ligesom betingelser i et reagensglas under et af de mange laboratorieforsøg udført i forbindelse med dette projekt. På denne måde er laboratorieundersøgelserne forskellige fra betingelser i ledningssystemer og på vandværker. Alligevel gælder det at hvis behandlingen med lyd virker i de virkelige systemer, skal behandlingens konsekvenser også kunne spores i et reagensglas. Med udgangspunktet i konklusioner fra det tidligere kapitel blev laboratorieforsøgene planlagt med henblik på at finde forskelle mellem forskellige aspekter af de behandlede og ikke behandlede prøver. Dette lykkedes til et vist omfang. Når der kigges på resultaterne skal man altid huske de anvendte forudsætninger og analysernes begrænsninger. Undersøgelserne har vist, at begge metoder til fremstilling af CaCO_3 kan bruges til formålet, men at metoden med opløsning af partiklerne ligger tættere på den virkelige proces og skal derfor anbefales. Det samme kan siges for filtreringsforsøgene.

XRD resultater tyder på dannelse af aragonit frem for calcit, når AMTechs anordningen anvendes. Temperaturforskelle mellem de enkelte prøver kunne ikke have forårsaget dannelse af aragonit, som normalt kun dannes ved højere temperaturer. Der kan stadigvæk være tale om andre ukendte faktorer, der spiller ind. Den eneste måde at undersøge om dette er korrekt, er at udtage prøver på vandværker og hos forbrugere med henblik på dannelse af aragonit. Derudover kunne man, ved at sammenligne krystalstrukturen af prøver, afgøre hvorvidt behandlingen har den samme effekt på både et vandværk og hos "den sidste forbruger". Det vil altid være en vis usikkerhed omkring bestemmelsen af mineralstruktur ved hjælp af karakteristiske θ værdier. Dette skyldes, at mange af peaks ligger tæt på hinanden, men også fordi ændringer i krystalstrukturen kan føre til mindre forskydning af positionen. Prøver fremstillet med et US-horn er identiske uanset reaktionstiden. Her har vi også ganske få peaks tilhørende aragonit.

Dannelse af de første kim ser ud til at finde sted umiddelbart efter sammenblandingen af CaCl_2 og NaHCO_3 opløsninger. Den faktiske induktionstid i opløsningen er meget kort pga. både de høje koncentrationer af reagenser og den store overmætning af opløsningen. Efter et stykke tid, opnår kimene en kritisk størrelse og processen fortsætter som krystalvæksten. En bestemt mængde af kalk forblev opløst i vandet, uanset den lange reaktionstid. Intet bevis for en forøget homogen kimdannelse blev fundet, som vist ved hjælp af koncentrationer. Dette modsiger teorien om udfældning i opløsningen vha. en homogen proces i stedet for dannelse af belægninger på overflader.

Heller ikke teorien om dannelse af mindre partikler kunne bekræftes ved at måle partikelstørrelsen. DLS er nemlig ikke egnet til at måle partikler større end få μm , som det er tilfældet flere gange under forsøgene. Ifølge litteraturen, kan ζ for CaCO_3 være både positive og negative, afhængig af de anvendte koncentrationer. Resultaterne har vist netop denne tendens. Alt i alt viser hverken DLS eller Zeta forskelle mellem behandlede og ikke behandlede prøver.

3.4 KONKLUSION

Hertil, er teorien om dannelse af aragonit i stedet for calcit den mest sandsynlige forklaring på virkningen af AMTechs apparater. Der blev ikke fundet nogen beviser for at behandlingen medfører dannelse af mindre partikler, eller at udfældningen finder sted igennem en homogen kindannelse frem for den heterogene proces.

Resultaterne viser, at AMTechs virkning ikke kan forklares med indflydelsen af ultralyd, som i sin rene form har den helt modsatte effekt på dannelse af aragonit sammenlignet med AMTechs anordning. Dette indikerer, at anordningen må virke igennem en anden mekanisme. Dannelse af aragonit som følge af behandlingen fra AMTechs anordning bliver indikeret for anden gang i undersøgelserne (se Sektion 2.2). Jo længere behandlingstid, jo mere tydelige er tendenser for dannelse af aragonit. Stoffet dannes i både UBHL og AMTech behandlede prøver.

AMTech ser ud til at påvirke omkrystalliserings processer, der fører til dannelse af calcit fra vaterit. Det ser ud til at der ved anvendelsen af AMTech behandling omdannes vaterit til aragonit i stedet for den stabile produkt calcit.

Del IV

MODELUNDERSØGELSER (TAULOV, SOLRØD OG OSTED)

MODELUNDERSØGELSER

Undersøgelser beskrevet i tidligere kapitler har vist, at udefra mangfoldighed af de anvendte kemiske analyser, kan XRD kaste lys over virkningen af AMTechs anordninger. De opnåede resultater skal bekræftes ved hjælp af undersøgelser foretaget på vandværker og hos forbrugere af AMTechs apparater.

