



Univerza v Mariboru

*Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo*



**DER EINFLUSS EINES ELEKTROGALVANISCHEN SYSTEMS AUF DIE
AUSFÄLLUNG VON KALK**

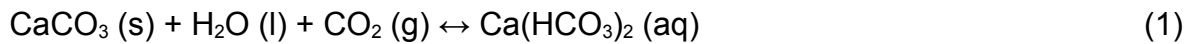
Marjana Simonič

*Fakultät für Chemie und Chemische Technologie,
Smetanova 17, 2000 MARIBOR, Slowenien*

Deutsche Übersetzung der Kurzfassung: Andrej KITAK
deutsche Überarbeitung: Dr. Marco Reiche

EINLEITUNG

Im Wasser kommen schwerlösliches Calciumcarbonat (CaCO_3) sowie leichtlösliches Calciumdihydrogencarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) entsprechend des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes vor:



In reinem Wasser mit einer Temperatur von $18\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die Löslichkeit von CaCO_3 etwa 13 mg/l . In CO_2 -gesättigtem Wasser können dagegen 1.890 mg/l CaCO_3 gelöst werden. Die CaCO_3 -Löslichkeit wird über die Konstante K_{sp} definiert.

CaCO_3 kann in drei Kristallmodifikationen auftreten: als Calcit (Abb. 1), als Aragonit (Abb. 2) oder als Vaterit. Gebildetes und ausgefallenes CaCO_3 , setzt sich in der Regel aus einer Mischung dieser Modifikationen zusammen, wobei das Auftreten von Calcit und Aragonit überwiegt. Der gebildete Anteil der auftretenden Kalkmodifikation ist dabei abhängig von den chemischen und physikalischen Randbedingungen, wie z.B. der Temperatur, dem pH-Wert, der Ionenkonzentration und der Anwesenheit von Fremdionen. Vaterit und Aragonit sind instabile Kalkmodifikationen, die sich mit der Zeit in die stabilste Form, das Calcit, umwandeln.

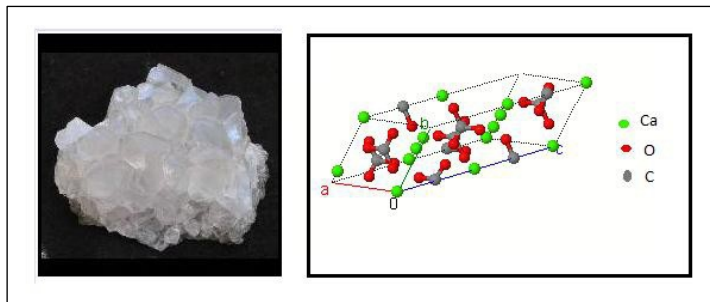


Abb. 1: Calcitkristall (links) und Schema der Kristallstruktur (rechts). [1]

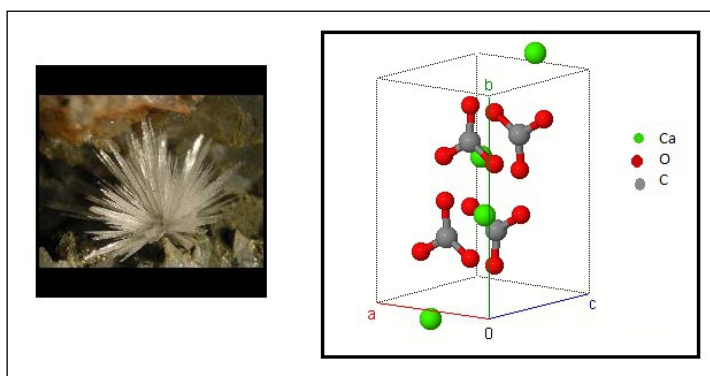
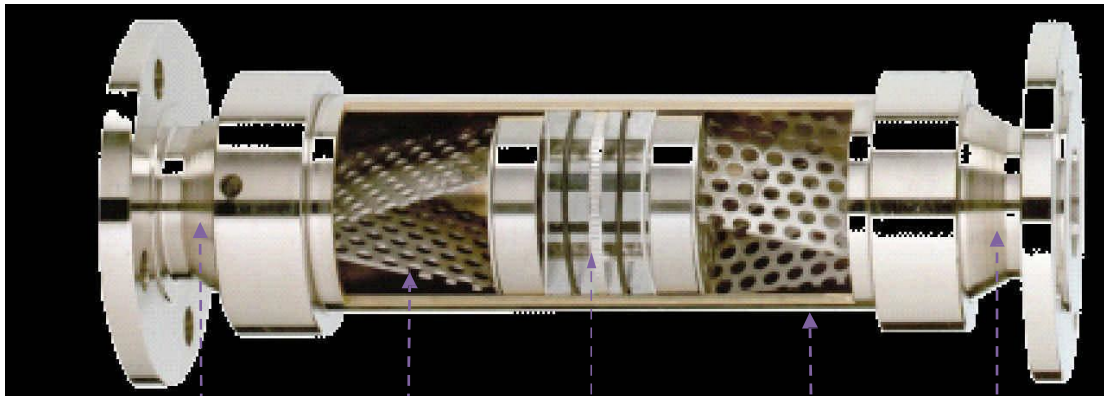


