VERSITA

Cent. Eur. J. Chem. • 11(5) • 2013 • 698-705
DOI: 10.2478/s11532-013-0206-7

Central European Journal of **Chemistry**

Wpływ urządzenia elektrogalwanicznego na proces neutralizacji kamienia kotłowego

Sprawozdanie z badań

Marjana Simonič*, Irena Ban

Wydział Chemii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet w Mariborze, 2000 Maribor, Słowenia

Otrzymano 19 czerwca 2012 r.; Przyjęto 24 grudnia 2012 r.

Streszczenie: W artykule opisano zastosowanie urządzenia elektrogalwanicznego do neutralizacji kamienia kotłowego. Wykonano analizy fizykochemiczne przed i po zastosowaniu urządzenia. Wyniki porównano z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu magnetycznego urządzenia do uzdatniania wody. Poprzez pomiar poszczególnych parametrów oraz wykonanie analiz chemicznych wykazano zadowalające działanie urządzenia elektrogalwanicznego. Po zastosowaniu metody uzdatniania wody jakość wody pitnej nie uległa większym zmianom. Wyniki oznaczenia wskaźnika nasycenia węglanem wapnia wykazały, że surowa woda pitna znajduje się w równowadze węglanowej, w której znajdują się również obie próbki wody uzdatnionej. Stosunek kalcytu do aragonitu oznaczano za pomocą badań mikroskopowych i dyfrakcji proszkowej promieniowania rentgenowskiego. Badania mikroskopowe kryształów powstałych podczas eksperymentów wykazały przewagę struktury krystalicznej aragonitu nad strukturą kalcytu. Dyfraktogramy wykazały, że udział aragonitu wzrósł po zastosowaniu urządzenia elektrogalwanicznego w porównaniu z próbkami surowej wody pitnej, gdzie udział kalcytu był wyższy.

Słowa kluczowe: *Uzdatnianie wody • Urządzenie elektrogalwaniczne • Kalcyt • Aragonit*

© Versita Sp. z o.o.

1. Wprowadzenie

Kontrola osadów kamienia kotłowego jest bardzo ważna w procesach chłodzenia ze względu na wpływ osadów na wymianę ciepła, korozję metali oraz zamulanie i zarastanie foliowych wymienników ciepła i masy chłodni wyparnych. Osady kamienia kotłowego składają się głównie z węglanu wapnia. Przez "układ węglanowy" rozumiemy zbiór form węglanu wapnia powstających w wyniku równowagi:

$$H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (1a)$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} \quad (1b)$$

Jeśli woda jest zasadowa, to punkt równowagi będzie przesunięty w prawo. Woda zawierająca węglany będzie nadal absorbować dwutlenek węgla, aż do osiągnięcia granic rozpuszczalności soli kationowych. Jeśli woda jest kwaśna, to punkt równowagi przesuwa się w lewo. Jony wapnia są zawsze obecne w pewnym stężeniu w wodach naturalnych. Reagują one z CO_3^{2-} tworząc nierozpuszczalny $CaCO_3$. Równowaga węglanu wapnia jest określona przez równanie:

$$CaCO_{3\,(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)} \leftrightarrow Ca(HCO_3)_{2\,(aq)} \quad (1c)$$

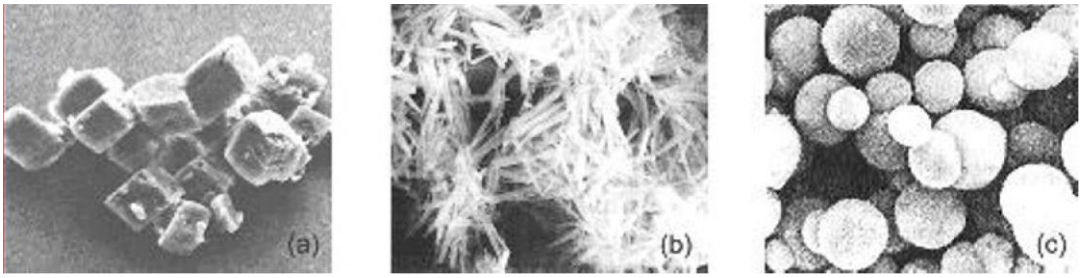
W roztworach alkalicznych HCO_3^- przekształca się w CO_3:

$$Ca^{2+} + HCO_{3\,(aq)}^- + OH^- \leftrightarrow CaCO_{3\,(s)} + H_2O_{(l)} \quad (1d)$$

