Kesselstein-Reduzierung und Kesselstein-Modifizierungseffekte durch Zn und andere Metallsorten bei der physikalischen Wasseraufbereitung

PP Coetzee*, M. Yacoby, S. Howell und S. Mubenga
Institut für Chemie und Biochemie, Rand Afrikaans University, PO Box 524, Johannesburg 2006, Südafrika

Zusammenfassung

Untersucht wurden die Auswirkungen von Zn und anderen Metallionen, die von einigen Vorrichtungen zur Wasseraufbereitung freigegeben werden, auf die Kristallisationskernbildung und die Kristallmorphologie bei Kalziumkarbonat. Insbesondere Zn verursachte eine deutliche Zunahme der Induktionszeit und führte zur Bildung von Kalziumkarbonat in Aragonit-Form statt Kalzit-Form. Diese Auswirkungen wurden quantifiziert. Ein Zn-/Ca-Mindestverhältnis von 0,06 x 10^{-3} war bei Zn erforderlich um messbare Auswirkungen zu verursachen. Bei [Ca]> 300mg dm^{-3} hatte das Hinzugeben von bis zu 100 mg dm^{-3} Zn eine zu vernachlässigende Wirkung auf die Kristallisationskernbildung und die Kristallmorphologie. Es wurde festgestellt, dass Cu nur halb so effektiv war wie Zn, während Mg im Vergleich zu Zn in Konzentrationen des Tausendfachen benötigt wurde um vergleichbare Effekte zu erzielen. Kolloidales Fe_2O_3verursachte eine Verkürzung der Induktionszeit. Der direkte Effekt von Zn auf die Bildung von Kesselstein belief sich auf 77±6% und wurde mit 300 mg dm-3 Ca-Lösungen, denen 200 mg dm^{-3} Zn hinzugegeben wurde, erreicht.

Einleitung

Wir haben bereits früher davon berichtet (Coetzee et al., 1996), dass in erster Linie Zn und andere Metallionen, die bei bestimmten, zur Verringerung von Kesselstein eingesetzten magnetischen und anderen physikalischen Einrichtungen zur Aufbereitung von Wasser (PWT) an den Flächen abgegeben werden, für die beobachteten Verringerungen des Kesselsteins verantwortlich sind. Wir haben gezeigt, dass insbesondere Spuren von Zn die Geschwindigkeit der Kristallisationskernbildung bei Kalziumkarbonat verlangsamen können und darüber hinaus - selbst unter Bedingungen, unter denen Kalzit die bevorzugte Kristallform wäre - die Kristallisation in Aragonitform fördern.

Diese Erkenntnisse scheinen wenigstens einige der häufiger vorzufindenden Behauptungen (Baker und Judd, 1996) aus dem Bereich der physikalischen Wasseraufbereitung zu erklären. Behauptungen wie z. B. bezüglich verringerter Kristallisation (Dalas und Koutsoukos, 1989) oder der Bildung eines weichen Kesselsteins mit geringerer Adhäsionsstärke (Ellingsen und Fjeldsend, 1982) sind in diesem Zusammenhang zu nennen. Möglicherweise gibt es direkt auf durch Vorrichtungen zur physikalischen Wasseraufbereitung erzeugte magnetische oder elektrische Felder bezogene Wirkungen. Die Kommentierung dieser Frage geht jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Die Tatsache, dass ionische Verunreinigungen Kristallisations-Reaktionen beeinflussen können, ist gut bekannt. So untersuchte Meyer (1984) z. B. die Wirkung von Verunreinigungen auf das Kristallwachstum bei Kalzit. Er berichtete, dass 2 $+10^{-7}$ mol dm^{-3} Zn^{2+} -Ionen die Kristallwachstumsrate bei Kalzit um 80% verringern können. Es wurden zahlreiche metallische und nicht metallische Ionen untersucht. Bei allen ergaben sich unterschiedliche Wirksamkeiten in der Beeinflussung von Kristallwachstumsraten. Es wurde keine offensichtliche Korrelation zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ionen und ihren Auswirkungen festgestellt. Dennoch wurde ein Modell auf der Grundlage der Blockierwirkung einer Verunreinigung an einer bestimmten Wachstumsstelle für den Hemmmechanismus angenommen.

Andere Forscher berichteten über die Rolle gelöster und suspendierter Fe-Arten, die entweder von magnetischen Vorrichtungen der Wasseraufbereitung abgegeben wurden oder im Wasser vorhanden waren. Pajaro und Pandolfo (1994) berichteten, dass auf fließendes Leitungswasser mit mehr als 5 mg dm^{-3} Eisenionen angewandte Magnetfelder die Bildung von $CaCO_3$ in Aragonitform verursachen. Sie mutmaßen, dass das Magnetfeld die Bildung komplexer Fe-Arten hervorruft die möglicherweise als Bildungszentrum für die Kristallisation von $CaCO_3$ dienen. Herzog et al. (1989) fanden heraus, dass verschiedene Formen von Eisen-Hydroxiden oder hydriertes Eisenoxid keinerlei Auswirkung auf die Niederschlagsrate von $CaCO_3$ zeigen. Das Vorhandensein von Fe als Sulfatsalz verringerte hingegen die Kristallisationsrate. Der Niederschlag wurde durch den Zusatz von Kalzit- oder Aragonit-Impfkristallen erzwungen und hing von der Fe-Konzentration ab; er war jedoch unabhängig von allen anderen Faktoren, einschließlich eines 3,5 T-Magnetfeldes. Bei einer Fe-Konzentration von 5,6 mg dm^{-3} (die von den Forschern als nicht untypisch für Grundwasser angesehen wird) wurde der Niederschlag um 120 Minuten verzögert. Es stellte sich heraus, dass die Bildung von Aragonit gefördert und die von Kalzit gehemmt wurde. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde angenommen, dass die Wirksamkeit von PWT-Vorrichtungen von der Menge des von der Vorrichtung abgegebenen Eisens abhängt. In einer Untersuchung von Hasson (Hasson und Bramson, 1985) wurde $FeCl_2$ $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen hinzugefügt und die Wirkung auf die Reduzierung von Kesselstein wurde untersucht. Man fand heraus, dass 1,2 bis 1,4 mg dm^{-3} Eisen die Menge an Kesselstein um 40% reduziert. Es wurden jedoch nur zwei Ergebnisse festgestellt. Caplan und Stegmayer (1987) fanden keine Auswirkungen. In vielen Fällen wird in der erwähnten Literatur (Ozaki et al., 1988, Miles et al., 1985, Tombacz et al, 1991) behauptet und experimentell nachgewiesen, dass kolloidale Fe-Suspensionen durch ein rechtwinklig zur Strömung ausgerichtetes Magnetfeld beeinflusst wurden. So wurde z. B. nachgewiesen, dass Hämatit unter bestimmten Bedingungen, wenn es einem Magnetfeld ausgesetzt wird, koaguliert. Diese Experimente wurden mit reinen Hämatit-Sols und unter Abwesenheit von kesselsteinbildenden Salzen durchgeführt.

