

Efekt redukcji i zmiany struktury osadów wskutek działania Zn i innych metali w fizycznym uzdatnianiu wody

PP Coetzee*, M. Yacoby, S. Howell i S. Mubenga

Institut Chemii i Biochemii, Rand Afrikaans University, PO Box 524, Johannesburg 2006, Republika Południowej Afryki

Streszczenie

Zbadano wpływ Zn i jonów innych metali uwalnianych przez niektóre systemy uzdatniania wody na zarodkowanie krystalizacji i morfologię kryształów węglanu wapnia. W szczególności Zn powodował znaczne wydłużenie czasu indukcji (tworzenia zarodków krystalizacji – przyp. tłum.) i prowadził do tworzenia się węglanu wapnia w formie aragonitu zamiast kalcytu. Efekty te zostały określone ilościowo. Aby Zn powodował istotne skutki, wymagany był minimalny stosunek Zn/Ca wynoszący $0,06 \times 10^{-3}$. Przy zawartości jonów wapnia $[Ca] > 300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ zwiększenie zawartości Zn do $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ miało znikomy wpływ na zarodkowanie krystalizacji i morfologię kryształów. Stwierdzono, że Cu był tylko w połowie tak skuteczny jak Zn, natomiast Mg był potrzebny w stężeniach tysięcy razy większych niż Zn, aby osiągnąć porównywalne efekty. Koloidalne Fe_2O_3 powodowało skrócenie czasu reakcji indukcji (tworzenia zarodków krystalizacji – przyp. tłum.). Bezpośredni wpływ Zn na proces (zmniejszenia ilości – przyp. tłum.) tworzącego się kamienia kotłowego wyniósł $77 \pm 6\%$ i został osiągnięty przy zastosowaniu roztworów o stężeniu Ca $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, do których dodano Zn w ilości $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Wprowadzenie

Jak już wcześniej donosiliśmy (Coetzee et al., 1996), szczególnie Zn i inne jony metali, uwalniane powierzchniowo przez niektóre urządzenia magnetyczne i inne urządzenia do fizycznego uzdatniania wody (PWT (*ang*) *Physical Water Treatment*, fizyczne uzdatnianie wody - przyp. tłum.), są odpowiedzialne za widoczną redukcję ilości powstającego kamienia kotłowego. Wykazaliśmy, że nawet śladowe ilości Zn mogą spowalniać tempo zarodkowania krystalizacji węglanu wapnia i, co więcej, sprzyjać krystalizacji w formie aragonitu, nawet w warunkach, w których kalcyt byłby priorytetową formą krystalizacji.

Wyniki te wydają się wyjaśniać przynajmniej niektóre z bardziej powszechnych twierdzeń (Baker i Judd, 1996) z dziedziny fizycznego uzdatniania wody. W tym kontekście należy wymienić takie twierdzenia, jak te dotyczące redukcji krystalizacji (Dalas i Koutsoukos, 1989) lub tworzenia się miękkiego kamienia kotłowego o mniejszej sile przylegania (Ellingsen i Fjeldsend, 1982). Mogą występować efekty bezpośrednio związane z polami magnetycznymi lub elektrycznymi generowanymi przez fizyczne urządzenia do uzdatniania wody. Komentowanie tej kwestii wykracza jednak poza zakres niniejszego opracowania.

Dobrze znany jest fakt, że domieszki jonowe mogą wpływać na reakcję krystalizacji. Na przykład Meyer (1984) badał wpływ obecności domieszek na wzrost kryształów w kalcycie. Podał on, że $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (prawdopodobnie 2×10^{-7} – przyp. tłum.) jonów Zn^{2+} może zmniejszyć szybkość wzrostu kryształów kalcytu o 80%. Zbadano wiele jonów metali i niemetalu. Stwierdzono, że mają różną skuteczność oddziaływania na szybkość wzrostu kryształów. Nie znaleziono oczywistej korelacji pomiędzy fizycznymi i chemicznymi właściwościami jonów a ich oddziaływaniem. Niemniej jednak, dla mechanizmu inhibicji, przyjęto model oparty na efekcie blokowania wzrostu kryształów poprzez domieszkowanie. Inni badacze raportowali o roli rozpuszczonych i koloidalnych form Fe, wytwarzanych przez magnetyczne urządzenia do uzdatniania wody, lub obecnych w wodzie. Pajaro i Pandolfo (1994) podkreślali, że pole magnetyczne, zastosowane w przypadku płynącej wody wodociągowej zawierającej więcej niż $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ jonów żelaza, powodowało powstanie CaCO_3 w formie aragonitu. Domniemają, że pole magnetyczne powoduje powstawanie złożonych postaci Fe, które mogą służyć jako baza do krystalizacji CaCO_3 .

Herzog et al. (1989) stwierdzili, że różne formy wodorotlenków żelaza lub uwodnionego tlenku żelaza nie wykazały wpływu na szybkość wytrącania CaCO_3 . Natomiast obecność Fe w postaci soli siarczanowej zmniejszała szybkość krystalizacji. Wytrącanie było wymuszone poprzez dodanie zarodków kryształów kalcytu lub aragonitu i zależało od stężenia Fe; jednak było niezależne od wszystkich innych czynników, w tym pola magnetycznego 3,5 T. Przy stężeniu Fe $5,6 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (uznanym przez badaczy za nietypowe dla wód podziemnych) wytrącanie było opóźnione o 120 minut. Okazało się, że sprzyja to tworzeniu się aragonitu, a hamuje kalcytu. Na podstawie tych wyników zasugerowano, że skuteczność urządzeń PWE zależy od ilości żelaza dostarczanego przez urządzenie. W badaniach Hassona (Hasson i Bramson, 1985) do roztworu FeCl_2 dodano $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i zbadano wpływ na redukcję powstającego kamienia kotłowego. Stwierdzono, że żelazo w ilości 1,2 do 1,4 $\text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ zmniejszyło ilość kamienia o 40%. Jednakże odnotowano tylko dwa takie przypadki. Caplan i Stegmayer (1987) nie stwierdzili żadnego efektu. W wielu przypadkach, we wspomnianej literaturze (Ozaki et al., 1988, Miles et al., 1985, Tombacz et al., 1991), twierdzi się i doświadczalnie wykazuje, że na koloidalne zawiesiny Fe wpływało pole magnetyczne zorientowane pod kątem prostym do przepływu. Na przykład wykazano, że hematyt w pewnych warunkach koaguluje pod wpływem pola magnetycznego. Eksperymenty te przeprowadzono z czystymi zołami hematytu i przy braku soli tworzących (zarodki krystalizacji -przyp. tłum.) kamienia kotłowego.