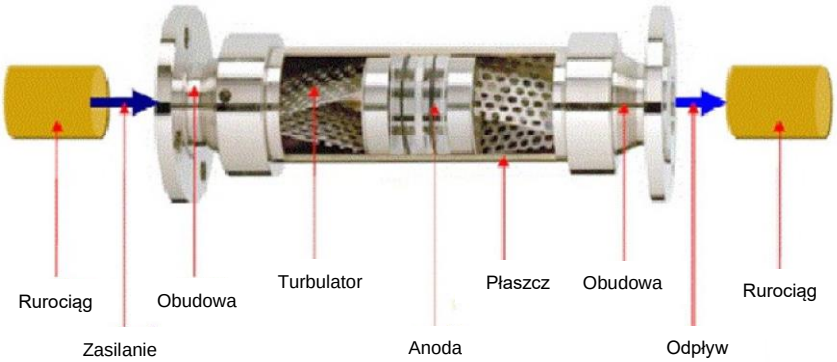
$CaCO_3$ występuje najczęściej w postaciach polimorficznych: kalcytu, aragonitu i waterytu. Struktury krystaliczne są odpowiednio romboidalne, ortorombiczne i heksagonalne. Wytrącony w wodzie $CaCO_3$ jest najczęściej mieszaniną kalcytu i aragonitu, które występują w różnych proporcjach. Na proporcje te wpływa temperatura, pH, stężenie jonów oraz ilość zawiesin [1]. Grupa węglanowa bardziej przystaje do aragonitu niż do sieci kalcytu, dlatego aragonit jest gęstszy (2,93 g cm^{-3}) niż kalcyt (2,71 g cm^{-3}). W aragonicie jon Ca^{2+} otoczony jest dziewięcioma jonami tlenu, natomiast w kalcycie tylko sześcioma. Jony wapnia są jednak bardziej oddalone od tlenu, wiązanie jest słabsze a struktura jest termodynamicznie mniej korzystna. Aragonit tworzy kryształy igiełkowe [2].

Z trzech form polimorficznych węglanu wapnia najmniej stabilny jest wateryt, aragonit jest metastabilny, a najbardziej stabilny jest kalcyt. Kalcyt jest mniej rozpuszczalny niż aragonit, jednak najpierw wytrąca się aragonit, a następnie rekrystalizuje w kalcyt. Szybkość rekrystalizacji zależy od pH, temperatury i zanieczyszczeń w wodzie. Kalcyt jest skałą zbitą, kryształy aragonitu są bardziej miękkie [1]. Obrazy mikroskopowe form polimorficznych $CaCO_3$ przedstawiono na rys. 1.

* *E-mail: marjana.simonic@uni-mb.si*



Rys 1. Obserwacje mikroskopowe a) kalcytu, b) aragonitu, c) waterytu (powiększenie 1000x) [3].



Rys 2. Urządzenie elektrogalwaniczne [3].

Fakt, że zanieczyszczenia jonowe mogą wpływać na reakcje krystalizacji, jest dobrze znany. Wytrącanie węglanu wapnia może być również zmniejszone lub opóźnione poprzez zastosowanie tzw. inhibitorów krystalizacji [4]. Substancje te zapobiegają lub zakłócają wytrącanie poprzez adsorbowanie się odpowiednio na powierzchniach zarodków krystalizacji podczas ich formowania lub na powierzchniach rosnących kryształów, modyfikując w ten sposób kinetykę krystalizacji. Badano szereg jonów metali i niemetali, takich jak Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd, Cu^{2+}, wszystkie wykazują różną skuteczność w oddziaływaniu na szybkość wzrostu kryształów [5]. W przypadku braku takich procesów, podczas dłuższych czasów reakcji, zaabsorbowane Zn^{2+}, Pb^{2+} i Cu^{2+} pozostają zaadsorbowane na powierzchni kalcytu jako mononuklearne wewnętrzne wtrącenia [6]. W szczególności śladowe ilości Zn mogą spowalniać tempo zarodkowania węglanu wapnia, a także sprzyjać jego krystalizacji w formie aragonitu, a nie kalcytu, nawet w warunkach, w których kalcyt byłby preferowaną formą krystaliczną. Mg^{2+} również spowalnia tempo krystalizacji kalcytu [2]. Podano, że 2 ± 10^{-7} (przypuszczalnie 2×10^{-7} – przyp. tłum.) mol L^{-1} jonów Zn^{2+} może zmniejszyć szybkość wzrostu kryształów w kalcycie o 80% [7].

W przypadku nasycenia wody $CaCO_3$ na powierzchni stali tworzy się $Zn(OH)_2$, który chroni rurę przed dalszą korozją. Niektórzy autorzy [8,9] zaproponowali tego rodzaju mechanizm ochrony galwanicznej pod cienką warstwą elektrolitu.

Głównym celem opisywanej pracy było zbadanie wpływu urządzenia elektrogalwanicznego na powstawanie kamienia kotłowego. Zbadano wpływ Zn uwalnianego z urządzenia na morfologię kryształu $CaCO_3$. Stosunek kalcytu do aragonitu badano za pomocą analizy chemicznej i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Zaproponowano mechanizm, zgodnie z którym reakcja powierzchniowa jonów Zn z $CaCO_3$ może być decydującym krokiem w procesie krystalizacji.

2. Procedura badawcza

Zastosowane w badaniach urządzenie elektrogalwaniczne (EGD) (ang. electroglavnic device EGD – przyp. tłum.) przedstawiono na rys. 2.

Działanie urządzenia do uzdatniania wody oparte jest na zasadzie elektrogalwanicznej, w której występuje połączenie przewodzące pomiędzy dwoma różnymi metalami o różnych potencjałach elektrochemicznych, powodujące, że jeden z metali jako anoda uwalnia do wody jony Zn^{-}. Wykazano, że takie uwalnianie jonów metali powoduje pozytywne efekty poprzez aglomerację (krystalizację w strumieniu cieczy – przyp. tłum.) substancji tworzących kamień zawartych w wodzie. W konsekwencji substancje te (wypływając wraz ze strumieniem wody - przyp. tłum.) nie mogą odkładać się w sieci wodociągowej. Bez tego rodzaju systemu uzdatniania wody istnieje zauważalna tendencja do wytrącania się węglanu wapnia w rurach wodociągowych od wewnętrznej powierzchni rury w kierunku środka.