Das Hauptziel der hier betrachteten Arbeiten bestand darin, den Einfluss von Zn auf den Prozess der Kristallisationskernbildung und die Kristallmorphologie von $CaCO_3$ zu untersuchen. Die Raten der Kristallisationskernbildung wurden quantifiziert und die Konzentrationslimits für Zn und Ca wurden mit Blick auf mögliche Anwendungen zur Reduktion von Kesselstein festgelegt.

Experimente

Instrumentarium

Für die routinemäßige Elementaranalyse wurden ein induktiv-gekoppeltes, plasma-optisches Emissionsspektrometer Varian Liberty (ICP-OES) sowie ein Atomabsorptionsspektrometer GBC 909 verwendet.

* an den jeglicher Schriftverkehr zu richten ist.
Tel.: (011) 489-7538; Fax (011) 4892819; E-Mail:ppc@rau.rau3.ac.zu; erhalten am 13. Juni 1997; angenommen in überarbeiteter Form am 19. September 1997

pH-Messungen wurden mit einem Forschungs-pH-Messer Orion 940 vorgenommen. **Kristallmorphologien** und die **Kristallstrukturen** von ausgefälltem $CaCO_3$ wurden mit einem Elektronenrastermikroskop (SEM) ISO-SS60 und per Röntgen-Diffraktion (XRD) mit einem Diffraktometer, dem Philips PW1729, festgestellt. **Partikelgrößen** wurden durch Foto-Korrelations-Spektroskopie mit einem Malvern Zetamaster bestimmt.

Lösungen

(i) H_2O

Entionisiertes Wasser mit einem elektrischen Widerstand von 18 MW wurde für Vorrats- und Testlösungen verwendet. Alle Lösungen wurden vor der Verwendung mit 0,45 mg Membranfilter gefiltert.

(ii) Übersättigtes $CaCO_3$

Übersättigte $CaCO_3$-Lösungen wurden durch eine Mischung geeigneter Dilationen aus 0,025 mol dm-3 $Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O und $NaHCO_3$ hergestellt. Der pH-Wert der $NaHCO_3$-Lösung wurde auf zwischen 7,2 und 7,6 angepasst mit zuvor HNO_3 (AR von Merck) um das vorzeitige Ausfällen bei der Mischung mit $Ca(NO_3)_2$ $4H_2O$ zu vermeiden. Unterhalb eines pH-Wertes von 7,2 waren die Kernbildungszeiten für einige in dieser Studie verwendeten Mischungen zu langsam. Der anfängliche pH-Wert wurde für eine bestimmte Anzahl von Experimenten konstant gehalten um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Mischungen wurden vor Beginn des Experimentes 15 Minuten lang bei Raumtemperatur aufbewahrt.

(iii) Versetztes $NaHCO_3$

Der Einfluss von Metallspuren auf die Induktionszeit des Ausfällens von $CaCO_3$ wurde durch die Versetzung von $NaHCO_3$-Lösungen mit verschiedenen Arten unmittelbar vor der Mischung mit der Kalziumlösung untersucht. Vorratslösungen der Metalle Ag, Cu, Zn, Ni, Fe und kolloidalem Fe_2O_3 wurden aus den Salzen $AgNO_3$ (AR Merck), $Cu(NO_3)$, $3H_2O$ (AR Merck), $ZnSO_4$ $7H_2O$ (AR BDH), $Ni(NO_3)_2$ $6H_2O$ (AR Merck) und $FeSO_4$ $7H_2O$ (AR Merck) hergestellt. Die Lösungen wurden durch Hinzufügen von 66 ml HNO_3 (AR Merck) pro 100 ml Lösung auf einen pH-Wert von 2,2 gebracht um die Hydrolyse zu verhindern. Nach der Herstellung wurden diese Lösungen in Behältern aus Polyethylen gelagert. Die Änderung des pH-Wertes nach Versetzen von $NaHCO_3$ mit bis zu 100 ml Spike war nur geringfügig (d. h. weniger als 0,1 Einheiten).
Die kolloidale Hämatitsuspension wurde wie folgt hergestellt: 25 ml 0,72 mol dm^{-3} $FeCl_3$ (endgültige Konzentration 0,018 mol dm^{-3}) wurde zu 975 ml kochender 0,004 mol dm^{-3} HCl hinzugefügt und 24 Stunden lang bei 100°C inkubiert. Die kolloidale Lösung wurde durch Ausflockung mit 0,15 mol dm^{-3} KCl gereinigt und nach dem Abschütten des Überstandes wieder suspendiert. Das Sol wurde in 0,001 mol dm^{-3} $HClO_4$ gelagert.

Verfahren

(i) Reinigungsverfahren

Wir versuchten die vorzeitige heterogene Kernbildung von $CaCO_3$ durch ein etwaiges Vorhandensein von verunreinigenden Partikeln zu verhindern, indem wir der Reinigung von Vorrichtungen und Lösungen äußerste Sorgfalt widmeten. Es wurden ausschließlich Gegenstände aus Glas und Polyethylen verwendet um alle unkontrollierten Quellen metallischer Verunreinigung bei den Experimenten zu eliminieren. Gegenstände aus Glas wurden mindestens 12 Stunden lang in 10%iges HNO_3 (AR Riedel de Haen) getaucht. Danach wurden sie ausgiebig mit entionisiertem Wasser gespült und einer Dampfreinigung von mindestens 10 Minuten Dauer unterzogen um eventuelle nicht lösliche Partikel an den Glasinnenflächen zu entfernen.