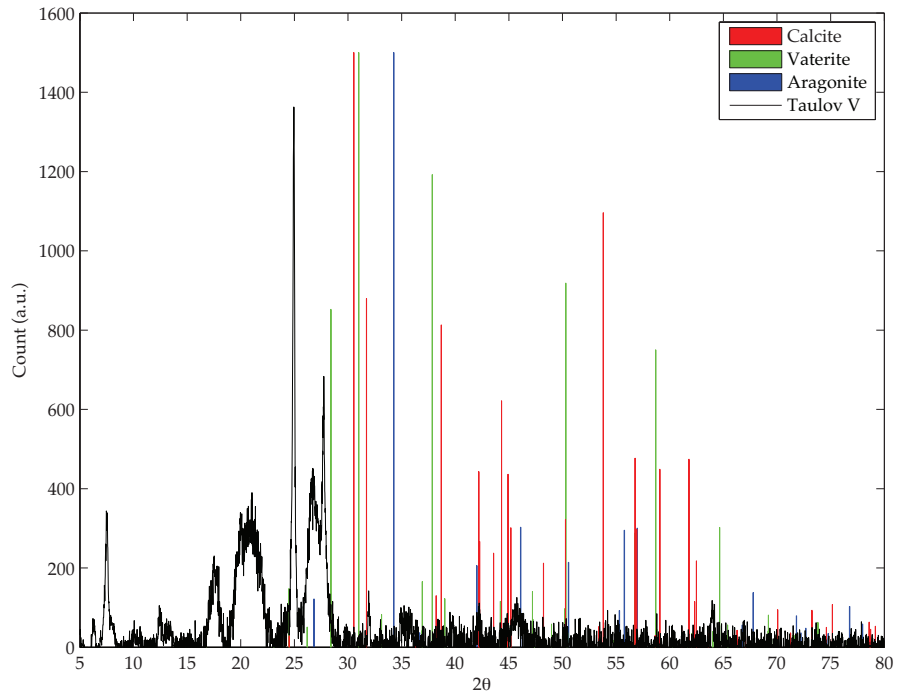
4.1 MATERIALER OG METODER

Alle prøver blev fremstillet ved at filtrere drikkevand igennem et $0.45\mu\text{m}$ filter over et bestemt tidsinterval. Tidsintervallet på 4 timer var et kompromis imellem de tilgængelige tidsressourcer og den ønskede mængde af materiale til analyse. Efter 4 timer, blev partikler fjernet fra filtret vha. ethanol og tørret. Dagen efter blev de analyseret på XRD. Udtagelsessteder blev udvalgt af AMTech Aqua Miljø. I alt blev der taget prøver 3 forskellige steder (Taulov, Solrød, Osted). Børkop vandværk blev valgt fra pga. den aggressive kulsyre, som forhindrer udfældning af kalk. I Taulov og Solrød blev prøverne udtaget på vandværket og hos "den sidste forbruger". Begge vandværker anvender AMTechs systemer til behandling af vand. I Osted blev prøverne udtaget på 2 forskellige udgange fra vandværket (en behandlet og en ubehandlet).

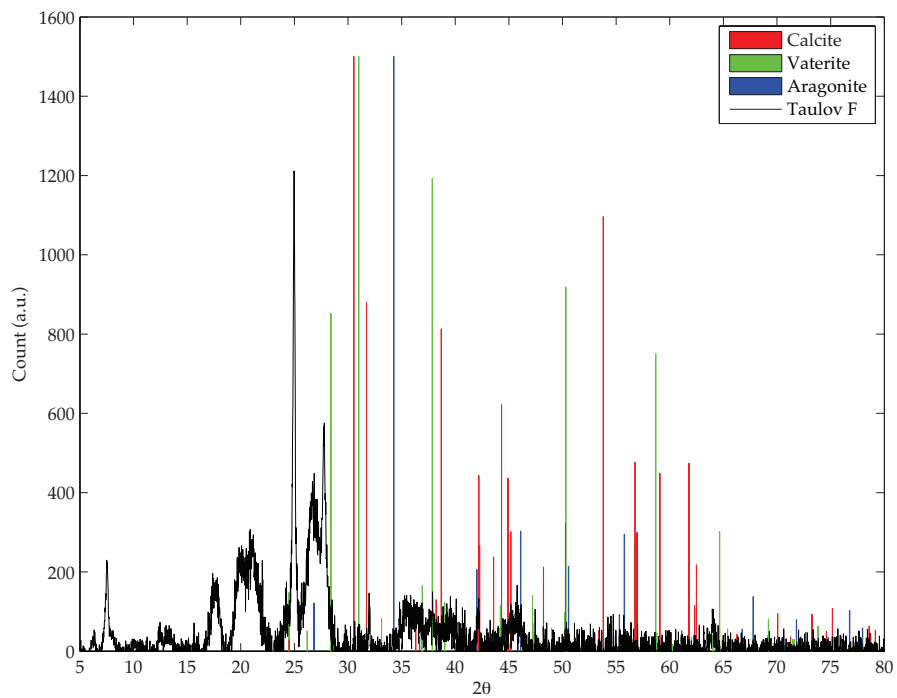
4.2 RESULTATER

Undersøgelser har vist, at mængder af partikler på filtrene var betydelig mindre end ved tilsvarende forsøg i Esbjerg. Dette skyldes at grundvand i det vestlige Danmark indeholder forholdsvis store mængder af jern, som ikke bliver fjernet helt fra drikkevandet. Udfældning af jernoxid partikler på filtrene medførte, at kalciumkarbonat var nemmere at håndtere. Ved de nuværende forsøg blev der dannet kun små mængder bundfald med CaCO_3 partikler siddende fast på filtre. Resultater bliver vist på følgende figurer:

- Taulov vandværk: Figur 22(a)
- Taulov forbruger: Figur 22(b)
- Solrød vandværk: Figur 23(a)
- Solrød forbruger: Figur 23(b)
- Osted vandværk: Figur 24(a)
- Osted forbruger: Figur 24(b)

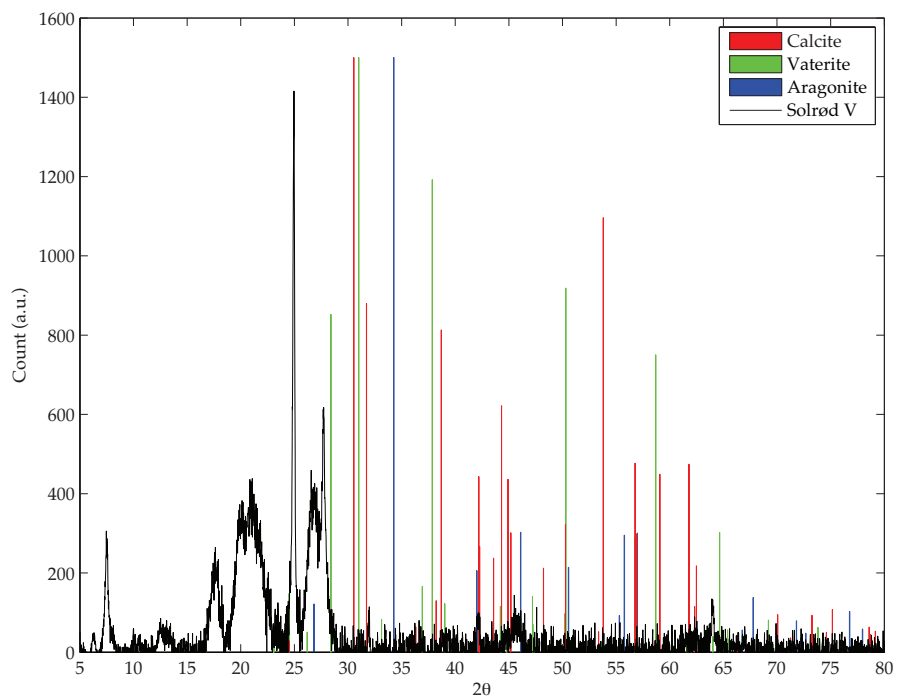


(a) Taulov vandværk

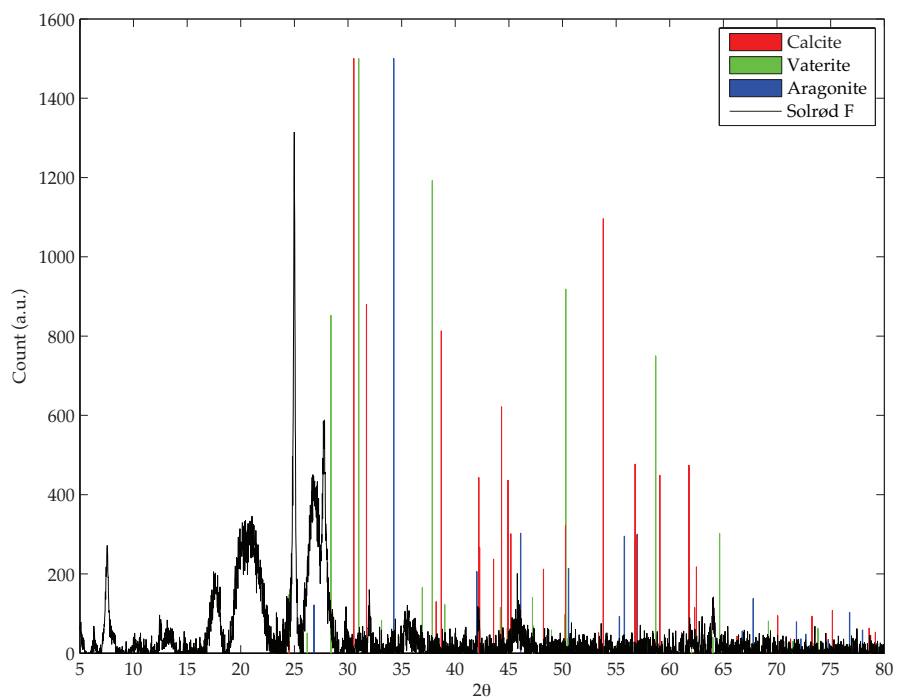


(b) Taulov forbruger

Figur 22: XRD resultater: Taulov.