Tabela 1 Metody i aparatura wykorzystywane do analizy wody.

Parametr	Standard	Metoda / Urządzenie
***T* (°C)**	ISO 10523	Termometr
pH	ISO 10523	Elektrochemiczna / pH-metr, MA 5740
χ (µS cm^{-1})	ISO 7888	Elektrochemiczna / WTW konduktometr LF 537
***TH* (°d)**	38409-H6 (1986)	Miareczkowanie
***CaH, MgH* (°d)**	38406-E3 (1982)	Miareczkowanie
$\gamma(CO_{2free})$ (mg L^{-1})	38409-H7 (1979)	Miareczkowanie
γ(Zn) (µg L^{-1})	ISO/DIN 11885 (1993)	ICP-MS/Parkin-Elmer Elan 6000
Aragonit, Kalcyt	szybki test	Kolorymetria

2.1. Pobieranie próbek i analizy fizykochemiczne

Pierwszy zestaw próbek wody pitnej (1) został pobrany z wodociągu w Mariborze. Drugi zestaw próbek oznaczony jest numerem 2 i oznacza próbki oczyszczone przy użyciu EGD. Trzeci zestaw próbek oznaczony nr 3 oznacza próbki wody pitnej pobrane przy wejściu do hotelu. Nr 4 oznacza wodę uzdatnioną przy użyciu EGD, które zostały pobrane bezpośrednio po uzdatnieniu, a próbki nr 5 zostały pobrane z rury, po tym jak uzdatniona woda przepływa przez rury wodociągowe przez pięć minut. Próbki nr 6 reprezentują przegotowaną wodę nieuzdatnioną, a nr 7 wodę uzdatnioną. Analizy fizykochemiczne przeprowadzono dla wszystkich próbek w temperaturze pokojowej (22±1°C). Tabela 1 przedstawia metody i aparaturę zastosowaną do analizy wody. Każdy eksperyment powtarzano kilkakrotnie, aby powtarzalność wyników była zadowalająca.

pH_s jest pH zmierzonym po nasyceniu $CaCO_3$ i może być obliczone według równania 2:

$$pH_s = -\log \frac{K_{a2} \cdot \gamma(Ca^{2+}) \cdot c(Ca^{2+}) \cdot \gamma(HCO_3^-) \cdot c(HCO_3^-)}{K_p} \qquad (2)$$

Gdzie:

K_{a2} = stała równowagi; $\gamma(Ca^{2+})$ = współczynnik aktywności jonów wapnia; $c(Ca^{2+})$ = stężenie jonów wapnia (mmol L^{-1}); $\gamma(HCO_3^-)$ = współczynnik aktywności jonów wodorowęglanowych; $c(HCO_3^-)$ = stężenie jonów wodorowęglanowych (mmol L^{-1})

Wskaźnik nasycenia Langeliera *LSI* wyznacza się jako różnicę pomiędzy eksperymentalnie wyznaczonym *pH* a pH_s:

$$LSI = pH - pH_s \qquad (3)$$

Jeśli

LSI > 0 może tworzyć się kamień i może wystąpić wytrącanie się $CaCO_3$

LSI ~ 0 równowaga węglanowa

LSI < 0 brak potencjału tworzenia kamienia kotłowego.

Na wyniki wskaźnika mają wpływ graniczny potencjał krystalizacji, zmiany jakości i temperatury wody lub parowanie.

Symbole w tabeli 1 oznaczają:

T = temperatura (°C), pH = odczyn pH, χ = przewodność elektryczna (µS cm^{-1}), *TH* = twardość ogólna (°d), *CaH* = twardość wapniowa (°d), *MgH* = twardość magnezowa (°d), $\gamma(CO_{2free})$ = stężenie masowe CO_2 (mg L^{-1}) i γ(Zn) = stężenie jonów Zn (µg L^{-1}).

2.2. Metodologia oznaczania

Dane dotyczące dyfrakcji proszkowej promieniowania rentgenowskiego zebrano za pomocą dyfraktometru AXS-Bruker/Siemens/D5005, stosując promieniowanie Cu-Kα w temperaturze 293(1) K. Próbki były skanowane z detektorem pozycyjnym (PSD) i mierzone w zakresie 10°<2Θ<80, z krokiem 0,014 i prędkością skanowania 2 s na krok. Oznaczanie faz obecnych w próbkach przeprowadzono za pomocą programu Search/Match.

2.3. Morfologia kryształów

Morfologia kryształu jest ważnym parametrem w określaniu właściwości kamienia kotłowego. Kalcyt jest zwykle kojarzony z twardym kamieniem, podczas gdy aragonit i wateryt mogą dawać początek bardziej miękkiemu typowi kamienia, który jest łatwy do usunięcia. Kryształy zbierano po zakończeniu procesu krystalizacji, suszono próżniowo i niewielkie ilości wykorzystywano do analizy SEM. Zastosowano stereoskopowy mikroskop optyczny Olympus SZX 16, połączony z kamerą wysokiej rozdzielczości Olympus DP72. Powiększenie użyte do oceny wynosiło 400×.

3. Wyniki i dyskusja

Analizy fizykochemiczne przedstawiono w tabeli 2. Próbki analizowano w temperaturze pokojowej.