Głównym przedmiotem rozpatrywanej tu pracy była analiza wpływu Zn na proces zarodkowania i morfologię kryształów CaCO_3 . Ilościowo określono szybkość tworzenia zarodków krystalizacji i ustalono graniczne stężenia Zn i Ca pod kątem możliwych zastosowań mających wpływ na redukcję ilości tworzącego się kamienia kotłowego.

Opis doświadczenia

Przyrządy pomiarowe

Do przeprowadzenia podstawowej analizy pierwiastków użyto spektrometru emisyjnego z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES) Varian Liberty oraz spektrometru absorpcji atomowej GBC 909.

* wszelką korespondencję należy kierować :

Tel.: (011) 489-7538; Fax (011) 4892819; E-Mail: ppc@rau.rau3.ac.za; otrzymano dnia 13. czerwca 1997; zaakceptowany w zmienionej formie dnia 19. września 1997 r.

Pomiary odczynu pH wykonano za pomocą pH-metru analitycznego Orion 940. **Morfologię i struktury krystaliczne** wytrąconego CaCO_3 określono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) ISO-SS60 oraz metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru Philips PW1729. **Rozmiary cząstek** określono metodą spektroskopii fotokorelacyjnej przy użyciu aparatu Malvern Zeta-master.

Roztwory

(i) H_2O

Do roztworów podstawowych i testowych użyto wody dejonizowanej o oporze elektrycznym 18 M Ω . Wszystkie roztwory przed użyciem filtrowano za pomocą filtra membranowego 0,45 μm .

(ii) *Roztwór przesycony CaCO_3*

Przesycone roztwory CaCO_3 przygotowywano mieszając odpowiednie roztwory 0,025 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i NaHCO_3 . pH roztworu NaHCO_3 skorygowano wcześniej do wartości z 7,2 do 7,6 za pomocą HNO_3 (AR firmy Merck), aby uniknąć przedwczesnego przesylenia podczas mieszania z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Poniżej pH 7,2 czasy zarodkowania były zbyt wolne dla niektórych mieszanin użytych w tym badaniu. Początkowe pH utrzymywano na stałym poziomie dla określonej liczby prób doświadczalnych, aby zapewnić porównywalność wyników. Mieszaniny były przechowywane w temperaturze pokojowej przez 15 minut przed rozpoczęciem eksperymentu.

(iii) *Roztwory i mieszaniny NaHCO_3*

Wpływ śladowych ilości metali na czas wytrącania się CaCO_3 badano poprzez miareczkowanie roztworów NaHCO_3 różnymi domieszkami bezpośrednio przed zmieszaniem z roztworem wapnia. Roztwory podstawowe metali Ag, Cu, Zn, Ni, Fe oraz koloidalnego Fe_2O_3 przygotowano z soli AgNO_3 (AR Merck), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AR Merck), $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR BDH), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR Merck) i $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR Merck). Roztwory doprowadzono do pH 2,2 przez dodanie 66 μl HNO_3 (AR Merck) na 100 ml roztworu, aby zapobiec hydrolizie. Po przygotowaniu roztwory te były przechowywane w pojemnikach polietylenowych. Zmiana pH po miareczkowaniu 100 μl roztworu NaHCO_3 była nieznaczna (tj. mniej niż 0,1 jednostki). Zawiesinę koloidalną hematytu przygotowano w następujący sposób: 25 ml 0,72 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ FeCl_3 (stężenie końcowe 0,018 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$) dodano do 975 ml wrzącego 0,004 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl i przetrzymano w 100°C przez 24 godziny. Roztwór koloidalny oczyszczono przez flokulację 0,15 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl i ponownie sedymentowano po odłaniu cieczy nadosadowej. Żół przetrzymano w 0,001 mol $\cdot\text{dm}^{-3}$ HClO_4 .

Procedury postępowania

(iv) *Procedury oczyszczania*

Staraliśmy się zapobiec przedwczesnemu heterogenicznemu zarodkowaniu CaCO_3 z uwagi na ewentualną obecność cząstek zanieczyszczeń, poprzez zachowanie szczególnej ostrożności w czyszczeniu sprzętu i roztworów. W celu eliminacji wszelkich niekontrolowanych źródeł zanieczyszczeń metalicznych, podczas eksperymentów stosowano wyłącznie przyrządy szklane i polietylenowe. Obiekty szklane zanurzano w 10% HNO_3 (AR Riedel de Haen) na co najmniej 12 godzin. Następnie obficie płukano je wodą dejonizowaną i poddawano czyszczeniu parowemu przez co najmniej 10 minut, w celu usunięcia wszelkich nierozpuszczalnych cząstek na wewnętrznych powierzchniach szkła laboratoryjnego.