Abb. 2: Aragonit kristall (links) und Schema der Kristallstruktur (rechts). [1]

MATERIAL UND METHODEN

Galvanisches System zur Härtestabilisierung

Die Firma ION Deutschland GmbH ist der Entwickler und Hersteller des galvanischen Opferanodensystems **AQUABION®** (Abb. 3). Die Grundlage des AQUABION® bildet eine Opferanode, die von einer Messinghülse umschlossen wird. Die Anode besteht aus hochreinem Zink. Vor und hinter der Anode befinden sich zwei Verwirbelungskörper aus Edelstahl, die eine turbulente Strömung ermöglichen und somit Ablagerungen auf der Anode verringern.



DIN-Flansch Wirbelkörper Anode Messinggehäuse DIN-Flansch

Abb. 3: Schnittmodell eines AQUABION®.

Bei Kontakt mit Wasser bildet sich ein Lokalelement aus. Entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe liegt eine Spannung zwischen der Zinkanode und der Messingkathode von 0,7 – 1 V an. Zinkionen (Zn^{2+}) werden gelöst und reagieren mit den im Wasser vorhandenen HCO_3^{2-} -Ionen zu kristallinem Zinkcarbonat ($ZnCO_3$) (Gleichung 2). Bei Überschreitung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes bei sich ändernden Randbedingungen kann sich $CaCO_3$ an diesen Kristallisationskeimen anlagern und mit dem Wasserstrom abtransportiert werden (Gleichung 3). Der Kalk lagert sich dadurch weniger an den Rohroberflächen ab.



Analysierte Wasserproben

Zwei unterschiedlich behandelte Wasserproben sowie eine Kontrolle wurden bei 3 Probenahmen (01.06.2010, 09.06.2010 und 21.07.2010) analysiert, Probe 1: unbehandeltes Wasser, Probe 2: AQUABION®-behandeltes Wasser und Probe 3: permanentmagnetbehandeltes Wasser.

Durchführung der Wasseranalysen

Tabelle 1: Arbeitsvorschriften und Geräte

Parameter	Arbeitsvorschrift	Apparat
pH	SIST ISO 10523	pH – Meter Iskra MA5740
LF (mS/cm)	SIST EN 27888	Leitfähigkeitsmesser WTW LF 537
γCO_2 (mg/L)	38409-H7	Bürette
Ca und Mg (mg/L)	DIN 38406-E3	Bürette
Karbonathärte	DIN 38409-H6	Bürette
Zn (mg/L)	ISO/DIN 11885	ICP-MS/Perkin-Elmer Elan 6000

Der Langelierindex (LSI) wurde anhand der ermittelten Parameter berechnet. Entstandene Kristalle wurden mit einem Röntgenspektrometer (Abb. 4) sowie mikroskopisch analysiert.



Abb. 4: Bruker – Siemens Röntgenspektrometer.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 2: Analysenergebnisse der 3 Wasserproben an den 3 Probenahmetagen
Bestimmungen

Analyse	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Parameter									
pH	7,7	7,9	7,7	7,7	8,0	7,8	7,6	7,9	7,6
T (°C)	21,5	20,9	21,0	20,0	20,2	21,7	24,4	23,2	23,2
LF (µS/cm)	582	580	586	585	575	582	572	569	578
KH (°dH)	15,8	15,8	15,8	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9
GH (°dH)	18,4	18,4	18,4	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3
Ca (°dH)	13,4	13,4	13,4	13,1	13,1	13,1	13,4	13,4	13,4
NKH (°dH)	2,72	2,72	2,72	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34
Mg (°dH)	5,00	5,00	5,00	5,20	5,20	5,20	4,90	4,90	4,90
Zn (mg/l)	0,037	0,079	-	-	-	-	-	-	-
γCO₂ (mg/l)	8,1	5,3	8,3	8,5	4,4	6,7	10,2	5,4	10,3

Die Gesamt-, Karbonat- und nicht-Karbonathärte zeigte keine Unterschiede in den unterschiedlich behandelten Proben. Die Konzentration an freiem CO₂ war in AQUABION®-behandeltem Wasser geringer, als in unbehandeltem sowie magnetisch behandeltem Wasser. Vermutlich hat die Bildung von ZnCO₃, eine Verringerung des freien CO₂ verursacht.