We wszystkich przeprowadzonych eksperymentach pH wzrosło ze względu na brak CO_2 w stanie równowagi, dlatego też reakcja 2 zwróciła się w lewo w celu zwiększenia stężenia CO_2.

Tabela 2. Analizy fizykochemiczne próbek uzdatnionych pobranych z wodociągów w Mariborze.

No	1	2
pH	7.7±0.1	7.9±0.1
χ/(μS cm^{-1})	582±3	580±3
TH (°d)	18.4±0.1	18.2±0.1
CaH (°d)	13.4±0.1	13.2±0.1
MgH (°d)	5.0±0.1	5.0±0.1
$\gamma(CO_{2free})$/(mg L^{-1})	8.0±0.4	5.2±0.4
γ(Zn) (μg L^{-1})	36±11	79±1

Tabela 3. Analizy fizykochemiczne próbek uzdatnionych przez gotowanie, pobranych z wodociągów w Mariborze.

No	6	7
pH	8.3±0.1	8.4±0.1
χ/(μS cm^{-1})	506±3	475±3
TH (°d)	14.9±0.2	14.5±0.2
CaH (°d)	9.9±0.2	9.5±0.2
MgH (°d)	5.0±0.2	5.0±0.2
$\gamma(CO_{2free})$/(mg L^{-1})	<0.5	<0.5
γ(Zn) (μg L^{-1})	36±5	79±5

Jednocześnie wzrosło stężenie $CaCO_3$, co można rozpoznać po niewielkim spadku twardości wapniowej (*CaH*). Twardość magnezowa (*MgH*) pozostała bez zmian. Możemy założyć, że tworzenie się kamienia kotłowego było spowodowane głównie tworzeniem się aragonitu, a nie twardego kalcytu. Ponieważ aragonit jest wytrącany, w uzdatnionej wodzie wykryto mniej CO_2. Równowaga (patrz równanie 1d) jest przesunięta w lewo w celu zwiększenia stężenia CO_2, w tym samym czasie wytrąca się $CaCO_3$. Jednocześnie, w wyniku reakcji anodowej, z urządzenia elektrogalwanicznego jest uwalniany Zn^{2+}:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (4)$$

Część CO_3^{2-} reaguje z Zn^{2+} tworząc amorficzny $ZnCO_3$ i jest nośnikiem dla zarodków $CaCO_3$, który nie może krystalizować jako kalcyt i pozostaje w formie aragonitu. Równolegle maleje stężenie H_2CO_3 (CO_2), co przedstawiono w tabeli 2. Równowaga (równanie 1c) jest przesunięta w lewo w celu zwiększenia stężenia CO_2. Dlatego tendencja do wytrącania $CaCO_3$ wzrasta i odczyn pH rośnie, co również przedstawiono w tabeli 2.

Jeśli woda jest nasycona $CaCO_3$, na powierzchni stali tworzy się $Zn(OH)_2$, który może chronić powierzchnię rury przed dalszą korozją. Taki mechanizm ochrony galwanicznej pod cienką warstwą elektrolitu zaproponował Yadav [8].

W tabeli 3 przedstawiono analizy próbek wody przegotowanej. Analizy przeprowadzono po schłodzeniu do temperatury pokojowej.

Twardość wapniowa próbek nie poddanych obróbce była niższa o około 0,7 mmol L^{-1} Ca^{2+} w porównaniu do próbek w temperaturze pokojowej. Twardość Mg pozostała bez zmian. Stężenie CO_2 (oznaczone w schłodzonych próbkach) spadło poniżej granicy wykrywalności z powodu odparowania w temperaturze 100°C.

Wskaźniki LSI oznaczono w wodzie pitnej i osiągnęły wartości od 0,59 do 0,63, natomiast w próbkach uzdatnionych wynosił od 0,82 do 0,91. Oznacza to, że pojawia się niewielka tendencja do tworzenia się kamienia kotłowego. Po uzdatnieniu wskaźnik LSI był nieco niższy, co oznacza, że tendencja do wytrącania się $CaCO_3$ jest mniejsza. Obserwacja osadów wykazała różną konsystencję: gdy dotknięto osadu w próbkach poddanych obróbce, był on miękki. Osad w próbkach wody pitnej był twardy w dotyku.