(v) *Pomiar wartości odczynu pH w funkcji czasu*

Krystalizacja CaCO_3 z roztworów przesyconych była śledzona poprzez pomiar pH roztworu aż do zakończenia reakcji. Zarejestrowane w ten sposób krzywe odczynu pH w funkcji czasu lub krzywe wytrącania można było następnie wykorzystać do uzyskania informacji dotyczących czasu indukcji i czasu zarodkowania. Stosowano metodę wsadową, w której próbki badane i kontrolne były mierzone jednocześnie w trzech egzemplarzach w dokładnie tych samych warunkach. Roztwory $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ przygotowane przez zmieszanie odpowiednich ilości roztworów NaHCO_3 i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ były zawsze w różnym stopniu przesycone. Jednak stężenie było tak dobrane, aby roztwór był metastabilny pod względem wytrącania. Wytrącanie było zatem termodynamicznie możliwe, ale nie następowało natychmiast, ponieważ szybkość zarodkowania była kinetycznie zbyt wolna. Wytrącanie następowało zatem dopiero po ogrzaniu do temperatury 37°C przez różny czas, w zależności od wskaźnika nasycenia i obecności domieszek jonowych. Bardzo starannie zadbano o to, aby wszystkie warunki eksperymentalne, takie jak temperatura, stężenie, wiek roztworu, stan naczyń szklanych i odczyn pH były dokładnie takie same dla pomiarów testowych i kontrolnych.

Do przygotowania próbek do pomiarów testowych i kontrolnych zostały użyte te same serie produkcyjne odczynników chemicznych. Po wcześniej ustalonym czasie przetrzymania - wynoszącym zazwyczaj 15 minut, po wymieszaniu, zlewki z roztworami próbek umieszczano w łaźni wodnej o temperaturze 37°C na wielostanowiskowym mieszadle magnetycznym (prędkość mieszania była dokładnie taka sama we wszystkich próbkach). Mierzono odczyn pH sześciu roztworów, trzech badanych i trzech kontrolnych, aż do zakończenia reakcji, na co wskazywało utrzymywanie się stałego pH. Aby zapewnić porównywalność pomiarów, do kontroli odczynu pH wszystkich sześciu roztworów wykorzystywano tę samą sondę pH. Sonda była płukana pomiędzy pomiarami, aby uniknąć zanieczyszczenia.

(vi) *Krystalomorfologia*

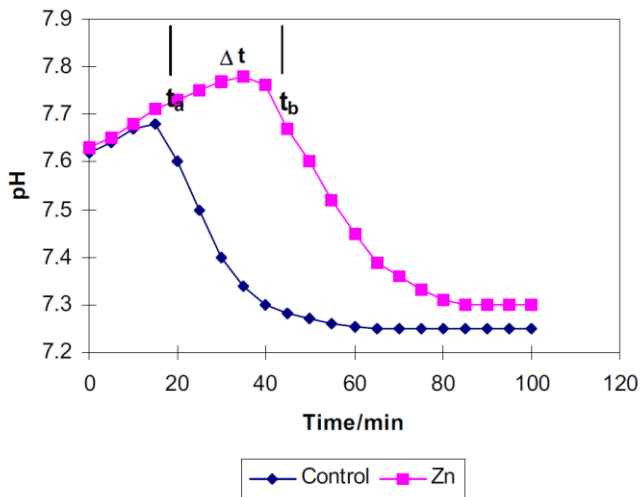
Pod koniec procesu krystalizacji kryształy zebrano, wysuszone próżniowo i pobrano niewielkie ilości do analizy w skaningowym mikroskopie elektronowym SEM. Formy krystaliczne kalcytu, aragonitu i waterytu były łatwo identyfikowane na podstawie romboedrów kalcytu, igieł aragonitu i dysków waterytu. Możliwe było oszacowanie składu procentowego w tych próbkach, w których wystąpiły mieszaniny różnych kryształów. Struktury kryształów określono również metodą XRD. Morfologia kryształów jest ważnym parametrem w określaniu właściwości kamienia kotłowego. Kalcyt jest zwykle kojarzony z twardym kamieniem, natomiast aragonit i wateryt powodują powstawanie miękkiego typ kamienia kotłowego, który jest łatwy do usunięcia. Nie osiągnięto jednak jeszcze konsensusu w tej kwestii.

Stwierdziliśmy, że kryształy aragonitu z czystych roztworów wyglądały na lśniące białe i łuszczące się, natomiast kalcyt był bardziej łuszczący się i mniej błyszczący. Obserwacje te były oczywiście w pewnym stopniu subiektywne. Jednak optyczna obserwacja kryształów, które uformowały się podczas eksperymentów, dostarczyła początkowych wskazówek, jak będzie wyglądała struktura krystaliczna osadu.

Wyniki i omówienie

Interpretacja krzywych odczynu pH w funkcji czasu

Wpływ wolnych jonów, takich jak Zn^{2+} , wydzielających się z urządzeń do uzdatniania wody PWT na reakcję krystalizacji CaCO_3 , można badać konwencjonalnie monitorując odczyn pH w funkcji czasu, w roztworze zawierającym badane domieszki wraz z jonami Ca^{2+} i CO_3^{2-} .



Rys. 1

Krzywe zależności odczynu pH w funkcji czasu dla wytrącania CaCO_3 z roztworów $150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Ca, czas indukcji t_a (kontrola) i $150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Ca + $50 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Zn, czas indukcji t_b (Zn).

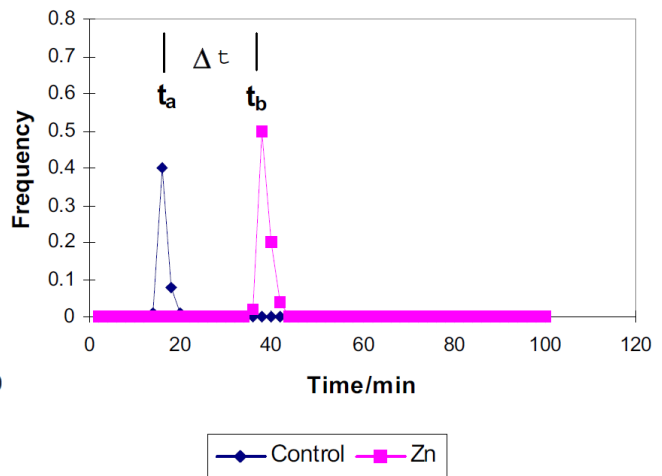
Dane z tych doświadczeń, wykreślone jako krzywa zależności odczynu pH od czasu lub krzywa wytrącania, mogą być następnie wykorzystane do obliczenia czasów indukcji, tj. czasu od zmieszania odczynników do pierwszego wytrącenia. Krzywe wytrącania CaCO_3 z czystego roztworu jego jonów (w tym kationów NO_3^- i Na^+) oraz z roztworu zawierającego oprócz nich śladowe ilości jonów Zn^{2+} i SO_4^{2-} przedstawiono na rys. 1.