(ii) Messung von pH-Werten vs. Zeitkurven

Die Kristallisation von $CaCO_3$ aus übersättigten Lösungen wurde durch die Messung des pH-Wertes der Lösung im Laufe der Zeit verfolgt, bis die Reaktion abgeschlossen war. Die so aufgezeichneten pH-Wert vs. Zeit- oder Ausfällungskurven konnten dann zur Gewinnung von Informationen bezüglich Induktionszeiten und Zeiten der Kernbildung genutzt werden. Es wurde eine Batch-Methode verwandt, bei der Test- und Kontrollproben gleichzeitig in dreifacher Form unter exakt den gleichen Bedingungen gemessen werden konnten. Durch die Mischung geeigneter Mengen von $NaHCO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ Lösungen hergestellte $Ca(HCO_3)_2$ Lösungen waren immer in unterschiedlichem Maße übersättigt. Die Konzentration wurde jedoch so gewählt, dass die Lösung in Bezug auf die Ausfällung metastabil war. Die Ausfällung war daher thermodynamisch möglich, fand aber nicht sofort statt, da die Kernbildungsrate kinetisch zu langsam war. Die Ausfällung fand daher erst nach Erhitzung über verschiedene Zeitdauern auf 37°C statt, je nach Sättigungsindex und dem Vorhandensein ionischer Verunreinigungen. Es wurde mit äußerster Sorgfalt darauf geachtet, dass alle experimentellen Bedingungen wie Temperatur, Konzentration, Alter der Lösung, Zustand der Glasgeräte und der pH-Wert bei Test- und Kontrollmessungen exakt die gleichen waren.
Dieselben Lagerlösungen wurden für die Herstellung von Proben für Test- und Kontrollmessungen verwendet. Nach einer vorher festgelegten Wartezeit - von typischerweise 15 Minuten nach der Mischung - wurden Bechergläser mit Probelösungen auf einer magnetischen Vielpunkt-Mischvorrichtung (die Mischgeschwindigkeit war in allen Mischpositionen exakt die gleiche) in ein Wasserbad von 37°C gegeben. Der pH-Wert von sechs Lösungen, drei Test- und drei Kontrolllösungen wurde bis zur Vollendung der Reaktion gemessen, was durch das Konstantbleiben des pH-Wertes angezeigt wurde. Es wurde dieselbe pH-Sonde zur Kontrolle aller sechs Lösungen verwendet um zu gewährleisten, dass die Messungen vergleichbar waren. Die Sonde wurde zwischen den Messvorgängen abgespült um Kreuzverunreinigungen zu vermeiden.

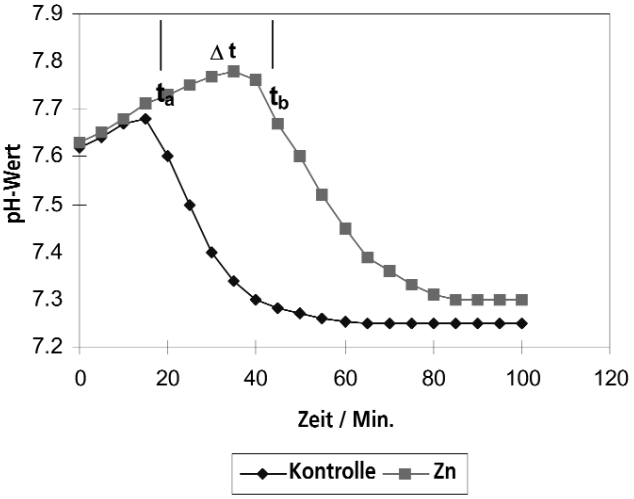
(iv) Kristallmorphologie

Bei Beendigung des Kristallisationsprozesses wurden die Kristalle gesammelt, vakuumgetrocknet und es wurden kleine Mengen davon für die Analyse unter dem Rasterelektronenmikroskop genommen. Kalzit-, Aragonit- und Vaterit-Kristallformen konnten leicht anhand der Kalzit-Rhomboeder, der Aragonit-Nadeln und der Vaterit-Scheiben identifiziert werden. Es war möglich die prozentuale Zusammensetzung bei solchen Proben zu schätzen, in denen Mischungen von Kristallmorphologien auftraten. Kristallstrukturen wurden darüber hinaus mittels XRD festgestellt. Die Kristallmorphologie ist ein wichtiger Parameter bei der Feststellung von Eigenschaften von Kesselstein. Kalzit wird normalerweise mit hartem Kesselstein in Verbindung gebracht, während Aragonit und Vaterit einen weicheren Typ Kesselstein verursachen könnten, der leicht zu entfernen ist. In dieser Frage ist es bisher jedoch noch nicht zu einem Konsens gekommen.
Wir fanden heraus, dass Aragonitkristalle aus reinen Lösungen glänzend weiß und flockig aussahen, während Kalzit eher schuppig und weniger glänzend war. Diese Beobachtungen sind natürlich ein wenig subjektiv. Die optische Inspektion von Kristallen, die sich während der Experimente bildeten, brachte jedoch frühe Hinweise darauf, wie die Kristallstruktur der Ausfällung sein würde.

Ergebnisse und Diskussion

Interpretation der ph-Wert vs. Zeitkurven

Die Wirkung von Ionen ohne Gitter, wie z. B. Zn^{2+}, das von Einrichtungen zur Aufbereitung von Wasser abgegeben wird, kann auf herkömmlichem Wege durch die zeitliche Verfolgung des pH-Wertes in der Niederschlagslösung, die diese Arten neben Ca^{2+} und CO_3^{2-} enthält, untersucht werden.



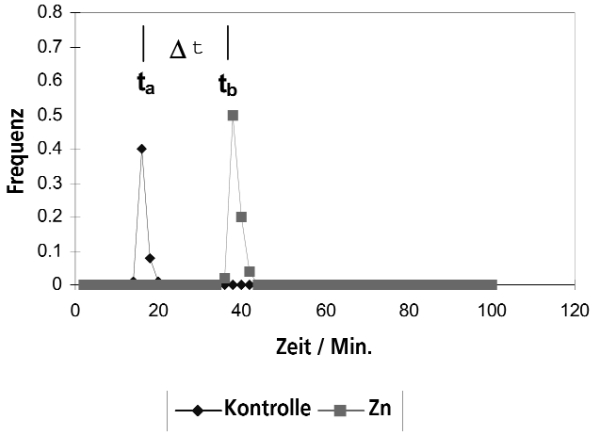


Abbildung 1
pH-Wert-vs. Zeit-Kurven für die Ausfällung von $CaCO_3$ aus 150 mg dm^{-3} Ca-Lösungen, Induktionszeit t_a (Kontrolle) und 150 mg dm^{-3} Ca + 50mg dm^{-3} Zn-Lösungen, Induktionszeit, t_b (Kontrolle).

Abbildung 2
Gaußsche Verteilung von Induktionszeiten bei der Ausfällung von $CaCO_3$ bei 37°C aus einer reinen Lösung (Kontrolle) und einer Lösung mit 30 mg dm^{-3} Zn (Zn).