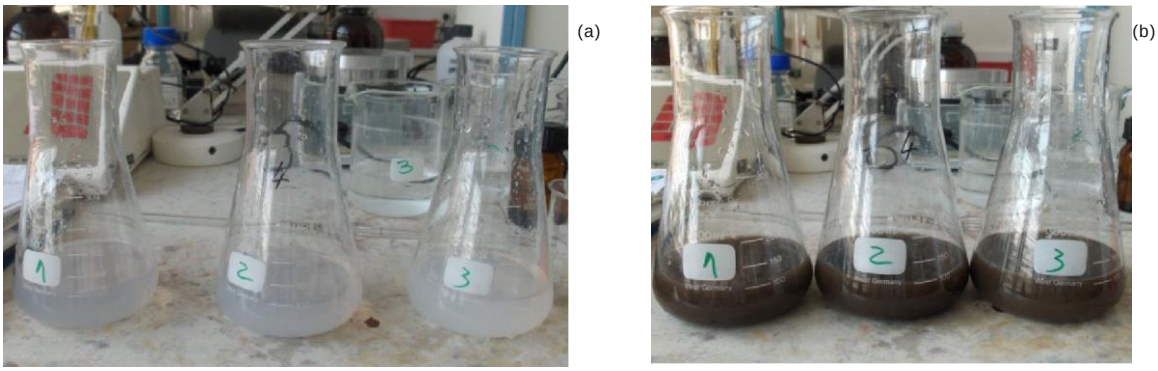
3.1. Szybki test

Wyniki szybkiego testu przedstawiono na rys. 3. Próbka nr 1 to woda pitna, nr 2 woda uzdatniona, a nr 3 to przegotowana woda uzdatniona schłodzona do temperatury pokojowej. Eksperyment rozpoczyna się i po dwóch minutach próbki z wodociągów w Mariborze wykazują obecność aragonitu w postaci brązowego koloru rozwijającego się we wszystkich próbkach. Gdyby kalcyt był dominujący, kolor pozostałby jasnoszary.

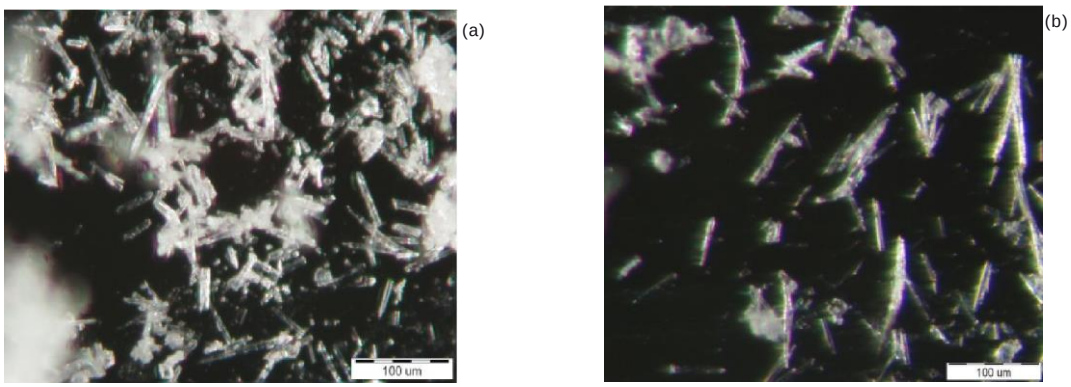
Pobrano próbki wody pitnej z innej lokalizacji. Miejscem poboru próbek był mały hotel w naszym mieście, w którym zainstalowane jest urządzenie elektrogalwaniczne. Analizy wody przedstawiono w tabeli 4.

Próbki 3 i 5 są identyczne, chociaż woda (próbka 5) była uzdatniana i płynęła przez kilka minut, aby dotrzeć do miejsca poboru. W 4. próbce widoczny jest spadek stężenia CO_2, podobnie jak w próbkach 1 i 2. Sugeruje to, że równowaga (równanie 1b) została przesunięta w lewo i wytrąciła się część $CaCO_3$. Wykorzystując szybki test, możemy przypuszczać, że powstał aragonit, a nie kalcyt. W celu potwierdzenia tej hipotezy wykonano dalsze etapy badań: analizy rentgenowskie i obserwacje mikroskopowe.

Gdyby dyfuzja w stanie stałym była sprawnie działającym mechanizmem w procesie sekwestracji metali przez kalcyt w warunkach otoczenia, to należy oczekiwać, że tworzenie oktaedrycznych kompleksów powierzchniowych Zn^{2+} ułatwiałoby przemieszczanie się Zn^{2+} w masie, natomiast w eksperymentach proszkowych obserwowano koordynację tetraedryczną w której przemieszczanie się Zn^{2+} było utrudnione. [6] Różnice w mechanice klasyfikacji i koordynacji metali mogą mieć szczególne znaczenie w przypadku Zn^{2+}. Ruch metali i kompleksów powierzchniowych w strukturze kalcytu jest utrudniony, w konsekwencji wzrost kalcytu jest ograniczony, co przypisuje się blokowaniu miejsc wysokoenergetycznych.



Rys. 3. Szybki test a) początek testu b) po 2 min.



Rys. 4. Formy krystaliczne CaCO3 w mikroskopie a) woda pitna, b) woda uzdatniona).

Tabela 4. Analizy fizykochemiczne oczyszczonych próbek pobranych z próbki hotelowej.

No	3	4	5
pH	7.5±0.1	7.6±0.1	7.5±0.1
χ/(μS cm^{-1})	543±3	539±3	543±3
TH (°d)	16.1±0.1	16.0±0.1	16.1±0.1
CaH (°d)	11.8±0.1	11.7±0.1	11.8±0.1
MgH (°d)	4.3±0.1	4.3±0.1	4.3±0.1
$\gamma(CO_{2free})$/(mg L^{-1})	10.65±0.4	8.58±0.4	10.65±0.4
γ(Zn) (μg L^{-1})	23±1	85±1	76±1

