



# FYSISK PÅVIRKNING AF HÅRDT VAND

## KALKKNUSERENS INDFLYDELSE PÅ DANNELSE AF KALKBELÆGNINGER



AALBORG UNIVERSITET ESBJERG  
SEKTION FOR KEMI- OG BIOTEKNOLOGI  
KOLLOID- OG OVERFLADEKEMI FØRSKNINGSGRUPPE  
NIELS BOHRS VEJ 8, 6700 ESBJERG  
JANUAR 2013

Projektet blev af udført af Aalborg Universitet Esbjerg på foranledning af AMTech Aqua Miljø. Projektansvarlige: Kasia R.Arturi og Erik G.Søgaard. Projektperiode: September 2012-Februar 2013 © Billeder viser forskellige krystallinske former for  $\text{CaCO}_3$  (fra venstre: calcit, aragonit og vaterit ) og kommer fra [1].

---

## SYNOPSIS

---

Projektet blev udført i samarbejde med AMTech Aqua Miljø og gik ud på at bevise virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af vand. Anordningen, som kaldes for Kalkknuseren, vil ifølge producenten medføre effekter af blødt vand uden at ændre vandets sammensætning. Dette er opnået ved anvendelsen af lyd og ultralyd bølger, men de eksakte mekanismer bag inventionen er ikke oplyst af producenten. I starten af projektet blev det fastlagt, at anordningen ikke virker igennem kavitation, som de klassiske ultralyd værktøjer. En stor del af de anvendte analysemetoder (pH, ledningsevne, koncentrationer, turbiditet, induktionstider) viste ingen signifikante forskelle mellem de behandlede og ikke-behandlede prøver. Ifølge DLS resultater var partikler dannet som følge af AMTech behandlingen større end de ubehandlede partikler. Gentagne analyser har vist, at  $\text{CaCO}_3$  dannes som aragonit, og ikke calcit, når Kalkknuseren anvendes. Aragonit har et højere opløselighedsprodukt end calcit, hvilket ved f. eks.  $25^\circ\text{C}$  vil holde 33% mere kalk i opløsning. Derfor kan en del af anordningens virkning sandsynligvis tilskrives denne faktor. Behandlingen ser dog ikke ud til at fremme den homogene kimdannelse og udfældning af kalkpartikler i opløsningen. Sammensætningen af prøverne er den samme, uanset om prøverne blev indsamlet på vandværker eller hos forbrugere. Dette indikerer, at behandlingens virkning holder igennem ledningsnettet.

**Nøgleord:** Ultralyd, drikkevand, XRD, Kalkknuser, calciumkarbonat, aragonit, vaterit, calcit, polymorfer, kalkbelægninger, vandværk, Taulov, Børkop, Solrød, Osted, AMTech, "den sidste forbruger", homogen og heterogen kimdannelse, mekanismer for udfældning, krystalstruktur, blødgøring af vand, fysisk påvirkning af vand, filtreringsforsøg.

---

## SAMMENFATNING

---

Formålet med dette projekt var at undersøge virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af hårdt vand. Anordningen, som fremstilles af AMTech Aqua Miljø (AMTech) og kaldes for Kalkknuseren, er baseret på indflydelse af lyd.

Projektet blev udført af Aalborg Universitet Esbjerg på foranledning af AMTech, der ønsker at bevise virkningen af deres produkt. Ifølge AMTech medfører anvendelse af Kalkknuseren en betydelig reduktion af de gener, der skyldes kalk i hårdt vand.

Ifølge Røntgen Diffraction (XRD) undersøgelser fremmes der dannelse af aragonit i stedet for calcit, når AMTechs anordning anvendes. Dette blev bekræftet af forskellige typer af forsøg, såvel på vandværker som i laboratorium. Alle resultater peger på aragonit.

### UDFÆLDNING AF KALK I VAND OG METODER TIL FORHINDRING AF DETTE

Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) er tungtopløselig i vand under normale forhold, men kan opløses i store mængder ved lave pH og redoxpotentiale værdier. Disse betingelser findes i underjordiske reservoirer, hvor der er grundvand. De høje koncentrationer af opløst kalk i grundvand skyldes erosion af jordarter i de jordlag, som vandet har gennemløbet. Problemet har været undersøgt utallige gange, og mange forskellige løsningsforslag har været foreslået og afprøvet i tidens løb.

De første forsøg på at forhindre kalkudfældninger kan dateres tilbage til 1821. De fleste metoder mod kalkbelægninger er rettet mod fjernelsen af kilden til problemet: kalcium- og hydrogenkarbonat ioner i vandet. Processer, der regulerer vandets sammensætning gennem en reduktion af indholdet af kalcium- og hydrogenkarbonationer for derigennem at forhindre udfældning af kalk, samles under betegnelsen "blødgøring af vand".