Die als pH-Wert-vs. Zeit-Kurve bzw. Ausfällungskurve grafisch dargestellten Daten aus diesen Experimenten können dann zur Berechnung von Induktionszeiten verwendet werden, d. h. die Zeit vom Mischen der Reagenzien bis zum ersten Ausfällen. Niederschlagskurven von $CaCO_3$ aus einer reinen Lösung seiner Ionen (einschließlich der Gegenionen NO_3 und Na^+) und einer Lösung, die neben dem oben Genannten auch Spuren von Zn^{2+} und SO_4^{-2}-Arten enthält, werden in Abb. 1 gezeigt.
Die Kurven sind gekennzeichnet durch einen allmählichen Anstieg des pH-Wertes, der von der anfangs langsamen Freigabe von CO_2 aus der Lösung verursacht wird, wenn die Temperatur von Umgebungstemperatur (22°C in temperaturgeregelten Labors) auf 37°C erhöht wird. Die scharfe Abwärtsbewegung des pH-Wertes markiert den Beginn des Ausfällens von festem $CaCO_3$. Dieser Prozess wird begleitet von einem leicht milchigen Aussehen der Lösung. Sie markiert darüber hinaus das Ende des Kernbildungsprozesses und den Beginn der Kristallwachstumsphase. Die bei $CaCO_3$ als t_a und bei $CaCO_3$ mit Vorhandensein von Zn^{2+} als t_b bezeichnete Induktions- oder Kernbildungszeit und die Verzögerungszeit Dt, wobei

$$\Delta t = t_b - t_a$$

können dann grafisch festgelegt werden. Typischerweise verlängerten sich die Induktionszeiten bei Vorhandensein von Zn^{2+}. Diese Verlängerung im Vergleich zur Kontrolle wurde als experimenteller Parameter zur Untersuchung der Wirkung von Zn und anderer Metallionen auf die Ausfällrate von $CaCO_3$ verwendet. Es ist ebenfalls wichtig zu beachten, dass das Ausfällen bei Vorhandensein von Zn^{2+} bei einer höheren Temperatur begann. Alle Experimente wurden dreifach durchgeführt (3 Kontrollen und 3 Tests) und - wenn die Präzision unzureichend war - wiederholt. Es wurden die durchschnittlichen Induktionszeiten berechnet und die Standardabweichung von jedem Set wurde dazu verwendet um eine Gaußsche Verteilung aller Durchschnitte zu errechnen. Die Unterschiede zwischen den Positionen dieser Kurven, die mit ta und tb zusammenfallen, ergaben die Verzögerungszeit Dt. Die entsprechenden Gaußschen Verteilungen der Induktionszeiten werden in Abb. 2 dargestellt. Die optische Inspektion dieser Kurven ergaben einen guten Hinweis auf die Qualität der Daten, die die berechnete Verzögerungszeit unterstützten.

Enge Kurven ohne Grundlinien-Überlappung wiesen auf eine starke statistische Stützung eines bestimmten Dt-Wertes hin.

Die Wirkung von Zn-/Ca-Konzentrationsverhältnissen auf die Verzögerungszeit

Es wurde eine Reihe von Experimenten zur Feststellung der Mindestkonzentration durchgeführt, bei der es noch zu einer messbaren Wirkung auf die Induktionszeiten und Kristallmorphologie kommt. Gleichzeitig musste der obere Grenzwert für [Ca] (das in dieser Arbeit verwendete Symbol [ ] bezeichnet die Konzentration wie spezifiziert, z. B. mg dm^{-3} oder µg dm^{-3} und nicht notwendigerweise die molare Konzentration bei Gleichgewicht, die es üblicherweise bedeutet) bestimmt werden, ab dem das Hinzufügen von Zn eine zu vernachlässigende Wirkung zeigt. In der Tabelle 1 werden die Dt-Werte bzw. die für verschiedene Parameter beobachteten Verzögerungszeiten zusammengefasst.
Verzögerungszeiten verlängerten sich im Allgemeinen fast linear mit [Zn^{2+}] und verkürzten sich mit [Ca^{2+}]. Typische Kurven, die diesen Effekt aufzeigen, sind in Abbildung 3 zu sehen. Bei erhöhtem [Zn^{2+}] kam es zu einer Abflachung von Dt. Dies lässt sich besser illustrieren, wenn Dt wie in Abb. 4 als Funktion des [Zn]/[Ca]-Verhältnisses aufgezeigt wird. Trotz der Streuung bei den Punkten ist eine brauchbare Tendenz in der Abhängigkeit von Dt vom Verhältnisses Zn]/[Ca] erkennbar. Ein so geringes Massenverhältnis wie 0,06 x 10^{-3} (d. h. 0,06 mgZn/mgCa) kann immer noch zu einer messbaren Verzögerungszeit von ca. 9 Minuten führen und einen praktischen unteren Grenzwert des [Zn]/[Ca]-Verhältnisses darstellen. Eine starke Abflachung ist bei Verhältnissen oberhalb 2 x 10^{-3} zu erkennen, was als oberer Grenzwert genommen werden kann, über dem das Ertragsgesetz gilt. Jeder Punkt der Kurve repräsentiert durchschnittlich 3 bis 6 Wiederholungen. Die Daten sind die Ergebnisse unabhängiger Experimente, die von verschiedenen Forschern im Zeitraum eines Jahres durchgeführt wurden.
Das Limit von [Ca] würde am unteren Ende durch das Mindest-Sättigungsniveau markiert, bei dem es zur Ausfällung von $CaCO_3$ kommt. Theoretisch würde es zu einer Ausfällung kommen, wenn [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] > K_{sp} ($CaCO_3$). Je höher die Sättigung um so kleiner wird der metastabile Bereich. Dort, wo die Ausfällung für die ordentliche Messung von Induktionszeiten zu früh nach der Mischung equimolarer Lösungen von Ca^{2+} und HCO_3 auftritt, liegt die Konzentration bei knapp >300 mg Ca dm^{-3} in gefilterten (0,45 m) aus entionisiertem Wasser hergestellten Lösungen. Dieser Wert kann in Abhängigkeit z. B. von dem Vorhandensein und der Konzentration von kolloidalen Partikeln variieren, die beim Reinigungsvorgang nicht effizient entfernt wurden. Um die

TABELLE 1
VERZÖGERUNGSZEITEN, GEMESSEN FÜR VERSCHIEDENE IONEN OHNE GITTER, DIE ÜBERSÄTTIGTEN METASTABILEN $CA(HCO_3)_2$-LÖSUNGEN BEI 37°C HINZUGEFÜGT WURDEN. WARTEZEIT = 15 MINUTEN.