Die Zinkkonzentration ist durch die AQUABION®-Behandlung von 37 µg/L auf 79 µg/L angestiegen. Das Verhältnis zwischen Zn- und Ca-Ionen stieg dadurch auf über $0,06 \times 10^{-3}$ an und begünstigt die Ausfällung von Aragonit. Bei einem Verhältnis unter $0,06 \times 10^{-3}$ wird dagegen die Calcitbildung begünstigt [4].

Nachweis der Kalkmodifikation

Färbetest mit Feiglscher Lösung

Durch die Zugabe von Feiglscher Lösung kann die Anwesenheit von Aragonit überprüft werden. Bei Vorhandensein von Aragonit tritt nach 2 min eine gräulich-schwarze Färbung ein, während sie bei Abwesenheit weiß bleibt und erst nach einer Stunde gräulich wird. Die Abbildungen 5a und 5b zeigen, dass nach einer anfänglichen Weißfärbung nach 2 min eine Braunfärbung zu erkennen war. Dies deutet darauf hin,

dass Aragonit in allen Wasseranproben vorhanden gewesen ist und kein Einfluss durch den AQUABION® oder den Permanentmagneten abgeleitet werden kann.



Abb. 5a: Direkt nach Zugabe von Feiglscher Lösung



Abb. 5b: 2 min nach Zugabe der Feiglschen Lösung

Röntgendiffraktometrie

In alle Proben konnte ein großer Anteil an Aragonit im Vergleich zu Calcit nachgewiesen werden. Der Anteil an Calcit war in unbehandeltem Wasser höher als in AQUABION®-behandeltem Wasser (Abb. 6).