Krzywe charakteryzują się stopniowym wzrostem odczynu pH, spowodowanym początkowo powolnym uwalnianiem CO_2 z roztworu podczas wzrostu temperatury (22°C w kontrolowanych warunkach) do 37°C . Gwałtowny spadek odczynu pH oznacza początek wytrącania się stałego CaCO_3 . Procesowi temu towarzyszy lekko mleczny wygląd roztworu. Dalej oznacza się koniec procesu zarodkowania i początek fazy wzrostu kryształu. Czas indukcji lub zarodkowania można określić graficznie, oznaczając jako t_a czas zarodkowania czystego CaCO_3 i odpowiednio t_b w przypadku CaCO_3 z domieszką Zn^{2+} , gdzie czas opóźnienia Δt wynosi

$$\Delta t = t_b - t_a$$

Zazwyczaj czasy indukcji zwiększały się w obecności Zn^{2+} . To wydłużenie w porównaniu z próbką kontrolą wykorzystano jako parametr doświadczalny do badania wpływu Zn i innych jonów metali na wydzielenie się CaCO_3 . Należy również zauważyć, że wydzielenia rozpoczęły się w wyższej temperaturze w obecności Zn^{2+} .

Wszystkie eksperymenty wykonywano w trzech zestawach (3 kontrole i 3 próby) i - jeśli precyzja była niewystarczająca - powtarzano. Obliczano średnie czasy indukcji, a odchylenie standardowe każdego zestawu służyło do obliczenia rozkładu Gaussa wszystkich średnich. Różnice między położeniami tych krzywych pokrywających się z t_a i t_b dawały czas opóźnienia Δt . Rozkład Gaussa czasów indukcji pokazano na rys. 2. Analiza tych krzywych wykazała jakości danych potwierdzających obliczony czas opóźnienia. Blisko położone równoległe krzywe wskazywały na wyraźne potwierdzenie statystyczne określonej wartości czasu opóźnienia Δt .



Rys. 2

Rozkład Gaussa czasów indukcji podczas wytrącania CaCO_3 w temperaturze 37°C z czystego roztworu (kontrola) i roztworu z dodatkiem $50 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ Zn (Zn).

Wpływ proporcji stężeń Zn/Ca na czas opóźnienia indukcji zarodkowania

Przeprowadzono serię eksperymentów w celu określenia minimalnego stężenia, przy którym występuje jeszcze mierzalny wpływ na czas indukcji i morfologię kryształów. Jednocześnie konieczne było określenie górnej granicy $[\text{Ca}]$ (symbol $[\]$ używany w tej pracy oznacza stężenie określone, np. $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ lub $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, a niekoniecznie stężenie molowe w stanie równowagi, które zwykle ten symbol oznacza), powyżej którego dodatek Zn wykazuje pomijalny efekt. W tabeli 1 zestawiono wartości Δt lub czasy opóźnienia obserwowane dla różnych parametrów.

Czasy opóźnienia generalnie rosły niemal liniowo wraz ze zwiększeniem ilości $[\text{Zn}^{2+}]$ i malały wraz ze zwiększeniem ilości $[\text{Ca}^{2+}]$. Charakterystyczne krzywe obrazujące ten efekt można zobaczyć na rysunku 3.

Wraz ze wzrostem $[\text{Zn}^{2+}]$ następowało wyrównanie Δt . Można to lepiej zilustrować, jeśli Δt zostanie wykreślone jako funkcja stosunku $[\text{Zn}]/[\text{Ca}]$, jak przedstawiono na Rys. 4. Pomimo rozrzutu punktów, można dostrzec użyteczną tendencję w zakresie zależności Δt od proporcji $[\text{Zn}]/[\text{Ca}]$. Stosunek masowy $0,06 \times 10^{-3}$ (tj. $0,06 \mu\text{gZn}/\text{mgCa}$) może nadal prowadzić do mierzalnego czasu opóźnienia około 9 minut i stanowi praktyczną dolną granicę wykorzystania $[\text{Zn}]/[\text{Ca}]$. Wyraźne wyrównanie można zaobserwować przy proporcji powyżej 2×10^{-3} , co można przyjąć jako górną granicę stosowności, powyżej której obowiązuje prawo wydajności reakcji chemicznych. Każdy punkt na krzywej reprezentuje średnią z 3 do 6 powtórzeń. Dane są wynikami niezależnych eksperymentów przeprowadzonych przez różnych badaczy w okresie jednego roku.

Granica $[\text{Ca}]$ była wyznaczona w dolnej części przez minimalny poziom nasycenia, przy którym następuje wytrącanie CaCO_3 . Teoretycznie wytrącanie następowałoby, gdy $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_{sp}$ (CaCO_3). Im wyższe nasycenie, tym mniejszy zakres metastabilności. W przypadku, gdy wytrącenie następuje zbyt wcześnie po zmieszaniu równomolowych roztworów Ca^{2+} i HCO_3^- , dla prawidłowego pomiaru czasu indukcji, stężenie jest bliskie i większe $>300 \text{ mg Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$ w przefiltrowanych ($0,45 \mu\text{m}$) roztworach przygotowanych z wody dejonizowanej. Wartość t_a może się zmieniać w zależności od np. obecności i stężenia cząstek koloidalnych, które nie zostały skutecznie usunięte w procesie oczyszczania.