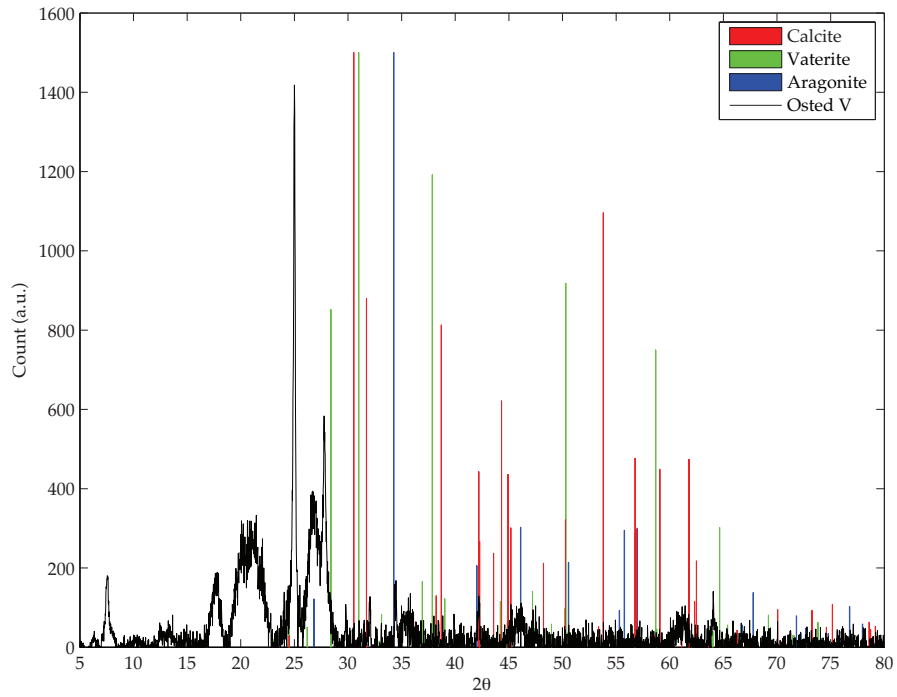


(a) Solrød vandværk

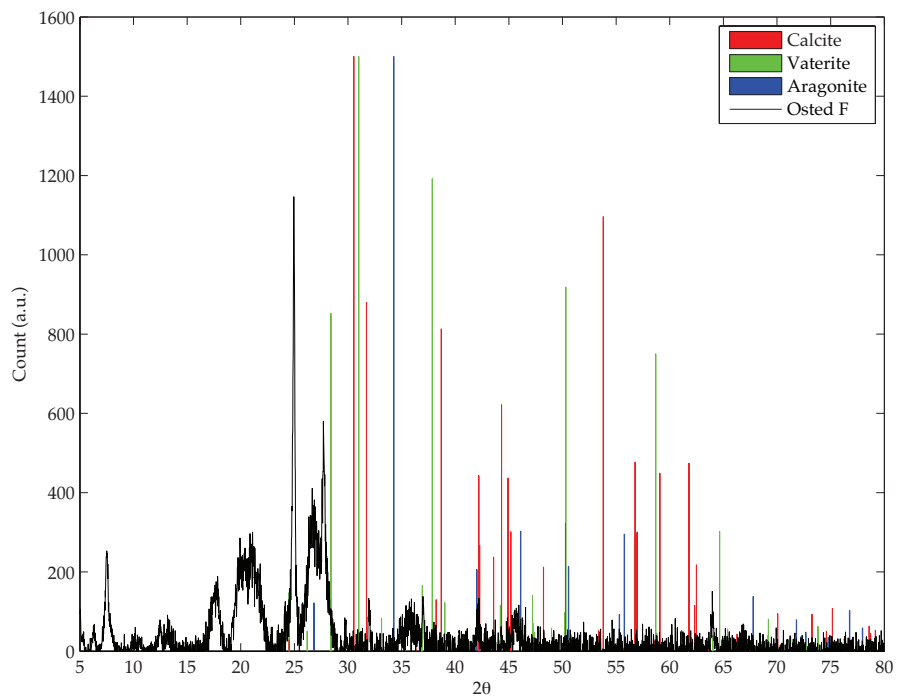


(b) Solrød forbruger

Figur 23: XRD resultater: Solrød.



(a) Osted vandværk



(b) Osted forbruger

Figur 24: XRD resultater: Osted.

Resultaterne har vist, at de optagne grafer er næsten identiske. Prøvernes udseende har bestemt peget i den retning. Dette resultat er en anelse overraskende, især for prøver opsamlet i Solrød og Osted hvor drikkevandet er temmelig hårdt og derfor var en forøget udfældning af kalk forventet. Dette viste sig ikke at være tilfældet. Det blev faktisk nødvendigt at tage særlige metoder i anvendelse for at fremskaffe den nødvendige mængde af materiale til XRD analyser. Disse ekstraordinære metoder involverede opløsning af cellulose filtre, udvaskning med ethanol og vand og gentagen tørring.

Fænomenet med små mængder af filtermaterialet kan forklares på forskellige måder. Først og fremmest kan det skyldes at kalken er opløst, og vil ikke falde ud indtil vandet kommer i kontakt med overflader i ledningsnettet. En anden kunne være, at kalkpartikler er mindre end 450 nm og kan derfor komme igennem filtre.