Versetzte Ionen Arten	µg·dm^{-3}	[Ca] mg·dm^{-3}	[ion]/[Ca] x 10^{-3}	Δt min
Zn^{2+}	10	75	0.13	24±5
	25	75	0.33	47±9
	50	75	0.66	68±6
	75	75	1.00	73±8
	100	75	1.33	78±5
Zn^{2+}	10	100	0.10	19±9
	25	100	0.25	34±7
	50	100	0.50	42±5
	75	100	0.75	53±6
	100	100	1.00	61±9
Zn^{2+}	10	150	0.06	9±3
	25	150	0.16	19±2
	50	150	0.33	30±2
	75	150	0.5	36±1
	100	150	0.66	42±3
	250	150	1.67	43±2
	500	150	3.33	109±1
Zn^{2+}	50	250	0.25	10±3
Zn^{2+}	25	300	0.08	-1±1
	50	300	0.16	0±1
	75	300	0.25	1±2
	100	300	0.33	2±1
Ag^{+}	100	100	1.00	0
Ni^{2+}	100	100	1.00	2±1
Mg^{2+}	10000	150	66.7	14
Mg^{2+}/Zn^{2+}	10000/50	150	667/0.33	21
Cu^{2+}	50	100	0.50	14±6
	100	100	1.00	28±12
Cu^{2+}/Zn^{2+}	50/50	100	0.5/0.5	29±4
	100/50	100	1.0/0.5	41±8
Fe^{2+}	50	100	0.5	4±2
	100	100	1.0	0±2
	500	100	5.0	1±2
	1000	100	10.0	7±3
haematite sol	1000	100	10.0	-13±3
Na_2HPO_4	$1x10^{-5}$ mol·dm^{-3}	150	$2.5x10^{-3}$	159
Na_2HPO_4	$1x10^{-6}$ mol·dm^{-3}	150	$2.5x10^{-4}$	5
$Na_2P_2O_7$	$1x10^{-6}$ mol·dm^{-3}	150	$2.5x10^{-4}$	252
$Na_2P_2O_7$	$1x10^{-7}$ mol·dm^{-3}	150	$2.5x10^{-5}$	30
EDTA	$1x10^{-5}$ mol·dm^{-3}	150	$.5x10^{-3}$	-16

Existenz eines solchen oberen [Ca] Grenzwertes zu demonstrieren, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, in denen Dt für Mischungen mit verschiedenem [Zn] und [Ca] festegestellt wurde. Die Ergebnisse werden in Abb. 5 dargestellt.
Die Kurven für das unterschiedliche [Zn] scheinen bei [Ca] bei ca. 300 mg dm^{-3} zu konvergieren. Dieser Wert wäre teilweise von experimentellen Variablen abhängig, die schwer zu steuern sind, wie z. B. Verunreinigung durch Partikel aus der Luft und Lösungen.

Massenausgleich-Prüfungen

Um festzustellen, ob es tatsächlich zu einer Ausfällung von Zn zusammen mit dem $CaCO_3$ kam und ob die Geschwindigkeit, mit der sich das $CaCO_3$ bildete, auf irgendeine Weise durch die Hinzufügung von Zn verändert wurde, wurden im Verlauf der Reaktion Prüfungen des Massenausgleichs unternommen. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen; die eine Hälfte einer jeden Probe wurde durch einen Filter von 0,45 mm gefiltert, während die andere Hälfte in Säure aufgelöst wurde. [Ca] und [Zn] wurden mit einem ICP-OES ermittelt. Die auf 8 Experimenten, die alle dreifach mit 150 mg dm^{-3} Ca-Lösung, der 50 mg dm^{-3} Zn hinzugefügt wurde, basierenden Ergebnisse werden in der Abb. 6 für Ca und Abb. 7 für Zn grafisch dargestellt.
Die Konzentration von aufgelöstem Ca weist im Laufe der Zeit einen stetigen Rückgang auf, und zwar sowohl bei den reinen Ca-Lösungen als auch bei den Lösungen, denen Zn hinzugegeben wurde. Die Menge an Ca in der Lösung ist jedoch beständig höher als im Falle der letzteren. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeit mit der $CaCO_3$ ausgefällt wurde, in den Zn enthaltenden Lösungen geringer war. Die Gesamtmenge [Ca] wie sie in den aufgelösten Proben festgestellt wurde, blieb auf dem Anfangsniveau während der gesamten Reaktion konstant, was bedeutet, dass alle Ca^{2+}-Ionen betroffen waren.
Das lösliche [Zn] ging im Laufe der Zeit und mit dem Verlauf der Ausfällung ebenfalls zurück, was darauf hinweist, dass Zn zusammen mit dem $CaCO_3$ ausgefällt wurde. Die Gesamtmenge an [Zn], wie sie nach der Filtration in dem aufgelösten Niederschlag ermittelt wurde, blieb jedoch während des gesamten Prozesses konstant auf dem Anfangsniveau. Dies bedeutete, dass es zu keinem Verlust von Zn auf Grund von Adsorption gekommen war.

Zeit-Effizienz der Zn^{2+}-Behandlung

Die Tatsache, dass Zn^{2+}-Ionen in eine Lösung mit HCO_3-Ionen gegeben wurden, bei einer Konzentration von bis zum Fünfzigtausendfachen des anfänglichen freien [Zn^{2+}] bedeutet, dass sich die Speciation der Lösung im Laufe der Zeit ändern wird. Das freie [Zn] wird weniger werden und seine Gleichgewichtskonzentration wird schließlich durch K_{sp} für $Zn(OH)_2$ bestimmt und die Bildungskonstanten für die Komplexierung von Zn^{2+} durch CO_3^{2-} und OH^- zur Bildung von $ZnCO_3$ (aq), $Zn(CO_3)_2^{2-}$(aq) und $Zn(HO)^+$ (aq) und $Zn(OH)_2$(aq)-Arten. Daher untersuchten wir die Wirkung, die diese Änderungen auf die Effektivität von

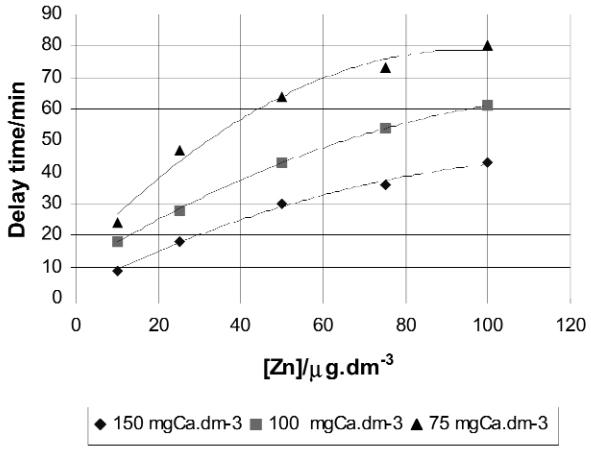


Abb. 3
Abhängigkeit der Verzögerungszeit, Dt von [Zn] bei konstantem [Ca].