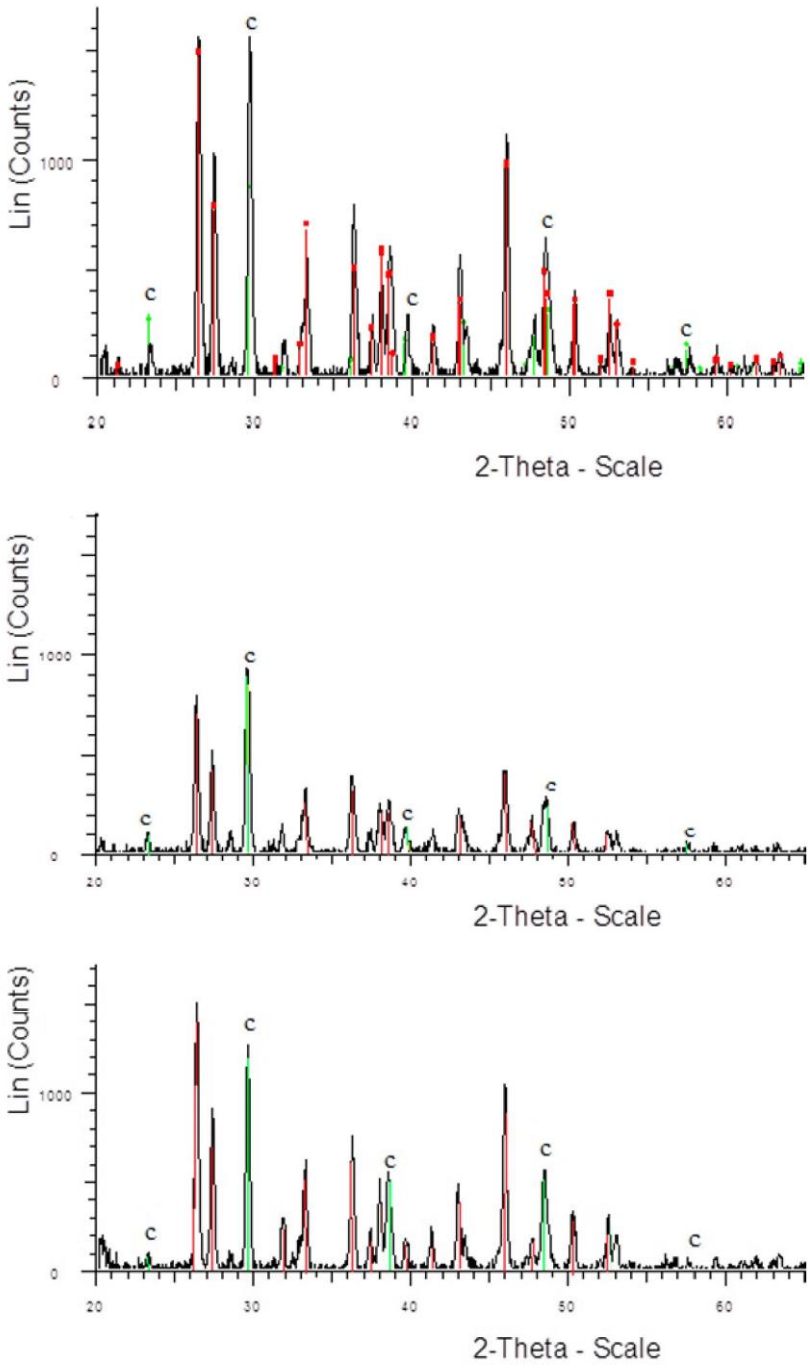
W naszych eksperymentach stężenie Zn^{2+}, po zastosowaniu urządzenia elektrogalwanicznego, wzrosło (patrz ostatni rząd, tabela 4). Zgodnie z informacjami podanymi przez Elzinga [6] Zn^{2+} został najprawdopodobniej zaadsorbowany w strukturze kalcytu i wzrost kalcytu został zahamowany.

Obserwacje mikroskopowe wykazały polimorficzne formy krystaliczne $CaCO_3$ w wodzie pitnej. Wyniki przedstawiono na rys. 4.

Formy krystaliczne aragonitu były łatwe do zidentyfikowania poprzez rozpoznanie igieł aragonitu, natomiast formy romboedryczne kalcytu były trudniejsze do znalezienia. Nie było możliwe oszacowanie składu procentowego w próbkach, w których występowały mieszaniny morfologii kryształów.

Stwierdziliśmy obecność większej ilości białych kryształów aragonitu, jednak te obserwacje są oczywiście nieco subiektywne. Wzrokowe oględziny kryształów powstałych w trakcie eksperymentów dostarczyły jednak wstępnych wskazówek, jaka może być struktura krystaliczna osadów.