Peaks, som vises på Figur 22, Figur 23 og Figur 24, ligner resultater for prøver fra Vognsbøl Parken. Her er peaks, der repræsenterer aragonit, betydelig mindre. Selv om det er nærmest umuligt at se tydelige aragonit peaks på figurerne, kunne softwaren til XRD genkende typer af CaCO_3 som findes i prøverne. De anvendte parametre var *Minor Match* med begrænsninger til Ca, C, O elementer. Dette betyder at CaCO_3 udgør en lille del af den samlede sammensætning. Følgerne polymorfer blev identificeret:

- Taulov vandværk: aragonit, calcit
- Taulov forbruger: aragonit, calcit
- Solrød vandværk: aragonit, vaterit, calcit
- Solrød forbruger: aragonit, calcit
- Osted vandværk: aragonit, vaterit, calcit
- Osted forbruger: aragonit, calcit

4.3 KONKLUSION

Ifølge XRD undersøgelser fremmes der dannelse aragonit i stedet for calcit, når AMTechs anordninger anvendes. Dette blev bekræftet af forskellige typer af forsøg, både på vandværker som i laboratorium. Alle resultater peger på aragonit. Til gengæld skal man erkende, at resultater er mest tydelige ved høje koncentrationer af 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. I de viste resultater kunne aragonit slet ikke genfindes. Kalken er kun en af de mange forskellige bestanddele af bundfaldet, som også indeholder jernoxider. Det er vigtigt at nævne, at bundfaldet opsamlet under filtreringen af drikkevand på vandværker og hos forbrugere udgjorde en lille procent af den samlede mængde af opløst kalk til stede i vandet. Dette gælder for både behandlede og ikke behandlede prøver.

DISKUSSION

Udfældning af kalk er til gene for både de små som de store forbrugere af vand. Årsagen til problemet er det høje indhold af kalciumkarbonat, som er langsom om at opnå ligevægt. En anden årsag er behandling af vand, som forskyder ligevægten mod dannelsen af CaCO_3 og CO_2 frem for den opløselige form HCO_3^- . Kalcium er ikke den eneste udfordring i denne sammenhæng, men, som følge af det høje indhold af kalcium i jordskorpen, helt bestemt den mest relevante.

I løbet af årene blev mange mulige løsninger på kalkudfældninger undersøgt med forskellige resultater. Den mest kendte fremgangsmåde involverer fjernelse af de problematiske forbindelser Ca^{2+} og CO_3^- ved hjælp af teknikker som tilsætning af kemikalier, filtrering, RO. Alle disse metoder falder under betegnelsen udvidet vandbehandling, hvilket kræver en særlig tilladelse fra myndighederne. Alternativt til de meget invasive påvirkningsmetoder, kan man til formålet anvende en af de mange fysiske påvirkningsmetoder, som i modsætning til de klassiske blødgøringsmetoder, påvirker vandet uden at justere dets sammensætning. En anden signifikant forskel mellem de klassiske og de "alternative" teknikker til bekæmpning af kalkbelægninger er, at mens virkningen af blødgøring er bevist og veldokumenteret, er virkningen af de fysiske metoder meget omdiskuteret.

AMTech Aqua Miljø er et af rigtig mange firmaer der fremstiller anordninger til fysisk påvirkning af vand. Ifølge AMTech virker deres Kalkknuser ved at sende lyd impulser ind i vandrørene, som bryder kalk kæderne op, så de enkelte kalkkrystaller flyder med vandet i stedet for at sætte sig på overflader. Ifølge AMTech Aqua Miljø medfører anvendelse af Kalkknuseren et farvel til problemer med afkalkning, utætte vandhaner, stort forbrug af opvaskemidler og sæber, matte fliser og alle slags kalkbelægninger. Tilsvarende argumenter bliver brugt af alle producenter af tilsvarende anordninger. Spørgsmålet er: virker det? Der findes desværre intet entydigt svar, hverken i litteraturen eller hos forbrugere. Dette projekt tog udgangspunkt i tre forskellige mekanismer bag virkningen af Kalkknuseren:

1. Dannelse af vaterit og aragonit i stedet for calcit
2. Homogen kimdannelse i opløsningen
3. Dannelse af mindre partikler

AMTech har deltaget i forskellige undersøgelser der skulle vise virkningen af Kalkknuseren. Ifølge AMTech virker Kalkknuseren ved at sende lydbølger eller ultralyd bølger i vandet. Disse påvirker vandmolekylerne på en bestemt, men desværre ikke præcist beskrevet, måde. Anordninger, der udsender ultralyd fungerer normalt igennem kavitation. Både lyd- og ultralydbølger er for lange til at påvirke molekyler eller partikler på nogen måde [25]. De første undersøgelser viste, at Kalkknuseren ikke medfører kavitation, hvilket efterlader spørgsmålet om Kalkknuserens virkning ubesvaret.