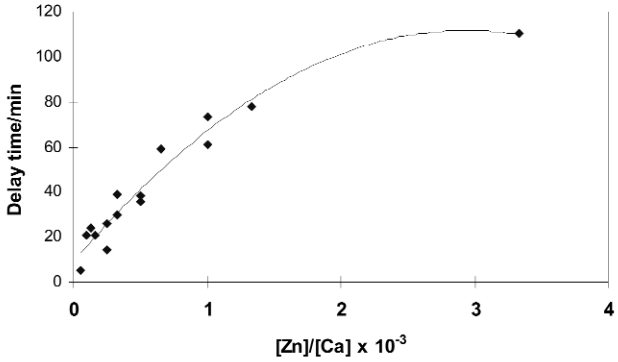
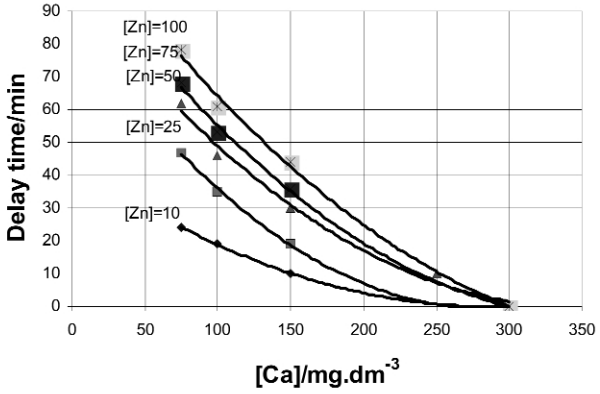


Abb. 4
Verzögerungszeit, Dt, als Funktion des Zn-/Ca-Verhältnisses



Zn-Arten bei der Produktion von Niederschlagsverzögerungen haben würden.
Es wurden equimolare Lösungen von $NaHCO_3$ mit 50 mg dm^{-3} an $ZnSO_4$ und $Ca(NO_3)_2$ $4H_2O$ (150 mg dm^{-3} von Ca^{2+}) gemischt und bis

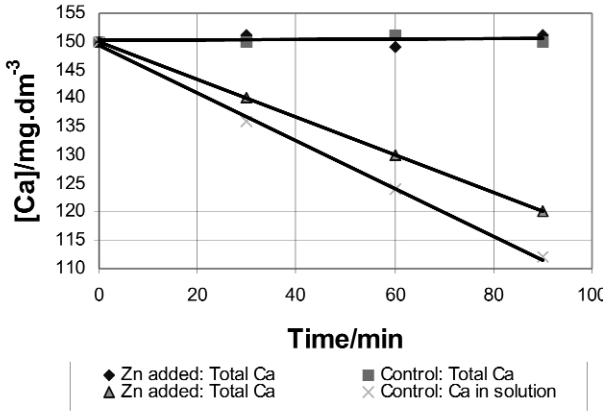


Abb. 6
Auswirkung von 50 mg dm-3 Zn auf [Ca] während des Niederschlags von $CaCO_3$, von 150 mg dm-3 Ca-Lösung verglichen mit einer Kontrolllösung ohne Zn

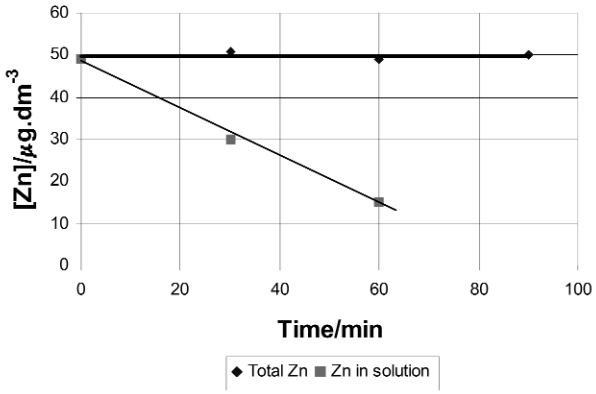


Abb. 7
Änderung bei [Zn] im Laufe der Zeit während des Niederschlags von $CaCO_3$, von 150 mg dm^{-3} Ca-Lösung mit 50 mg dm^{-3} Zn.

zu 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, bevor die Niederschlagsreaktion durch Erhitzen eingeleitet wurde; die Verzögerungszeiten wurden mittels pH-Messung festgestellt. Ein sehr langsamer Rückgang von Dt wurde bei mehr als 24 Stunden beobachtet. Dies Ergebnis deutet darauf hin, dass aktive Arten sich im Laufe der Zeit langsam zu inaktiven Arten entwickeln. Dies wurde auch durch polarografische Studien aus früheren Arbeiten (Coetzee et al., 1996) bestätigt. Abbildung 8 zeigt ein Verteilungsdiagramm, das die Veränderung der Artenkonzentration als eine Funktion von pH in einem Zn/Ca/HCO_3-System zeigt, die mittels Minteqa2 (Allison et al., 1991) berechnet wurde. Es ist offensichtlich, dass ca. 40% der Zn^{2+}-Ionen in $ZnCO_3$ (aq)-Arten umgewandelt werden, bei pH-Werten zwischen 7.7 und 8.2, also typischen Werten für die in dieser Studie verwendeten HCO_3-Systeme und für Trinkwasser.

Wirkung auf die Kristallmorphologie von $CaCO_3$

Die Rasterelektronenmikroskopie der niedergeschlagenen Kristalle bestätigte die Bildung von $CaCO_3$ in Aragonit-Form, wenn die ausgefällten Lösungen mit Spuren von

TABELLE 2
ZUSAMMENFASSUNG DES PROZENTUALEN ANTEILS VON KALZIT/ARAGONIT, DAS IM $CaCO_3$-NIEDERSCHLAG ENTDECKT WURDE, WENN CA-LÖSUNGEN MIT VERSCHIEDENEN IONEN UND KOLLOIDALEN LÖSUNGEN VERSETZT WURDEN

Spike-Arten	[Ca] $mg \cdot dm^{-3}$	[Spike Arten] $\mu g \cdot dm^{-3}$	%Kalzit, Aragonit	Zn/Ca $x10^{-3}$
Zn	150	10	100:0	0.06
Zn	150	25	75:25	0.16
Zn	150	50	20:80	0.33
Zn	150	75	0:100	0.5
Zn	150	100	0:100	0.66
Zn	150	250	0:100	1.67
Zn	150	500	0:100	3.33
Zn	100	10	40:60	0.10
Zn	100	25	50:50	0.25
Zn	100	50	5:95	0.5
Zn	100	75	0:100	0.75
Zn	100	100	0:100	1.00
Zn	75	10	30:70	0.13
Zn	75	25	15:85	0.33
Zn	75	50	0:100	0.66
Zn	75	75	0:100	1.00
Zn	75	100	0:100	1.33
Ni	100	100	100:0	1.00
Ag	100	100	100:0	1.00
Cu	100	50	90:10	0.05
Cu	100	100	5:95	1.00
Cu + Zn	100	50:50	0:100	0.5/0.5
Fe^{2+}	100	100	75:25	1.00
Fe^{2+}	100	1000	90:10	10.0
haematite	100	1000 2000	65:35 75:25	10.0 20.0
Na_2HPO_4	$1x10^{-6}$ $mol \cdot dm^{-3}$	150	100:0	$2.5x10^{-3}$
NaP_2O_7	$1x10^{-6}$ $mol \cdot dm^{-3}$	150	100:0	$2.5x10^{-3}$

Zn^{2+}-Ionen behandelt wurden. $CaCO_3$-Lösungen, denen kein Zn^{2+} hinzugefügt wurde, ergaben durchweg Kalzitkristalle. Kalzit-/Aragonit-Prozentsätze, die für verschiedene Zn/Ca-Massenverhältnisse gefunden wurden, werden in Tabelle 2 zusammengefasst.
Aus der Tabelle 2 geht klar hervor, dass Aragonit die bevorzugte kristallografische Form bei $CaCO_3$ war, wenn die Ausfällung bei Vorhandensein kleiner Mengen von Zn stattfand. Bei Zn/Ca-Massenverhältnissen von mehr als 0,5 x 10^{-3} entstanden 100% Aragonitkristalle und es gab keine Spur von Kalzit. Bei kleineren Verhältnissen bis hinunter auf 0,06 x 10^{-3} wurden immer größere Mengen von Kalzit gefunden, das mit dem Aragonit ausgefällt wurde. Unterhalb von 0,06 x 10^{-3} bildete sich hauptsächlich Kalzit.