TABELA 1				
Czasy opóźnienia zmierzone dla różnych niezwiązanych jonów dodanych do przesyconych metastabilnych roztworów $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ w 37°C. Czas retencji = 15 minut.				
Zastosowane jony		[Ca]	[jon]/[Ca]	Δt
Rodzaj	$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\times 10^{-3}$	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
	500	150	3.33	43±2 109±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
$\text{Mg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	10000/50	150	667/0.33	21
Cu^{2+}	50	100	0.50	14±6
	100	100	1.00	28±12
$\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$	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
Hematyt kol.	1000	100	10.0	-13±3
Na_2HPO_4	$1 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$	150	2.5×10^{-3}	159
Na_2HPO_4	$1 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$	150	2.5×10^{-4}	5
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$1 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$	150	2.5×10^{-4}	252
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$1 \times 10^{-7} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$	150	2.5×10^{-5}	30
EDTA	$1 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$	150	$.5 \times 10^{-3}$	-16

Aby wykazać istnienie takiej górnej granicy [Ca] przeprowadzono serię doświadczeń, w których wyznaczono Δt dla mieszanin o różnym [Zn] i [Ca]. Wyniki przedstawiono na Rys. 5.

Krzywe dla różnych [Zn] wydają się być zbieżne dla [Ca] przy około $300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wartość ta może być częściowo zależna od zmiennych eksperymentalnych, które są trudne do kontrolowania, takich jak zanieczyszczenie cząstkami powietrza i rozpuszczalnikami.

Badania bilansu masy

W celu ustalenia, czy rzeczywiście doszło do wytrącenia Zn wraz z CaCO_3 i czy dodanie Zn w jakikolwiek sposób zmieniło szybkość tworzenia się CaCO_3 , przeprowadzono badania bilansu masy w trakcie trwania reakcji. Próbkę pobierano w regularnych odstępach czasu; jedną połowę każdej próbki filtrowano przez filtr $0,45 \mu\text{m}$ a drugą rozpuszczano w kwasie. Oznaczenia [Ca] i [Zn] wykonano przy użyciu ICP-OES. Wyniki 8 eksperymentów, wykonanych w trzech seriach z użyciem roztworu $150 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Ca, do którego dodano $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Zn, przedstawiono graficznie na rys. 6 dla Ca i rys. 7 dla Zn.

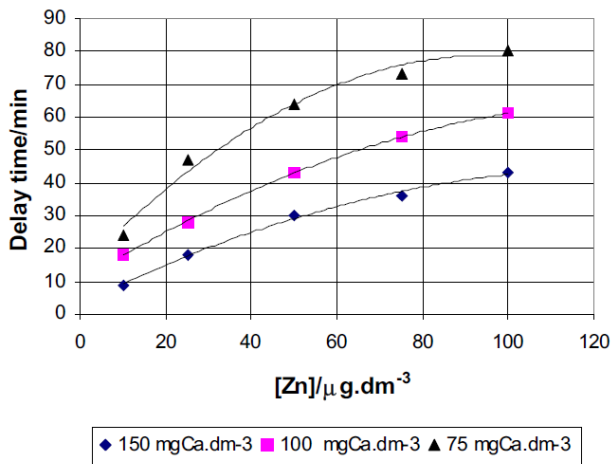
Stężenie rozpuszczonego Ca wykazuje stały spadek w czasie, zarówno w przypadku czystych roztworów Ca, jak i w przypadku roztworów, do których dodano Zn. Jednak ilość Ca w roztworze jest stale wyższa niż w przypadku tych ostatnich. Oznacza to, że szybkość wytrącenia CaCO_3 była niższa w partiach zawierających Zn. Całkowita ilość [Ca] wykryta w rozpuszczonych próbkach przez cały czas trwania reakcji pozostawała na stałym poziomie początkowym, co oznacza, że wszystkie jony Ca^{2+} uległy reakcji.

Rozpuszczalny [Zn] również zmniejszał się w czasie i w miarę postępu wytrącenia, co wskazuje, że Zn został wytrącony wraz z CaCO_3 . Jednakże całkowita ilość [Zn] określona w rozpuszczonym osadzie po filtracji pozostała na stałym poziomie początkowym w trakcie całego procesu. Oznaczało to, że nie nastąpiła utrata Zn w wyniku adsorpcji.

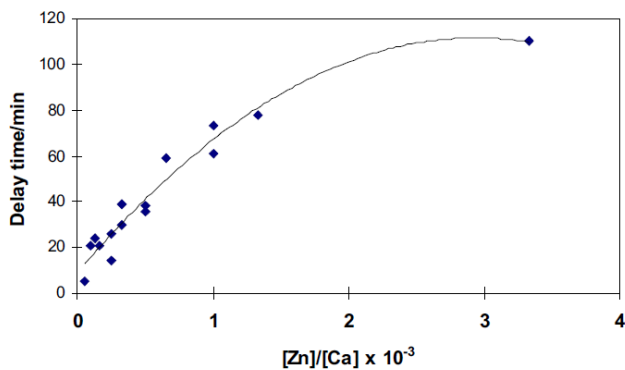
Wpływ czasu na efektywność oddziaływania Zn^{2+}

Fakt, że jony Zn^{2+} zostały dodane do roztworu z jonami HCO_3^- w stężeniu nawet pięćdziesiąt tysięcy razy większym niż początkowy wolny $[\text{Zn}^{2+}]$ oznacza, że skład roztworu będzie się zmieniać w czasie. Ilość wolnego [Zn] będzie coraz mniejsza, a jego stężenie równowagowe będzie ostatecznie określone przez K_{sp} dla $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oraz stałe tworzenia kompleksów Zn^{2+} przez CO_3^{2-} i OH^- , tworząc formy $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$, $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}(\text{aq})$ oraz $\text{Zn}(\text{HO})^+(\text{aq})$ i $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})$. W związku z tym zbadaliśmy wpływ tych związków Zn na zmianę opóźnienia czasu krystalizacji.