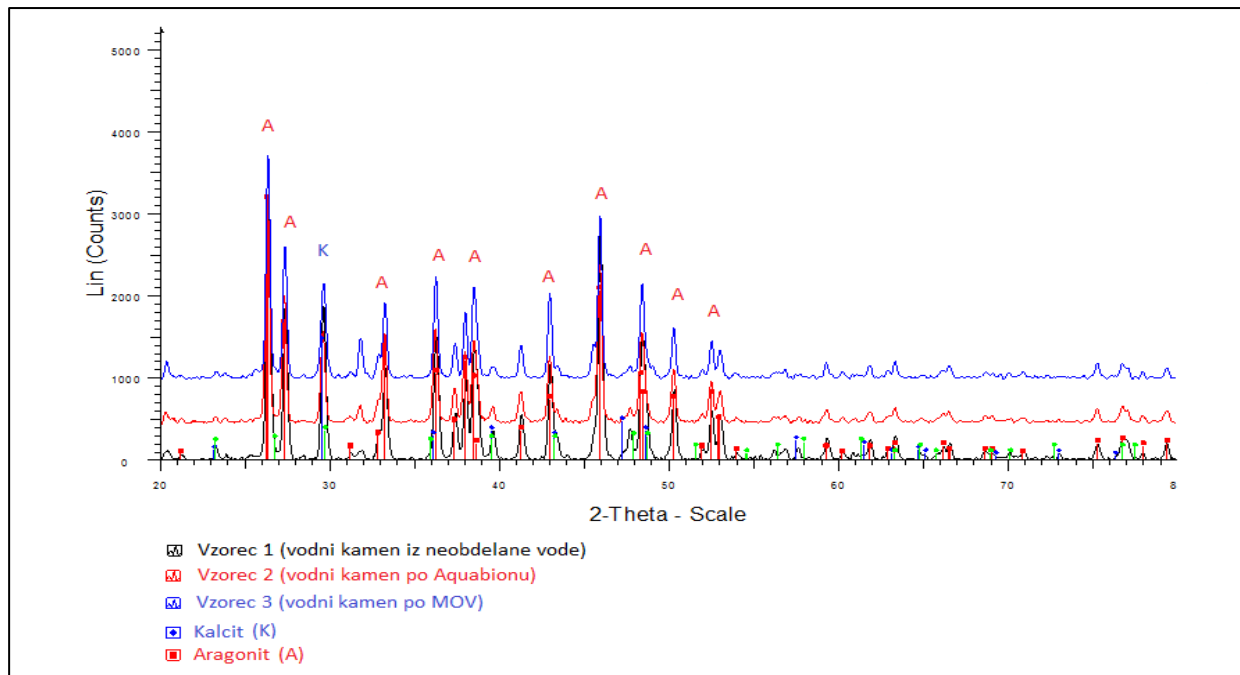


Abb. 6: Röntgendiffraktogram

Mikroskopie

In Abbildung 7 sind hauptsächlich nadelförmige Strukturen zu erkennen, die ebenfalls auf einen hohen Anteil an Aragonit schließen lassen.

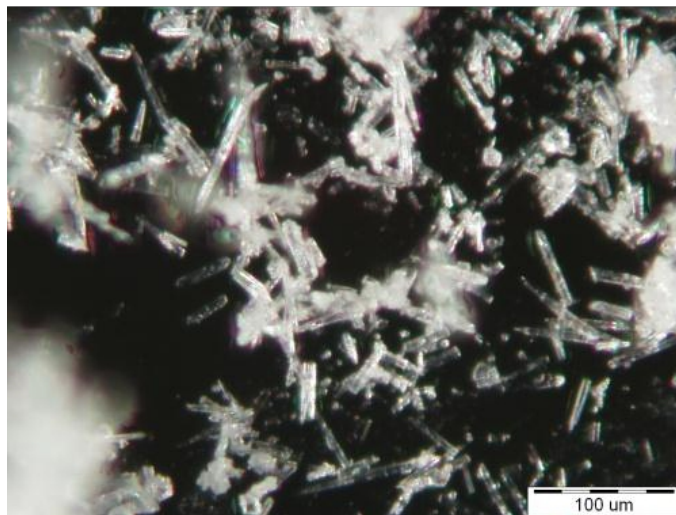


Abb. 7: Mikroskopische Aufnahme von gebildetem CaCO₃

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

In alle behandelten Wasserproben konnte Aragonit nachgewiesen werden. Der Anteil an Calcit war in unbehandeltem Wasser größer als in AQUABION®-behandeltem

Wasser. Eine Erhöhung der Zinkkonzentration nach dem AQUBION® konnte festgestellt werden. Ein Anstieg des LSI von 0,5 vor dem AQUBION® auf 0,8 nach dem AQUBION® zeigt eine leichte Zunahme des Kalkausfällungspotentials.

Der ausgefallene Kalk war sehr feinpulverig im Vergleich zum sich härter anführenden Kalk des unbehandelten Wassers.

Es ist zu vermuten, dass sich weniger anhaftende Kalkablagerungen bilden und somit einer Verkalkung der Rohrleitungen vorgebeugt werden kann. Besonders in der Warmwasseraufbereitung kann es zu bedeutenden Energieeinsparungen kommen. Da dem Trinkwasser keine Chemikalien zugesetzt werden und das Wasser nicht in seiner Qualität verändert wird, ist die Wasserbehandlung durch den AQUBION® als sehr schonend und umweltfreundlich anzusehen.

LITERATUR

[1] Mindat.org – the mineral and locality database <http://www.mindat.org/min-307.html>, <http://www.mindat.org/min-859.html> (dostop: november 2010)

[2] Doberšek, D., Goričanec, D., Krope, J., *The Influence of Physico – chemical Parameters on Water Scale Precipitation on Washing Machines´ Heaters*, Acta chim. Slov., 2007; 54/4, 719-724

[3] Coetzee, PP., Yacoby, M., *Scale reduction and scale modification effects inducet by Zn and other metal species in physical water treatment*, Department of Chemistry and Biochemistry, Rand Afrikaans University, Johannesburg, 2006.

[4] Freij, S., J., Godelitsas, A., Putnis, A., Crystal growth and dissolution processes at the calcite-water interface in the presence of zinc ions, Journal of Crystal Growth, 2005; 273, 535-545.

[5] Wada, N., Yamashita, K., Umegarki, T., Effect of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion, Journal of Crystal growth, 1995; 148, 297-304.

[6] Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lachmann, R., Studies of growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite, Journal of crystal rgowth,

1996; 158, 310-315.

[7] Yadav A.P., Katayama H., Noda K., Masuda H., Nishikata A., Tsuru T., Surface potential distribution over a zinc/steel Galvani couple corroding under thin layer of electrolyte, *Electrochimica Acta* 2007; 52, 3121-3129.