### PROJEKTETS FORMÅL OG METODE

Formålet med projektet var at gennemanalysere problemet og afgøre, om Kalkknuseren har indflydelse på udfældning af kalk. I projektets første fase undersøges hvilke analysemetoder der typisk anvendes i forbindelse med udfældning af kalk, og hvorvidt disse kan bruges til påvisning af Kalknuserens virkning. Med udgangspunkt i oplysninger fra AMTech blev der opstillet arbejdshypoteser, der kan være med til at forklare virkningen af deres anordninger. De valgte kemiske analyser blev udvalgt med det formål, at be- eller afkræfte følgende **arbejdshypoteser**:

- Behandlingen påvirker **kalkens mineralstruktur**:  $\text{CaCO}_3$  udfældes som den mere opløselige vaterit i stedet for calcit. Vaterit udfældes som sfæriske partikler der ikke sætter sig fast på overflader.

- Behandlingen påvirker **størrelsen af de dannede partikler**: Der dannes mindre partikler som følge af behandlingen. Behandlingen spalter store kalk partikler til mindre stykker som bliver løsrevet fra belægnings.
- Behandlingen påvirker **mekanismer for udfældning**: Påvirkning med ultralyd forårsager en homogen kimdannelse, hvor krystaller, som udfælder i opløsningen, fortsætter med strømmingen i stedet for at sætte sig fast på overflader.

Undersøgelserne omfattede analyser af prøver udtaget på vandværker i Taulov, Børkop, Osted og Solrød i perioden 21.08.12 til 22.01.13. Udtagelsesstederne blev udpeget af AM-Tech. Prøverne blev udtaget på både vandværkerne og hos en række forbrugere tilknyttet disse vandværker. Undersøgelserne fokuserede på en række fysiske og kemiske størrelser (partikelstørrelse, zetapotentiale, mineralstruktur, alkalinitet, pH, ledningsevne, redoxpotential og temperatur) af prøverne. Derefter blev der udført en række videnskabelige forsøg, hvor udfældningen af kalk blev stimuleret igennem høje koncentrationer af reagenser eller filtrering af kalkholdigt drikkevand. Dette førte til formulering af en metode til beskrivelse af Kalkknuserens effekter på udfældning af kalk i drikkevand. Sidst, men ikke mindst, blev metoden afprøvet til fastlæggelse af Kalkknuserens virkning i "det virkelige liv", dvs. på vandværker og hos forbrugere.

#### UNDERSØGELSENS RESULTATER

Undersøgelserne viste, at der er en række barrierer for at finde beviser for virkningen af en anordning til fysisk påvirkning af vand. Ingen af de sædvanlige metoder til drikkevandsanalyser (pH, ledningsevne, turbiditet, DLS, Zetapotentiale) kan bruges direkte til at beskrive Kalkknuserens virkning. Dette gælder både for undersøgelser foretaget på vandværkerne, hos forbrugerne og i laboratoriet.

Ifølge de opnåede resultater er der ikke beviser for, at behandlingen fremmer en homogen kimdannelse frem for den almindelige heterogene proces, der fører til dannelse af belægnings på overflader (arbejdshypotese nr. 3). Hvis dette var tilfældet ville koncentrationer af calcium være forskellige før og efter filtrering igennem et 0.45 µm filter, hvilket de ikke var.

Heller ikke arbejdshypotesen om dannelse af mindre partikler (arbejdshypotese nr. 2) kunne bekræftes ved at måle partikelstørrelsen. På den anden side kunne disse målinger være behæftet med fejl, idet den anvendte analysemetode, DLS, ikke er egnet til at måle partikler større end få µm. Dette vises ved hjælp af filtreringen, som resulterer i en ganske stor forskydning af resultater. Ifølge litteraturen, kan zetapotentiale for CaCO<sub>3</sub> være både positive og negative, afhængig af de anvendte koncentrationer. Resultaterne har vist netop denne tendens. Alt i alt kan hverken DLS-metoden eller Zeta-metoden bruges til at skelne mellem ultralydbehandlede og ikke behandlede prøver. Resultaterne af analyserne (typer af produkter, partikel størrelse, egenskaber af CaCO<sub>3</sub>) er ekstremt følsomme over for forholdsvis mange faktorer (temperatur, pH, tilstedeværelse af tilsætningsstoffer, ion-styrke, turbulens, intensitet og frekvensen af ultralyd, tilstedeværelse af heterogene kim, overmæthed, koncentrationer af substrater, tilstedeværelse af kavitation bobler, opløste gasser).

Ifølge XRD undersøgelser på vandprøverne fremmes der dannelse af aragonit i stedet for calcit, når AMTechs anordninger anvendes. Dette blev bekræftet af forskellige typer af forsøg, både på vandværker og i laboratoriet, hvor resultaterne peger på aragonit. Resultaterne er mest tydelige ved høje koncentrationer af  $\text{CaCO}_3$  og lange behandlingstider. Disse forhold er ganske forskellige fra de naturlige betingelser for udfældning af kalk. I filtreringsforsøgene var tendenserne til udfældning af aragonit frem for calcit mindre tydelige.

Aragonit har et højere opløselighedsprodukt end calcit, hvilket ved f. eks.  $25^\circ\text{C}$  vil holde 33% mere kalk i opløsning. Derfor kan en del af anordningens virkning sandsynligvis tilskrives denne faktor.