Resultater foretaget i Del I viste, at ingen af de anvendte analyser kunne bruges direkte til at fastlægge Kalkknuserens effekt på hårdt vand. Dette kan skyldes at 1) Der er ingen effekt eller at 2) Påvirkningen er så subtil, at det ikke er muligt at spore den til ændringer i indholdet eller parametre af det analyserede vand. Det var derfor ikke muligt at sammenligne prøver fra UBHL (Taulov) og BEHL (Børkop) og finde forskelle i pH, ledningsevne, alkalinitet eller koncentrationer. Nogle enkelte tendenser blev observeret i dataene, men uden om den statistiske sikkerhed. Det blev vist, at de forskellige tendenser var modsigende til dette som ellers var forventet. Derudover blev det vist, at drikkevand i Børkop ikke er kalkfældende, men i ligevægt med aggressiv kuldioxid til stede.

Del II beviste, at udfældning af kalk kan overvåges meget mere effektivt med anvendelsen af høje koncentrationer. Til formålet anvendes også betydeligt højere reaktionstider. På vandværket bliver vandet udsat for "behandlingen" i ganske få sekunder. I laboratoriet blev reaktionsopløsninger behandlet i enten 30 eller 60 minutter. Analyserne viste, at i en overmættet opløsning falder størstedelen af kalken ud som følge af en homogen kimdannelse i opløsningen, mens en lille del, svarende til mængder af CaCO_3 i temmelig hårdt vand, forbliver opløst uanset om opløsningen er UBHL eller BEHL. Nogle enkelte observationer (f.eks. pH, ledningsevne målinger, induktionstider) tyder på at udfældningen sker hurtigere når Kalkknuseren anvendes. Dog var resultaterne ikke særlig reproducerbare, som vist i de tidligere kapitler. Værdier for pH og ledningsevne ser måske ud til at falde hurtigere i det ene tilfælde, men forskellene ligger inden for den naturlige variation. Lignede resultater blev opnået for zetapotential målinger. Disse værdier kan dog skyldes, at forudsætninger for analysen (bestemt partikelstørrelse, partikeludformning, ionstyrken) ikke blev opfyldt. Analysen er uegnet til formålet. Ifølge DLS resultater, var AMTech behandlede partikler større end partikler fremstillet uden nogen form for behandling. I disse undersøgelser blev UBHL og BEHL sammenlignet også med prøver fremstillet ved hjælp af ultralyd i den klassiske forstand. Disse partikler var, som forventet, mindre end partikler fremstillet som UBHL. AMTech, til gengæld, viser den helt modsatte tendens. En anden forskel mellem prøverne var at mens partikelstørrelsen af UBHL og US-Horn blev større med tiden, holdt AMTech fremstillede partikler nogenlunde konstante. Dette kan måske forklares med at AMTech behandlede partikler har opnået en konstant aggregat størrelse hurtigere end de andre typer af partikler.

DLS resultater blev baseret på 9 forskellige undersøgelser, mens de viste resultater er nogle gennemsnitsværdier. Ifølge litteraturen er DLS kun egnet for partikler mindre end ganske få μm . I denne undersøgelse var de beregnede værdier betydelig større. Målinger af pH, ledningsevne, turbiditet, induktionstid, koncentrationer, DLS og Zeta værdier har vist, at anvendelse af Kalkknuseren ikke medfører en homogen kimdannelse i opløsningen frem for dannelse af belægninger tæt på overflader. Dette var især tydelig som følge af koncentrationsmålinger. Mængden af den overskydende kalk er den samme i både UBHL og BEHL prøver. Den alternative forklaring på dette fænomen er at partikler var mindre end de anvendte $0.45 \mu\text{m}$. Ifølge DLS er de dannede partikler ikke mindre, men større som følge af Kalkknuserens virkning. Ifølge resultaterne skyldes anordningens virkning hverken en forøget udfældning i opløsningen eller knuste partikler.

Virkningen af Kalkknuseren kunne forklares med dannelse af aragonit frem for calcit. Dette blev vist til en vis grad af de samtlige typer af undersøgelser (udfældning med NaHCO_3 og CaCl_2 , udfældning med CaCO_3 , filtreringsforsøg). Resultaterne var mere tydelige med høje koncentrationer af reagenser, hvor forskelle kunne spores direkte til enkelte peaks. I tilfælde af filtreringsforsøg blev forskelle fastlagt ved hjælp af en software, som bruges sammen med en XRD. I udfældningsforsøg blev CaCO_3 udfældet som en blanding af vaterit og aragonit, som omdannedes langsomt til calcit. Dette er helt som forventet ifølge tidligere litteraturstudier. I filtreringsforsøgene blev aragonit og vaterit omdannet i betydelig grad til calcit. Dette kan tilskrives den lange reaktionstid. Ved for lang en reaktionstid omdannedes alle polymorfer til calcit uanset behandlingen. Dette tyder på, at AMTech behandling medfører en større stabilitet af aragonit. Med disse observationer i bagtanken kommer et andet spørgsmål: Hvilken indflydelse har aragonit på dannelse af kalkbelægninger?