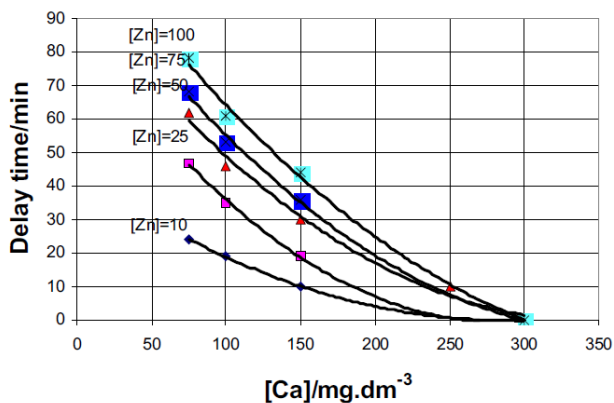
Równomolowe roztwory NaHCO_3 zawierające $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ZnSO_4 i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($150 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Ca^{2+}) zmieszano i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 24 godziny przed wywołaniem reakcji strącania przez ogrzewanie i określeniem czasu opóźnienia przez pomiar pH.



Rys. 3
Zależność czasu opóźnienia Δt od $[\text{Zn}]$ przy stałym $[\text{Ca}]$.



Rys. 4
Czas opóźnienia Δt jako funkcja zależności Zn/Ca.



Rys. 5
Czas opóźnienia Δt jako funkcja $[\text{Ca}]$ dla różnych $[\text{Zn}]$ ($[\text{Zn}]$ w $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

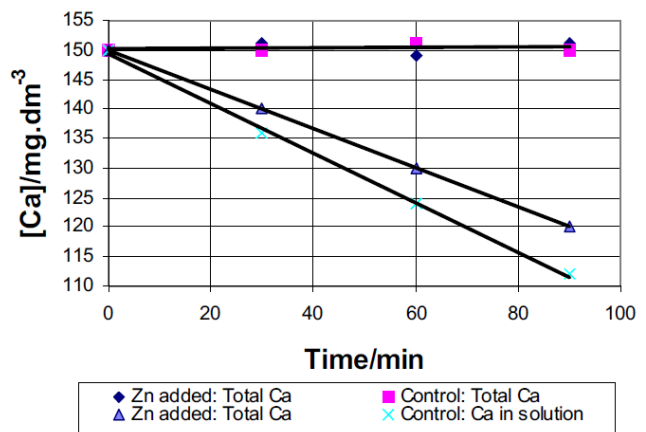


Abb. 6
Wpływ $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Zn na $[\text{Ca}]$ podczas wytrącania CaCO_3 z roztworu $150 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Ca w porównaniu do roztworu kontrolnego bez Zn.

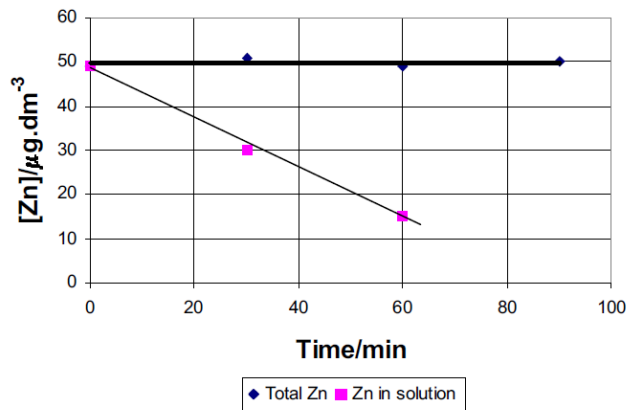


Abb. 7
Zmiana stężenia $[\text{Zn}]$ podczas wytrącania CaCO_3 z $150 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztworu Ca z $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ Zn.

Przy czasie dłuższym niż 24 godziny zaobserwowano bardzo powolny spadek Δt . Wynik ten sugeruje, że aktywne substraty powoli ewoluują w kierunku nieaktywnych produktów. Potwierdziły to również badania polarograficzne z poprzedniej pracy (Coetzee et al., 1996). Rysunek 8 przedstawia wykres rozkładu pokazujący zmianę stężenia substratów w funkcji odczynu pH w układzie $\text{Zn}/\text{Ca}/\text{HCO}_3^-$ obliczoną przy użyciu programu Minteqa2 (Allison et al., 1991). Widać, że około 40% jonów Zn^{2+} przekształcanych jest w formy $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$ przy wartościach pH pomiędzy 7,7 a 8,2, które są typowymi wartościami dla układów HCO_3^- stosowanych w tej pracy oraz dla wody pitnej.

Wpływ na morfologię kryształów CaCO_3

Skaningowa mikroskopia elektronowa wytrąconych kryształów potwierdziła powstawanie CaCO_3 w postaci aragonitu, gdy wytrąconym roztworom towarzyszyły śladowe ilości jonów Zn^{2+} .

TABELA 2 Zestawienie procentowej zawartości kalcytu/aronitu wykrytego w osadzie CaCO ₃ , w przypadku gdy roztwory Ca były wzbogacane różnymi jonami i roztworami koloidalnymi				
Rodzaje domieszek	[Ca] mg·dm ⁻³	[domieszka] µg·dm ⁻³	%Kalcyt Aragonit	Zn/Ca ×10 ⁻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
hematyt	100	1000	65:35	10.0
		2000	75:25	20.0
Na ₂ HPO ₄	1×10 ⁻⁶ mol·dm ⁻³	150	100:0	2.5×10 ⁻³
Na ₂ P ₂ O ₇	1×10 ⁻⁶ mol·dm ⁻³	150	100:0	2.5×10 ⁻³

Roztwory CaCO₃, do których nie dodano Zn²⁺, konsekwentnie krystalizowały do formy kalcytu. Proporcje kalcytu/aronitu tworzące się dla różnych proporcji masowych Zn/Ca są przedstawione w Tabeli 2.