Auswirkungen organischer und anorganischer Verunreinigungen

Verschiedene organische und anorganische Komplexbildner wurden auf ihre Wirkung auf die Effizienz von Zn in Bezug auf die Verlängerung von Kernbildungszeiten bei $CaCO_3$ getestet und indirekt wurde die Geschwindigkeit der Bildung von Kesselstein untersucht. Chlorid wurde getestet, weil es relative starke $ZnCl_3$-Komplexe bildet und in Wasser immer vorhanden ist. In Testlösungen mit 150 mg dm^{-3} Ca und 100 mg dm^{-3} Zn wurde entdeckt, dass bis zu 400 mg dm^{-3} Cl toleriert werden kann, bevor ein Rückgang von Dt wahrnehmbar wird. Bei 1600 mg dm^{-3} ging Dt um 40% zurück. Bei einer Konzentration von 1 mg dm^{-3} verursachten organische Säure-Anionen wie Acetat eine 70%ige Reduzierung von Dt, während starke Chelationsmittel wie EDTA einen Rückgang um 100% verursachten. Acetat und EDTA bilden Komplexe sowohl mit Zn als auch mit Ca. Die Gesamtwirkung von Zn auf die Ausfällung von $CaCO_3$ wird daher in solchen Systemen reduziert.

Auswirkungen anderer Metall- und anionischer Arten

In früheren Arbeiten hatten wir herausgefunden, dass anderen Metallionen wie z. B. Cu^{2+}, Ni^{2+} und Fe^{2+}, die von einigen PWT-Einrichtungen freigegeben werden (Coetzee et al., 1996) und nicht metallische ionische Arten, die in Industriewasser vorkommen können, die Kristallisationskernbildungsrate von $CaCO_3$ auf verschiedene Weise beeinflussen. Dies reicht von erheblichen Verlängerungen der Induktionszeiten (sogar noch längere als der für Zn gefundenen Zeiten), die von bestimmten Phosphaten eingeleitet werden bis nahezu keiner Wirkung bei Metallen wie Ni und negativen Wirkungen durch Chelationsmittel wie EDTA. Cu^{2+} verursachte Dt-Werte, die etwa halb so groß waren wie die bei Zn^{2+}, während Mg^{2+} weit weniger wirksam war und die tausendfache Konzentration erforderte als dies bei Zn der Fall war um vergleichbare Effekte zu erzielen. Auswirkungen auf die Kristallmorphologie scheinen ebenfalls zu variieren. Metallionen leiteten im Allgemeinen die Bildung von Aragonit ein, während in Lösungen mit kleinen Mengen von Phosphaten Kalzit entstand. Ni^{2+} und Ag^{+} brachten jedoch Kalzit hervor. In den Tabellen 1 und 2 werden die Ergebnisse für Änderungen von Verzögerungszeiten und der Kristallmorphologie bei einigen getesteten Arten zusammengefasst. Die erzielten Resultate bei Mischungen von entweder Mg^{2+} oder Cu^{2+} deuten darauf hin, dass die Wirkungen weder synergistisch noch vollständig kumulativ waren, d. h. die beobachteten Verzögerungszeiten waren bei der Mischung geringer als die Verzögerungszeiten bei separat gemessenen Metallen derselben Konzentrationsverhältnisse.
Die Wirkung von Fe - sowohl gelöstem Fe als auch kolloidalen Eisenoxiden - wurde wegen der häufigen Bezugnahme in der Literatur auf die mögliche Rolle von Fe-Arten in der magnetischen Wasseraufbereitung recht detailliert untersucht.

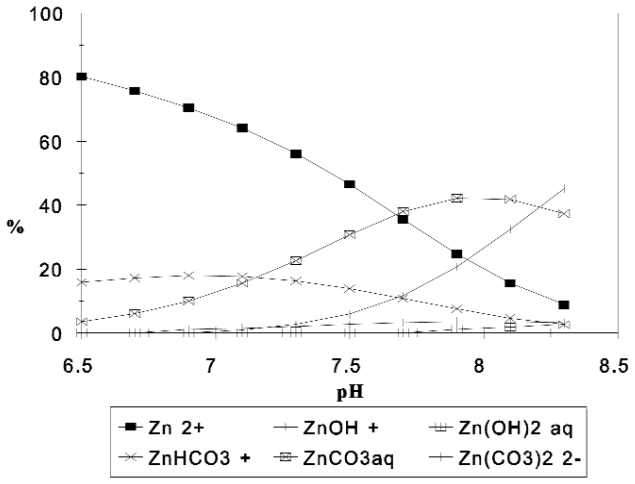


Abb. 8
Verteilungsdiagramm von Zn-Arten in einer 150 mg dm^{-3}-$CaCO_3$-Lösung mit 100 mg dm^{-3} Zn

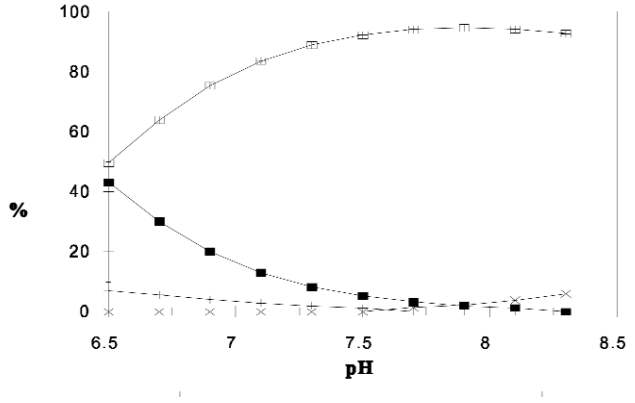


Abb. 9
Verteilungsdiagramm von Ni-Arten in einer 150 mg dm^{-3}-$CaCO_3$-Lösung mit 100 mg dm^{-3} Ni