Filtreringsforsøg på vandværker og hos forbrugere blev anvendt til at fastlægge hvorvidt den opstillede model er sandt. Prøverne blev udtaget i Taulov, Solrød og Osted, og sammenlignet med prøver udtaget fra Taulov før AMTech udstyr blev monteret. Ifølge resultaterne findes der mere aragonit i BEHL prøver, sammenlignet med de UBHL. Igen var forskelle bestemt ved hjælp af X'Pert Phillips Software med *Minor Search* som udgangspunkt. Prøverne bestod af jernoxider blandet med forskellige andre mineraler. CaCO_3 var under ingen omstændigheder en signifikant bestanddel af bundfaldet. I både Osted og Solrød, blev meget små mængder af prøver indsamlet. Dette var overraskende, drikkevandets hårdhed taget i betragtning. Disse resultater styrker de tidligere konklusioner om at Kalkknuseren ikke har nogen indflydelse på udfældning af CaCO_3 fra en overmættet opløsning. I Osted blev der udfældet betydelig større mængder af bundfald, hvilket fører til konklusionen at forekomst af CaCO_3 på filtrene er betinget af FeOOH mængder i drikkevandet.

Sammensætningen af prøverne er den samme, uanset om prøverne blev udtaget hos forbrugere eller på vandværker. Dette kan forklares med at Kalkknuseren ser ud til fremme dannelse eller stabilitet af aragonit frem for calcit. Denne påvirkning finder sted på vandværket, og ser ud til at holde igennem ledningsnettet når vandet når forbrugere. Det samme resultat blev opnået i alle fire tilfælde.

KONKLUSION

Følgende konklusioner blev draget fra undersøgelsen:

- Mekanismer bag AMTech behandlingen er uklar. Undersøgelser blev udført udelukkende med fokus på virkningen, mens fysiske modeller bag opfindelsen blev ignoreret. Der findes næsten ingen litteratur omkring fysisk påvirkning af hårdt vand.
- Partikler dannet som følge af AMTech behandlingen var større end UBHL partikler. De opnåede værdier for partikelstørrelse viste, at DLS er ikke helt egnet til formålet.
- En stor del af de anvendte analysemetoder (pH, ledningsevne, koncentrationer, turbiditet, induktionstider) viste igen signifikante forskelle mellem BEHL og UBHL prøver. De almindelige drikkevandsanalyser kan ikke bruges til undersøgelser af Kalkknuseren.
- Undersøgelser af Zetapotentialer viste ingen interessante tendenser. Forskelle mellem prøver bar ingen statistisk signifikans. Zetaværdier ændrede sig som funktion af tiden, hvilket tyder på at opnåelse af en ligevægt for kalkpartiklerne kræver tid.
- Kalkknuseren ser ikke ud til at fremme den homogene kimdannelse og udfældning af kalkpartikler i en opløsning. Dette blev vist ved gentagne undersøgelser. Undtagelsen ville være tilfælde hvor partiklerne er mindre end $0.45\mu\text{m}$, hvilket er usandsynligt, men kan ikke udelukkes.
- Gentagne analyser har vist, at når Kalkknuseren anvendes findes CaCO_3 i form aragonit frem for calcit. Under alle omstændigheder udgør CaCO_3 kun en lille del af de filtrerede prøver, så analysen er behæftet med usikkerhed.
- Konsekvenser for tilstedeværelse af CaCO_3 i form af aragonit kan ikke forudsiges på baggrund af de nuværende undersøgelser, som fokuserer på de direkte effekter af behandlingen.
- Sammensætningen af prøverne er den samme uanset om prøverne blev indsamlet på vandværker eller hos forbrugere. Dette tyder på, at behandlingens virkning holder igennem ledningsnettet.
- Konklusionerne kunne fortolkes med at behandlingen påvirker en lille del af kalken der findes i vandet. Denne del udfælder som aragonit i filtreringsprøver. Effekten af behandlingen er den samme på vandværker som hos forbrugere, fordi den del af kalken der udfældes på vandværket fortsætter uforstyrret igennem ledningsnettet.
- Aragonit har et højere opløselighedsprodukt end calcit, hvilket ved f. eks. 25°C vil holde 33% mere kalk i opløsning. Derfor kan en del af anordningens virkning sandsynligvis tilskrives denne faktor.

