

UNIVERZA V MARIBORU
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

Mateja Dobravc

**VPLIV ELEKTROGALVANSKEGA SISTEMA
NA IZLOČANJE VODNEGA KAMNA**

Diplomska naloga

Maribor, januar 2011



Univerza v Mariboru

*Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo*

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa

NASLOV DIPLOMSKEGA DELA

Študent: Mateja DOBRAVC
Študijski program: univerzitetni, Kemijska tehnologija
Smer: Biokemijska tehnika
Predvideni strokovni naslov: univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Mentor: izr. prof. dr. Marjana Simonič
Somentorica: doc. dr. Irena Ban

IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelal(a) sam(a), prispevki drugih so posebej označeni.
Pregledal(a) sem literaturo iz področja diplomskega dela po naslednjih elementih:

Vir:	Science Direct
Gesla:	aragonite, calcite, calcium carbonate, carbonate equilibria,
Skupine gesel (unija itd.):	
Časovno obdobje:	Od leta 1995 do leta 2010
Število referenc:	41
Število prebranih izvlečkov:	20
Število prebranih člankov:	20
Število pregledanih knjig:	9

Maribor, januar 2011

podpis študentke



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo

Številka: K-0564
Datum: 22.12.2010

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 1/2010)

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

Mateja Dobravec, študent-ka univerzitetnega študijskega programa KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, lahko izdela diplomsko delo pri predmetu Tehnologija vod.

Mentor-ica: izr. prof. dr. Marjana Simonič
Somentor-ica: doc. dr. Irena Ban

Naslov diplomskega dela:

VPLIV ELEKTROGALVANSKEGA SISTEMA NA IZLOČANJE VODNEGA KAMNA

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

THE IMPACT OF ELECTROGALVANIC SYSTEM ON SCALING

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 22.12.2011 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



DEKAN:
red. prof. dr. Željko Knez

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici izr. prof. dr. Marjani Simonič in somentorici doc. dr. Ireni Ban za pomoč in vodenje pri opravljanju diplomskega dela.

Posebna zahvala velja mojim najdražjim, predvsem staršem, ki so mi omogočili študij ter me ves čas podpirali.

VPLIV ELEKTROGALVANSKEGA SISTEMA NA IZLOČANJE VODNEGA KAMNA

Povzetek

Namen diplomskega dela je bil ugotoviti vpliv naprave Aquabion (AB), na lastnosti (sestavo) vode in na izločanje vodnega kamna. Gre za elektrogalvanski sistem in se uporablja za nevtralizacijo vodnega kamna. V prvem delu diplomske naloge smo analizirali vzorce neobdelane vode in vzorce vod po uporabi Aquabiona ter jih primerjali med sabo. V vzorcih vod smo izmerili temperaturo, pH vrednost, prevodnost, trdote in določili vsebnost cinka. Z rezultati analiz smo računsko preverili karbonatno ravnotežje. V drugem delu smo zgradbo vodnega kamna opazovali pod mikroskopom in jo natančneje identificirali s praškovno rentgensko difrakcijo. Vse analize vod smo prav tako naredili za vzorce vod obdelane z magnetom (MOV) ter analizirali zgradbo izločenega vodnega kamna.

Ugotovili smo, da se lastnosti vode po uporabi AB ali po MOV bistveno ne spremenijo. Malenkostno se poveča vsebnost cinka v vodi obdelani z AB. Rezultati računskega preverjanja karbonatnega ravnotežja so pokazali, da so vzorci vod nagnjeni k izločanju vodnega kamna. Izločeni vodni kamen iz vode po uporabi AB je bil na otip bolj prašnat in ga je bilo nekoliko lažje odstraniti iz podlage, kot vodni kamen, ki se je izločil iz neobdelane vode in vode po magnetni obdelavi. Pod mikroskopom smo videli kristale aragonita. Praškovna rentgenska difrakcija je pokazala, da je v vodnem kamnu vseh vzorcev prisoten aragonit, v vzorcih neobdelane vode pa tudi manjši del kalcita.

Ključne besede: karbonatno ravnotežje, elektrogalvanski sistem, aragonit, kalcit

UDK: 543.64:628.349(043.2)

THE IMPACT OF ELECTROGALVANIC SYSTEM ON SCALING

Abstract

In this study, we investigated the influence of the device Aquabion (AB), on the properties (composition) of water and on scaling. AB is an electrogalvanic system which is used to neutralize scale. In the first part, we analyzed the untreated water samples and the water samples treated by the use of the Aquabion and compared with each other. We measured the temperature, pH, conductivity, hardness, and determined the zinc content of the water samples. With the results of the analysis were calculated the carbonate equilibrium. In the second part we examined the structure of the scale by using a microscope and then further examined it using a x-ray diffraction. All analysis of the water we are also made for samples of a magnetic treatment water (MWT) and analyzed the structure of the scale, which was crystallized.