Z tabeli 2 wynika jasno, że aragonit był preferowaną formą krystalograficzną CaCO₃, gdy wytrącanie następowało w obecności niewielkich ilości Zn. Przy proporcjach masowych Zn/Ca większych niż 0,5×10⁻³ tworzyło się 100% kryształów aragonitu i nie było śladu kalcytu. Przy proporcjach zmniejszających się do 0,06×10⁻³ stwierdzono coraz większe ilości kalcytu wytrącone z aragonitem. Przy proporcji poniżej 0,06×10⁻³ tworzył się głównie kalcyt.

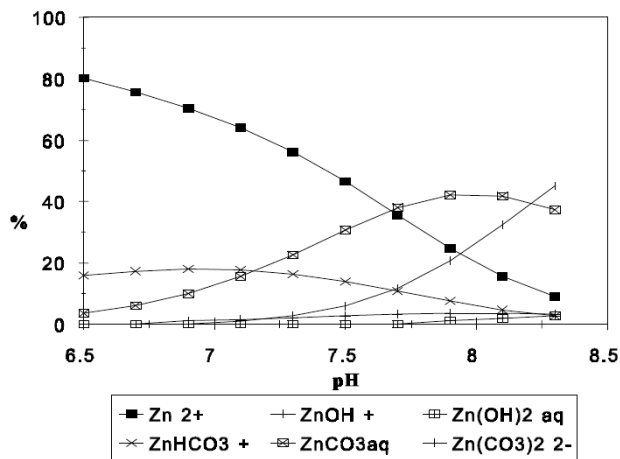
Wpływ domieszek organicznych i nieorganicznych

Badano wpływ różnych organicznych i nieorganicznych czynników kompleksujących na skuteczność Zn w wydłużaniu czasu zarodkowania CaCO₃ i pośrednio na szybkość tworzenia się kamienia. Badano chlorki, ponieważ tworzą one stosunkowo silne kompleksy ZnCl₃⁻ i są zawsze obecne w wodzie. W testowanych roztworach zawierających 150 mg·dm⁻³ Ca i 100 µg·dm⁻³ Zn stwierdzono, że do 400 mg·dm⁻³ Cl⁻ może być tolerowane zanim spadek Δt stanie się zauważalny. Dla Cl⁻ 1600 mg·dm⁻³ Δt zmniejszył się o 40%. Przy stężeniu 1 mg·dm⁻³, aniony kwasów organicznych, takie jak octany, powodowały 70% redukcję Δt, podczas gdy silne czynniki chelatujące, takie jak EDTA, powodowały 100% spadek. Octany i EDTA tworzą kompleksy zarówno z Zn, jak i Ca. W takich układach ogólny wpływ Zn na wytrącanie CaCO₃ jest zmniejszony.

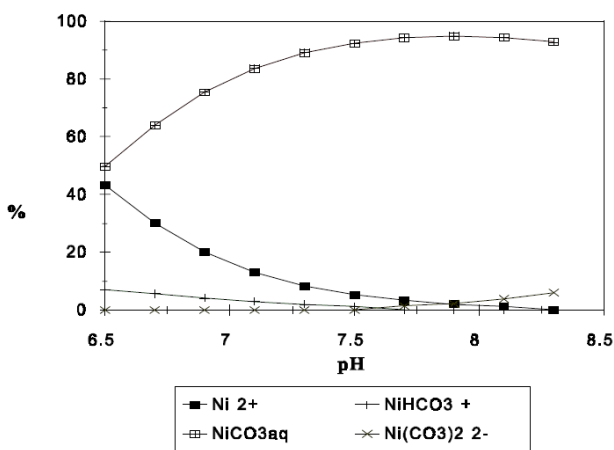
Wpływ innych metali i anionów

W poprzednich pracach stwierdziliśmy, że inne jony metali, takie jak Cu²⁺, Ni²⁺ i Fe²⁺ uwalniane z niektórych urządzeń PWT (Coetzee et al., 1996) oraz niemetaliczne grupy jonowe, które mogą być obecne w wodzie przemysłowej, na różne sposoby wpływają na szybkość zarodkowania krystalizacji CaCO₃. Począwszy od znacznego wydłużenia czasu indukcji (nawet dłuższego niż stwierdzone dla Zn) wprowadzonego przez niektóre fosforany do prawie braku wpływu dla metali takich jak Ni i negatywnych efektów spowodowanych czynnikami chelatującymi takimi jak EDTA. Cu²⁺ powodował zmniejszenie wartości Δt do około połowy wartości osiąganey w przypadku Zn²⁺, podczas gdy Mg²⁺ był znacznie mniej skuteczny i wymagał tysiąc razy większego stężenia, aby wywołać porównywalne efekty jak w przypadku Zn. Wpływ na morfologię kryształów również wydaje się być zróżnicowany. Jony metali generalnie inicjowały tworzenie aragonitu, podczas gdy kalcyt powstawał w roztworach zawierających niewielkie ilości fosforanów. Jednakże Ni²⁺ i Ag⁺ wytwarzały kalcyt. W tabelach 1 i 2 zestawiono wyniki dotyczące zmian czasów opóźnienia i morfologii kryształów dla niektórych badanych rodzajów domieszek. Wyniki dla mieszanin Mg²⁺ lub Cu²⁺ wskazują, że efekty nie były ani synergiczne, ani w pełni kumulatywne, tzn. obserwowane czasy opóźnienia dla mieszaniny były mniejsze niż czasy opóźnienia dla metali o tych samych stosunkach stężeń mierzonych oddzielnie.

Wpływ Fe - zarówno wolnego Fe, jak i koloidalnych tlenków żelaza - został zbadany dość szczegółowo ze względu na częste wzmianki w literaturze o możliwej roli gatunków Fe w magnetycznym uzdatnianiu wody.