Da keine der Vorrichtungen, die in der früheren Studie getestet wurden (Coetzee et al., 1996), mehr als 100 mg dm^{-3} Fe freigab, wurde beschlossen eine $Ca(HCO)_2$-Lösung mit 50, 100 und 1000 mg dm^{-3} Fe zu testen. Eine minimale Menge an Säure wurde den Fe-Lösungen hinzugegeben um die Hydrolyse zu verhindern und sicherzustellen, dass das Eisen in Fe^{2+}-Form vorlag, wenn es der $Ca(HCO)_2$-Lösung hinzugegeben wurde. Die Tabellen 1 und 2 zeigen, dass die Auswirkungen auf die Kernbildungsgeschwindigkeit und die Kristallmorphologie minimal waren.
Tests mit dem Hämatit-Sol erbrachten Ergebnisse, die auf verkürzte Induktionszeiten hinweisen, d. h. erhöhte Kernbildungsgeschwindigkeiten und darüber hinaus eine geringe Wirkung auf die Kristallmorphologie. Die erhöhten Kernbildungsgeschwindigkeiten machen Sinn, da die Hämatit-Kolloide als Impfkristalle agieren könnten, was dann den heterogenen Kernbildungsprozess verstärken könnte.
Zur Zeit werden die Auswirkungen untersucht, die von anderen Arten als Zn eingeleitet werden; Ziel ist die Entwicklung eines theoretischen Modells, das erklärt, warum bestimmte Metalle Auswirkungen zeigen und andere nicht.

Möglicher Mechanismus

Die Frage, warum Zn bei der Verursachung von erhöhten Kernbildungszeiten und der Unterstützung der Bildung von Aragonit statt Kalzit effizienter als andere Metallionen zu sein scheint, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht umfassend beantwortet werden. Es kann jedoch festgestellt werden, dass die tatsächliche Speciation des Metalls in Karbonatmedien mit einiger Sicherheit eine wichtige Rolle spielt. Wenn man das in Abb. 9 dargestellte Verteilungsdiagramm für Ni im Karbonatmedium mit der in Abb. 8 gezeigten Verteilung von Zn vergleicht, wird deutlich, dass die freie Metallfraktion bei einem pH-Wert von 8 erheblich geringer ist als im Fall von Ni. Diese könnte auf einen Mechanismus hinweisen, der freie Metallionen involviert. Es ist bekannt, dass Metallionen die Wachstumsgeschwindigkeit von Kalzitkristallen in unterschiedlichem Maße verlangsamen können (Meyer, 1984). Nebenbei bemerkt ist auch Zn in dieser Hinsicht sehr effektiv, hat jedoch keine Wirkung auf die Wachstumsrate von Aragonitkristallen. Unsere Ergebnisse weisen daher auf die Beteiligung von Verunreinigungsionen während des Kristallisationskernbildungsprozess hin, während sich die von Meyer berichteten Ergebnisse auf die Phase des Kristallwachstums beziehen.

Mögliche Anwendungen: Reduzierung der Bildung von Kesselstein

Die potenzielle Verwendung dieser Phänomene in Anwendungen zur Verringerung von Kesselsteinbildung wurde in Experimenten untersucht, bei denen (14 dm^{-3} h^{-1}) mit Zn versetzte übersättigte $Ca/HCO_3)_2$-Lösungen durch Glasspulen (1 m x 6 mm) gepumpt und bei 70°C in ein Wasserbad getaucht wurden. Die Menge Kesselstein, die sich gebildet hatte, wurde dann ermittelt durch Pumpen von 6%iger Salpeter-Essigsäure durch die Spulen um den Kesselstein aufzulösen und dann das [Ca] mittels ICP-OES festzustellen. Es wurde eine Verringerung der Kesselsteinbildung um 77±6% bei 10 Wiederholungen unter Einsatz von 300 mg dm^{-3}-Lösungen, denen 200 mg dm^{-3} Zn hinzugefügt wurden, erreicht. Die Möglichkeit einer Zn-Behandlung zur Verringerung von Kesselstein wird noch untersucht.

Schlussfolgerungen

Aus den Ergebnissen geht deutlich hervor, dass Spuren von Zn die Kristallisationskernbildungsrate von $CaCO_3$ deutlich hemmen können. Diese Wirkung wurde anhand von Verzögerungszeiten quantifiziert. Grenzwerte der Zn-/Ca-Konzentrationsverhältnisse, die nötig sind um messbare Auswirkungen zu verursachen, wurden ermittelt. Es wurde gezeigt, dass die Bildung von Aragonit statt Kalzit bei einem Zn-/Ca-Konzentrationsverhältnis vom mehr als 0,06 x 10^{-3} eintritt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass diese Auswirkungen in einer simplen Laboranwendung die Verringerung der Bildung von Kesselstein verursachen können. Die Auswirkungen anderer Metallionen, die von PWT-Einrichtungen freigegeben werden, stellten sich als sehr viel geringer heraus als im Falle von Zn^{2+}.

Danksagung

Wir danken der Water Research Commission of South Africa für ihre finanzielle Unterstützung.

Literatur

Allison, JD., Brown DS und Novo-Gradac KJ (1991) Miatequ2/Prodefa2, a geochemical assessement model for environmental systems EP A(60013-91/021).
Baker JS und Judd II (1996) Magnetic amelioration of scale formation. Water Res. 30 247-260.
Caplan G und Stegmayer F (1987) Field study: Electromagnetic device to treat a water tube boiler. Int. Water Conf. 28 267-274.
Coetzee PP, Yacoby MI, Howell S (1996) the role of zinc in magnetic and other physical water treatment methods for the prevention of sacle. Water SA 22 319-326.
Dalas E. und Koutsoukos PG (1989) The effect of magnetic fields on caslcium carbonate scale formation. J. Cryste. Growth 96 802-806.

Ellingsen, FT und Fjeldsend O (1982) A revue of scale formation and scale prevention with emphasis on magnetic water treatment. SS IW3A Congress 8 12-19
Hasson D und Bramson D (1985) Effectiveness of magnetic water treatment in suppressing calcium carbonate scale depositions. Ind. Eng. Chem. Porcess Des. Dev. 24 588-592
Herzog RE, Quihong S, Patin N und Katz JL (1989) Magnetic water treatment. The effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth. Langmuir 5 861-867.
Meyer HJ (1984) The influence of impurities on the growth rate of calcite. J. Cryst. Growth 66 639-646.
Miles JJ, Chantrell RW und Paker MR (1985) Model of magnetic-field-induced ordering in dispersions of fine paramagnetic particles. I Appl. Phys. 57 4271-4273.
Ozaki M. Egami T, Sugiyama N und Matijevec G (1988) Agglomeration in collodial haematite dispersion due to weak magnetic interaction. J. Coll. Int. Sci. 126 212-219.
Pajaro G und Pandolfo L (1994) Magnetic treatment of water end scaling deposit, Annali di Chimica 84 271.
Tombacz E, MA C, Busch KW und Busch MA (1991), Effect of a weak magnetic field on haematite sol in stationary and flowing systems. Coll. & Polymer Sci. 269 278-289.