The results showed that characteristics of water through the use of AB or MOV do not significantly change. The water which was treated with ab had a slightly higher zinc content. The results of the calculation of carbonate equilibrium confirmed that all the samples of water have a tendency to form scale. The scale which eliminated from the water after treatment by AB was more powdery in texture, and it was slightly easier to remove from the surface, then the scale, which was eliminated from the untreated water and after MWT. Under the microscope, we see the crystals of aragonite. The X-ray diffraction showed the present of aragonite in all samples of scale. The samples of untreated water also contained small proportion of the calcite.

Keywords: carbonate equilibria, electrogalvanic system, aragonite, calcite

UDK: 543.64:628.349(043.2)

VSEBINA

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Lastnosti in sestava vode	3
2.2	Trdota vode	4
2.3	Problematika vodnega kamna	7
2.4	Morfologija vodnega kamna [9,11]	8
2.5	Termodinamsko ravnotežje kalcijevega karbonata	10
2.5.1	Odpri in zaprti sistemi	13
2.6	Kinetika izločanja vodnega kamna	14
2.6.1	Tvorba kristalnih jeder	15
2.6.2	Kristalna rast [14]	17
2.6.3	Kinetika karbonatnega sistema [22]	18
2.6.4	Staranje kristalov [19, 22]	19
2.7	Naprava Aquabion [7, 23]	20
2.8	Vpliv dvovalentnih ionov na kristalno obliko izločenega vodnega kamna	23
2.9	Magnetna obdelava vode (MOV)	25
2.10	Obdelava vode z ionskim izmenjevalcem	26
2.11	Pravilnik o pitni vodi	27
2.12	Vpliv kalcija, magnezija in cinka na zdravje ljudi	27
3	EKSPERIMENTALNI DEL	29
3.1	Reagenti in materiali	29
3.1.1	Kemikalije	29
3.1.2	Laboratorijski materiali	30
3.2	Analizni postopki in oprema	31
3.3	Računski postopki [36]	32
3.3.1	Računsko preverjanje karbonatnega ravnotežja z Langelierjevim indeksom nasičenja (LSI)	32
3.3.2	Izračun ravnotežnega in agresivnega ogljikovega dioksida v vodi (po Axtu)	34
3.4	Rentgenska praškovna difrakcija (RPD) [14,37]	37
3.5	Mikrostrukturne preiskave vzorcev vodnega kamna	38
3.6	Vzorčenje	38
3.6.1	Odvzemna mesta vzorcev vode za kemijske analize	38
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	42
4.1	Rezultati analiznih postopkov	42
4.2	Rezultati računskih postopkov	48

4.2.1	Rezultati računskega preverjanje karbonatnega ravnotežja z Langelierjevim indeksom nasičenja (<i>LS</i>)	48
4.2.2	Določitev ravnotežnega in agresivnega ogljikovega dioksida v vodi (po Axtu)	53
4.3	Izločanje vodnega kamna	54
4.4	Rezultati mikroskopskih preiskav	55
4.5	Rezultati praškovne rentgenske difrakcije	57
5	ZAKLJUČEK	58
6	LITERATURA	60
7	PRILOGE	63