Rys. 8
Wykres rozkładu związków Zn w roztworze CaCO₃ o stężeniu 150 mg·dm⁻³ i 100 µg·dm⁻³ Zn



Rys. 9
Wykres rozkładu związków Ni w roztworze CaCO₃ o stężeniu 150 mg·dm⁻³ i 100 µg·dm⁻³ Ni

Ponieważ żadne z urządzeń testowanych we wcześniejszych badaniach (Coetzee i et al., 1996) nie uwalniało więcej niż 100 µg·dm⁻³ Fe, postanowiono przetestować roztwór Ca(HCO₃)₂ zawierający 50, 100 i 1000 µg·dm⁻³ Fe. Do roztworów Fe dodano minimalną ilość kwasu, aby zapobiec hydrolyzie i zapewnić, że żelazo było w formie Fe²⁺ w momencie dodawania do roztworu Ca(HCO₃)₂. Tabele 1 i 2 pokazują, że wpływ na szybkość zarodkowania i morfologię kryształów był minimalny.

Badania z użyciem zolu hematytowego dały wyniki wskazujące na skrócenie czasu indukcji, czyli zwiększenie szybkości nukleacji, a ponadto niewielki wpływ na morfologię kryształów. Zwiększona szybkość nukleacji ma sens, ponieważ koloidy hematytu mogą działać jako zarodki krystalizacji, które następnie mogą wzmocnić proces heterogenicznej nukleacji.

Obecnie badane są efekty wywołane przez substancje inne niż Zn; celem jest opracowanie modelu teoretycznego, który wyjaśni, dlaczego pewne metale wykazują efekty, a inne nie.

Przypuszczalny mechanizm działania

Zadajmy pytanie: dlaczego jony Zn wydają się być bardziej skuteczne niż jony innych metali w wydłużaniu czasu tworzenia się zarodków krystalizacji i wspieraniu tworzenia się aragonitu zamiast kalcytu? Niniejsza praca nie udziela pełnej odpowiedzi. Można jednak stwierdzić z pewną dozą pewności, że ważną rolę odgrywa rzeczywista specjacja metalu w roztworach węglanowych. Jeśli porównać wykres rozkładu Ni w roztworach węglanowych pokazany na Rys. 9 z rozkładem Zn pokazanym na Rys. 8, to widać wyraźnie, że frakcja wolnego metalu przy pH 8 jest znacznie niższa niż w przypadku Ni. Może to wskazywać na mechanizm z udziałem wolnych jonów metali. Wiadomo, że jony metali mogą w różnym stopniu spowalniać tempo wzrostu kryształów kalcytu (Meyer, 1984). Na marginesie, Zn jest również bardzo skuteczny w tym względzie, ale nie ma wpływu na tempo wzrostu kryształów aragonitu. Nasze wyniki wskazują zatem na udział jonów domieszek podczas procesu zarodkowania krystalizacji, podczas gdy wyniki raportowane przez Meyera odnoszą się do fazy wzrostu kryształów.

Możliwe zastosowania; ograniczenie powstawania kamienia kotłowego

Potencjalne wykorzystanie tych zjawisk w zastosowaniach ograniczających tworzenie się kamienia kotłowego badano w eksperymentach, w których przesycone roztwory Ca(HCO₃)₂ z dodatkiem Zn przepompowywano (natężenie przepływu 14 dm³ h⁻¹) przez szklane rurki (1 m x 6 mm) zanurzone w łaźni wodnej w temperaturze 70°C. Ilość powstałego kamienia kotłowego określano następnie przepompowując przez rurki 6% kwas azotowo-octowy w celu rozpuszczenia kamienia, a następnie mierząc [Ca] metodą ICP-OES. Uzyskano 77±6% redukcję tworzenia się kamienia kotłowego w 10 powtórzeniach przy użyciu roztworów 300 mg·dm⁻³, do których dodano 200 µg·dm⁻³ Zn. Możliwość stosowania Zn w celu redukcji powstającego kamienia kotłowego jest nadal badana.

Podsumowanie

Z uzyskanych wyników wynika, że śladowe ilości Zn mogą znacząco hamować szybkość zarodkowania krystalizacji CaCO₃. Efekt ten został skwantyfikowany za pomocą czasów opóźnienia. Wyznaczono graniczne wartości stosunków stężeń Zn/Ca niezbędne do wywołania mierzalnych efektów. Wykazano, że tworzenie się aragonitu zamiast kalcytu następuje przy stosunku stężeń Zn/Ca większym niż 0,06×10⁻³. Ponadto wykazano, że efekty te mogą powodować ograniczenie tworzenia się kamienia kotłowego w prostej aplikacji laboratoryjnej. Stwierdzono, że wpływ innych jonów metali uwalnianych z urządzeń PWT jest znacznie mniejszy niż w przypadku Zn²⁺.

Podziękowania

Składamy podziękowania Water Research Commission of South Africa za finansowe wsparcie badań.

Literatura

- Allison, JD., Brown DS i Novo-Gradac KJ (1991) Mialequ2/Prodefu2, a geochemical assesment model for environmental systems EP A(60013-91/021). Baker JS i Judd II (1996) Magnetic amelioration of scale formation. Water Res. 30 247-260.
- Caplan G i Stegmayer F (1987) Field study: Electromagnetic device to treat a water tube boiler. Int. Water Conf. 28 267-274.
- Coctzec 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. i Koutsoukos PG (1989) The effect of magnetic fields on calcium carbonate scale formation. J. Cryste. Growth 96 802-806.

Ellingsen, FT i 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 i 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 i 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 i 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 i Matijevic G (1988) Agglomeration in colloidal haematite dispersion due to weak magnetic interaction. J. Coll. Int. Sci. 126 212-219.

Pajaro G i Pandolfo L (1994) Magnetic treatment of water end scaling deposit, Annali di Chimica 84 271.

Tombacz E, MA C, Busch KW i Busch MA (1991), Effect of a weak magnetic field on haematite sol in stationary and flowing systems. Coll. & Polymer Sci. 269 278-289.

Tłumaczenie z języka niemieckiego: dr inż. Piotr Aulich; piotraulich@gmail.com

Uwaga od tłumacza.

W oryginalnym tekście w języku niemieckim znajdowało się wiele omyłek edytorskich. Tekst ten skonfrontowano z wersją w języku angielskim. Ostatecznie tekst skompiłowano porównując obie wersje językowe.