LITTERATUR

- [1] J.P. Andreassen. Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite in nano-aggregation or crystal growth. *Journal of crystal growth*, 274(1):256–264, 2005.
- [2] F. Chapelle. *Groundwater microbiology and geochemistry*. John Wiley & Sons Inc, 2001.
- [3] T. Chen, A. Neville, and M. Yuan. Calcium carbonate scale formation-assessing the initial stages of precipitation and deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 46(3): 185–194, 2005.
- [4] E. Chibowski, L. Hotysz, and A. Szczeń. Time dependent changes in zeta potential of freshly precipitated calcium carbonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1):41–54, 2003.
- [5] T. Cosgrove. *Colloid science: principles, methods and applications*. Wiley-Blackwell, 2010.
- [6] COWI. Central blødgøring af drikkevand. Internet, Januar 2013. http://www.naturstyrelsen.dk/Udgivelser/Aarstal/2011/Central_bloedgoering_af_drikkevand.htm.
- [7] E. Dalas. The effect of ultrasonic field on calcium carbonate scale formation. *Journal of crystal growth*, 222(1):287–292, 2001.
- [8] J.J. De Yoreo and P.G. Vekilov. Principles of crystal nucleation and growth. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 54(1):57, 2003.
- [9] MR Doosti, R. Kargar, and MH Sayadi. Water treatment using ultrasonic assistance: A review. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 2(2): 96–110, 2012.
- [10] M.H. Entezari and M. Tahmasbi. Water softening by combination of ultrasound and ion exchange. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(3):356–360, 2009.
- [11] R.W. Fairbridge and C.W. Finkl. *The encyclopedia of soil science*. Dowden, Hutchinson & Ross, 1979.
- [12] A. Fathi, T. Mohamed, G. Claude, G. Maurin, and B.A. Mohamed. Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate. *Water Research*, 40(10):1941–1950, 2006.
- [13] Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland GEUS. 270.000 boringer tilgængelige på nettet. Internet, Februar 2012. <http://www.geus.dk/>.
- [14] D. Hasson, D. Bramson, B. Limoni-Relis, and R. Semiat. Influence of the flow system on the inhibitory action of CaCO_3 scale prevention additives. *Desalination*, 108(1):67–79, 1997.

- [15] J.Y. Kim and B.J. Yoon. Electrophoretic motion of a slightly deformed sphere with a nonuniform zeta potential distribution. *Journal of colloid and interface science*, 251(2): 318–330, 2002.
- [16] P. Kjellin. X-ray diffraction and scanning electron microscopy studies of calcium carbonate electrodeposited on a steel surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 212(1):19–26, 2003.
- [17] P. Kjellin, K. Holmberg, and M. Nydén. A new method for the study of calcium carbonate growth on steel surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 194(1):49–55, 2001.
- [18] S. Kobe, G. Dražić, P.J. McGuinness, and J. Stražičar. The influence of the magnetic field on the crystallisation form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 236(1):71–76, 2001.
- [19] Y. Kojima, K. Yamaguchi, and N. Nishimiya. Effect of amplitude and frequency of ultrasonic irradiation on morphological characteristics control of calcium carbonate. *Ultrasonics sonochemistry*, 17(3):617–620, 2010.
- [20] P.G. Koutsoukos and C.G. Kontoyannis. Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80(5):1181–1192, 1984.
- [21] D. Langmuir, P. Hall, and J.I. Drever. *Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 1997.
- [22] M.G. Lioliou, C.A. Paraskeva, P.G. Koutsoukos, and A.C. Payatakes. Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz. *Journal of colloid and interface science*, 308(2):421–428, 2007.
- [23] M.D. Luque de Castro and F. Priego-Capote. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrasonics sonochemistry*, 14(6):717–724, 2007.
- [24] R.M. Maier, I.L. Pepper, and C.P. Gerba. *Environmental microbiology*, volume 397. Academic Press, 2009.
- [25] T.J. Mason and D. Peters. *Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications*. Woodhead Publishing, 2002.
- [26] AMTech Aqua Miljø. Dokumentation. Internet, Januar 2013. <http://www.kalkknuser.dk>.
- [27] G. Nehrke. *Calcite precipitation from aqueous solution: transformation from vaterite and role of solution stoichiometry*. PhD thesis, Universität Utrecht, Niederlande, 2007.
- [28] A. Pierre, J.M. Lamarche, R. Mercier, A. Foissy, and J. Persello. Calcium as potential determining ion in aqueous calcite suspensions. *Journal Of Dispersion Science And Technology*, 11(6):611–635, 1990.
- [29] P.G. Pownall. *The surface electrical properties of calcium carbonate*. PhD thesis, University of Bristol, 1987.
- [30] J.J. Prédali and J.M. Cases. Zeta potential of magnesian carbonates in inorganic electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 45(3):449–458, 1973.

- [31] G.J. Price, M.F. Mahon, J. Shannon, and C. Cooper. Composition of calcium carbonate polymorphs precipitated using ultrasound. *Crystal Growth & Design*, 11(1):39–44, 2010.
- [32] R. Santos, P. Ceulemans, D. François, and T. Van Gerven. Ultrasound-enhanced mineral carbonation. In *The 3rd European Process Intensification Conference*, 2011.
- [33] D. Siffert and P. Fimbel. Parameters affecting the sign and magnitude of the electrokinetic potential of calcite. *Colloids and surfaces*, 11(3):377–389, 1984.
- [34] O. Söhnel and JW Mullin. Precipitation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 60(2):239–250, 1982.
- [35] P. Somasundaran and GE Agar. The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 24(4):433–440, 1967.
- [36] W. Stumm. *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. John Wiley & Son Inc., 1992.
- [37] D.W. Thompson and P.G. Pownall. Surface electrical properties of calcite. *Journal of colloid and interface science*, 131(1):74–82, 1989.
- [38] J.A. Wojtowicz. The carbonate system in swimming pool water. *Journal of the Swimming Pool and Spa Industry*, 4(1):54–59, 2001.
- [39] W.J. Zhang. Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(3):877–885, 2011.