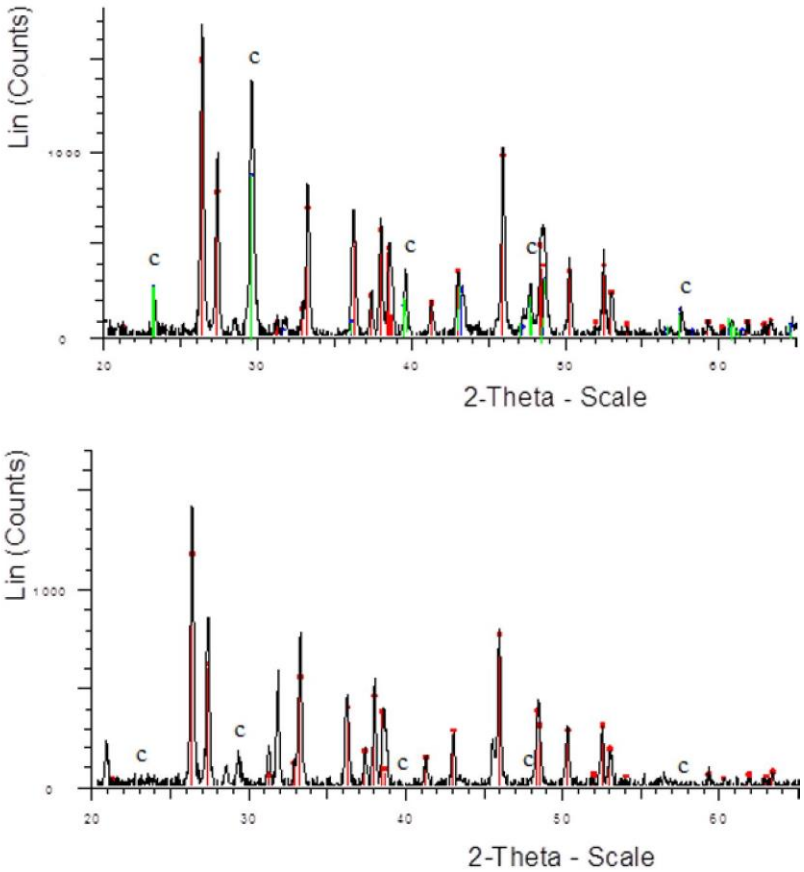
Wykonano również analizę form krystalicznych za pomocą badań rentgenowskich. W celu porównania wyników otrzymanych przy wykorzystaniu urządzenia EGD z inną metodą służącą przeciwdziałaniu osadzaniu się kamienia kotłowego, przeprowadzono eksperyment z użyciem magnesu. Woda pitna krążyła ze średnią prędkością 1 m s^{-1} przez magnes wytwarzający pole magnetyczne o trzech maksimach natężenia 0,6 i 0,8 Vs m^{-2}. Rys. 5 przedstawia wzory dyfrakcji proszkowej $CaCO_3$, z próbek wody pitnej pobranych z wodociągów w Mariborze (najwyżej), wody uzdatnianej EGD (pośrodku) i wody uzdatnianej magnetycznie (na dole rys. 5). Piki kalcytu oznaczono literą "C", wszystkie inne piki reprezentują aragonit. Wysokości pików reprezentuje ilość frakcji: im wyższy pik tym więcej frakcji obecnej w wodzie. W górnym rozkładzie wysokość pików kalcytu (oznaczonego jako "C") była znacznie wyższa w porównaniu z obiema uzdatnianymi próbkami, ponieważ maksymalna liczba zliczeń osiągnęła 1600. Dyfraktogramy wody poddanej działaniu EGD (pośrodku) i wody poddanej działaniu magnesu (na dole) nie różniły się znacznie od siebie, jednak wysokości wszystkich pików są niższe w próbkach poddanych działaniu urządzenia EGD:



Rys. 5 Wykresy dyfrakcji proszkowej $CaCO_3$: C oznacza piki kalcytu (zaznaczone na zielono), piki aragonitu są zaznaczone na czerwono; najwyższy wykres: woda nieuzdatniona, w środku: woda uzdatniona EGD, a najniższy wykres: woda uzdatniona

maksymalne wysokości pików dla kalcytu przy 30 w skali 2-Theta wynosiły odpowiednio 950 zliczeń dla próbki poddanej działaniu EGD i 1250 zliczeń dla wody poddanej działaniu magnesu. Widać, że kalcyt nie jest frakcją dominującą. Dyfraktogramy osadu z wody oczyszczonej przez EGD i magnes nadal wykazują pewne piki frakcji kalcytowej, ale liczba tych pików jest mniejsza w porównaniu z liczbą w osadzie z wody nie uzdatnionej.

Można zatem stwierdzić, że w wodzie nieuzdatnionej (górna próbka) uzyskuje się większą proporcję frakcji kalcytu do aragonitu w porównaniu z próbkami uzdatnionymi. Rys. 6 przedstawia wzory dyfrakcji proszkowej $CaCO_3$ z próbek rurociągu hotelowego: górna jest wykonana z próbki wody nieuzdatnionej, a dolna z wody uzdatnionej EGD. Piki oznaczone "C" reprezentują frakcję kalcytową, wszystkie inne piki reprezentują frakcję aragonitową.



Rys. 6 Wykresy dyfrakcji proszkowej $CaCO_3$ (górny wzór oznacza wodę nieuzdatnioną, dolny wodę uzdatnioną EGD; C- kalcyt (zaznaczony na zielono), piki aragonitu zaznaczono na czerwono).

Na rys. 6 widać wyraźnie, że liczba pików frakcji kalcytowej, jak również ich wysokość są znacznie większe w porównaniu z wodą oczyszczoną przez EGD. Wysokość piku przy 30 w skali 2-Theta wynosiła około 1400 zliczeń dla wody nieuzdatnionej i tylko 200 zliczeń dla wody uzdatnionej EGD, podczas gdy wszystkie inne piki były zbyt niskie, aby je zaobserwować. Tak więc najważniejszym wnioskiem jest to, że aragonit jest preferowaną formą węglanową, która wytrąca się w uzdatnionych próbkach.

Nie udało się wykryć ani kalcytu magnezowego $Ca_{1-x}Mg_xCO_3$, ani $CaSO_4$.

Wykazano, że tworzenie się aragonitu zamiast kalcytu następuje, gdy stosunek stężenia Zn/Ca jest większy niż $0{,}06\times10^{-3}$ [10]. Obliczony w tej pracy stosunek stężenia Zn/Ca wynosił w wodzie pitnej od $0{,}17\times10^{-3}$ do $0{,}33\times10^{-3}$ (patrz tabele 3 w 4, ostatni rząd, pierwsza kolumna). Stosunek stężenia Zn/Ca wzrósł z $0{,}3\times10^{-3}$ do $0{,}68\times10^{-3}$ (patrz tabele 3 w 4, ostatni wiersz, druga kolumna). Można zatem stwierdzić, że tworzenie się aragonitu jest korzystne. Hipoteza ta została udowodniona za pomocą analizy rentgenowskiej, szybkich testów i obserwacji mikroskopowych.

Można przypuszczać, że jony Zn uwolnione z urządzenia adsorbują się na kryształach $CaCO_3$ i jednocześnie hamują wzrost kryształów kalcytu. Następnie wykonano pomiary stężenia Zn (w wodzie pobranej – przyp. tłum.) bezpośrednio po urządzeniu EDG oraz ponownie w wodzie pobranej z łazienki, która była najbardziej oddalona od urządzenia (patrz tabela 4, ostatni rząd, druga i trzecia kolumna). Różnica między zmierzonymi stężeniami Zn wynosi 9 $\mu g\ L^{-1}$. Jeśli obliczy się stosunek stężeń Zn/Ca, to otrzyma się wynik $0{,}065\times10^{-3}$, który jest większy niż $0{,}06\times10^{-3}$. Ponownie jest to zgodne z twierdzeniem Freijsa, że takie środowisko sprzyja tworzeniu się aragonitu.

O tym, jak bardzo zredukowane zostało tworzenie się kamienia kotłowego świadczy rys. 7, na którym pokazano zdjęcia przed zainstalowaniem urządzenia (a) i po zainstalowaniu (b). Wewnątrz rury stalowej na powierzchni wewnętrznej gromadzi się $CaCO_3$ w postaci kalcytu. Natomiast prawa fotografia pokazuje poprawę powierzchni wewnętrznej rury dzięki zastosowaniu urządzenia EGD. Wyraźnie widać, że kamień został usunięty, ponieważ urządzenie sprzyja tworzeniu się aragonitu zamiast kalcytu.

(a)

(b)

Rys. 7 Fotografie kamienia kotłowego w rurze stalowej przed a) i po b) montażu urządzenia EGD.

4. Wnioski

Z uzyskanych wyników wynika, że śladowe ilości Zn mogą istotnie hamować szybkość nukleacji $CaCO_3$. Efekt ten został określony ilościowo w kategoriach czasu opóźnienia. Wykazano, że tworzenie aragonitu zamiast kalcytu następuje, gdy stosunek stężenia Zn/Ca jest większy niż $0{,}06\times10^{-3}$. Wykazaliśmy również, że efekty te mogą powodować zmniejszenie osadzania się kamienia kotłowego w prostej aplikacji laboratoryjnej.

Formy krystaliczne aragonitu były łatwe do zidentyfikowania poprzez rozpoznanie igieł aragonitu, podczas gdy romboedry kalcytu były trudniejsze do znalezienia podczas obserwacji mikroskopowych. Rentgenowska dyfrakcja proszkowa wykazała, że stosunek kalcytu do aragonitu był korzystny dla aragonitu w próbkach poddanych działaniu urządzenia EGD.

Literatura

[1] L. Ćrepinšek, V. Kozic, J. Krope, Strojniški vestnik 50(11), 554 (2004) L. Ćrepinšek, V. Kozic, J. Krope, Journal of Mechanical Engineering 50(11), 554 (2004)

[2] D. Doberšek, D. Goricanec, J. Krope, Acta Chim. Slov. 54(4), 719 (2007)

[3] M. Dobravc, The impact of electrogalvanic system on scaling. Diploma work (University of Maribor, Maribor, 2011) (po słoweńsku)

[4] F. Grases, J. Perelló, B. Isern, A. Costa-Bauza, Water SA 33, 749 (2007)

[5] A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann, J. Cryst. Growth 158, 310 (1996)

[6] E.J. Elzinga, A.A. Rouff, R.J. Reeder, Geochim. Cosmochim. Acta 70(11), 2715 (2006)

[7] P.P. Coetzee, M. Yacoby, S. Howell, S. Mubenga Coetzee, Water SA 24(1), 77 (1998)

[8] A.P Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T Tsuru, Electrochim. Acta 5, 3121 (2007)

[9] C. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P Thery, T.T.M. Tran, M. Tlili, Desalination 201, 150 (2006)

[10] S.J. Freij, A. Godelitsas, A. Putnis, J. Cryst. Growth 273(3-4), 535 (2005)

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

Praca „Wpływ urządzenia elektrogalwanicznego na proces neutralizacji kamienia kotłowego autorstwa M. Simonic, I. Ban (Słowenia) powstała pierwotnie w języku słoweńskim. Tłumaczenie na język niemiecki zostało wykonane przez Andreja Kitaka i zostało wtórnie opracowane przez dr Marco Reiche'a. Pierwotny tekst opracowania dr M. Reiche'a zawierał oryginalną sygnaturę graficzną Uniwersytetu Marioborskiego.

Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo

UNIVERZA V MARIBORU