SEZNAM SLIK

Slika 2–1: Posledica vodnega kamna na vodovodnih instalacijah. [6]	7
Slika 2–2: Izguba energije glede na debelino obloge vodnega kamna. [7]	7
Slika 2–3: Kristal kalcita (levo) in njegova osnovna celica (desno). [10]	8
Slika 2–4: Kristal aragonita (levo) in njegova osnovna celica (desno). [10]	8
Slika 2–5: Topnost kristalnih oblik CaCO_3 v odvisnosti od temperature. [11]	9
Slika 2–6: Mikroskopska slika kristalov kalcijevega karbonata pri 1000-kratni povečavi. a) kalcit, b) aragonit, c) vaterit. [12]	9
Slika 2–7: Sistem reakcij karbonatnega ravnotežja. [13]	10
Slika 2–8: Razmerje komponent karbonatnega ravnotežja v vodni raztopini v odvisnosti od pH. [15]	12
Slika 2–9: Shematski prikaz izločanja kristalov. [19]	14
Slika 2–10: Diagram odvisnosti mejne koncentracije od temperature.	16
Slika 2–11: Sprememba proste energije nastajanja zrna v odvisnosti od polmera idealnega sferičnega zrna s polmerom r . [21]	17
Slika 2–12: Naprava Aqabion.	20
Slika 2–13: Zgradba Aquabiona. [23]	21
Slika 2–14: Vodovodna cev pred in po uporabi AB.	22
Slika 3–1: Braggov zakon.	37
Slika 3–2: Praškovni difraktometer proizvajalca Bruker – Siemens; D – 5005.	38
Slika 3–3: Prečrpalna postaja in vodohram Rošpoh 2.	39
Slika 3–4: Prečrpalna postaja in vodohram Sabnik.	39
Slika 3–5: Vodohram Urban.	39
Slika 3–6: Prečrpalna postaja in vodohram Rošpoh 2.	40
Slika 3–7: Vgradnja AB v hotelu Betnava.	40
Slika 4–1: Vzorec vode po segrevanju.	45
Slika 4–2: Vzorci hitrega testa pri času $t = 0$.	46
Slika 4–3: Rezultati hitrega testa sveže vode iz Mariborskega vodovoda ($t = 2$ min).	46
Slika 4–4: Rezultati hitrega testa prekuhane vode iz Mariborskega vodovoda ($t = 2$ min).	47
Slika 4–5: Izločanje vodnega kamna iz vzorcev vode.	55
Slika 4–6: Mikroskopska slika vodnega kamna iz neobdelane vode.	55
Slika 4–7: Mikroskopska slika vodnega kamna iz vode po AB.	56
Slika 4–8: Mikroskopska slika vodnega kamna po MOV.	56
Slika 4–9: Praškovni difraktogrami vzorcev vodnega kamna iz MB vodovoda.	57

Slika 4–10: Praškovni difraktogrami vzorcev vodnega kamna iz MB vodovoda (iz prekuhanih vod).	57
Slika 4–11: Praškovna difraktograma vzorcev vodnega kamna iz Hotela Betnava.	57

SEZNAM PREGLEDNIC

Preglednica 2–1: V vodi prisotne snovi. [1]	4
Preglednica 2–2: Kalcijeve in magnezijeve soli v vodi.[4]	5
Preglednica 2–3: Pretvorniki trdote vode. [1]	6
Preglednica 2–4: Lestvica trdote vode. [5]	6
Preglednica 2–5: Topnost CO ₂ v vodi v odvisnosti od temperature. [15]	11
Preglednica 2–6: Ionski radij in dehidracijska entalpija kovin.	24
Preglednica 3–1: Seznam merjenih parametrov in njihove metode določevanja.	31
Preglednica 3–2: Konstante karbonatnega ravnotežja v odvisnosti od temperature.	33
Preglednica 3–3: Vrednosti ionske moči glede na trdoto vode.	34
Preglednica 3–4: Korelacijski faktor <i>f</i> .	35
Preglednica 3–5: Vrednost konstante K.	36
Preglednica 3–6: Oznake vzorcev vode iz hotela Betnava.	41
Preglednica 4–1: Rezultati kemijske analize sveže vode iz Mariborskega vodovoda.	42
Preglednica 4–2: Rezultati kemijske analize vode iz hotela Betnava.	43
Preglednica 4–3: Rezultati kemijske analize prekuhane vode iz Mariborskega vodovoda.	44
Preglednica 4–4: Vsebnost Zn v vodi (Mariborski vodovod).	47
Preglednica 4–5: Vsebnost Zn v vodi (Hotel Betnava).	47
Preglednica 4–6: Karbonatno ravnotežje z Langelierjevim indeksom nasičenja (Mariborski vodovod).	49
Preglednica 4–7: Karbonatno ravnotežje z Langelierjevim indeksom nasičenja (Hotel Betnava).	50
Preglednica 4–8: Karbonatno ravnotežje z Langelierjevim indeksom nasičenja in po Ryznerju (Mariborski vodovod, prekuhane vode).	52
Preglednica 4–9: Ravnotežni in agresivni ogljikov dioksid v vodi (po Axtu) (Maiborski vodovod).	53
Preglednica 4–10: Ravnotežni in agresivni ogljikov dioksid v vodi (po Axtu) (Hotel Betnava).	54

UPORABLJENE KRATICE

AB	Aquabion
CaT	kalcijeva trdota
CT	skupna ali celokupna trdota
DNK	dezoksiribunukleinska kislina
ISO	International Organization for Standardization
KT	karbonatna trdota
LSI	Langelierjev indeks nasičenja
MgT	magnezijeva trdota
MOV	magnetna obdelava vode
NKT	nekarbonatna trdota
RNK	ribonukleinska kislina
RPD	rentgenska praškovna difrakcija

UPORABLJENI SIMBOLI

OZNAKA	VELIČINA	ENOTA
B	magnetno polje	T
C	množinska koncentracija	mol/l
CaT	kalcijska trdota	mol/l
CT	skupna ali celokupna trdota	mol/l
$c(\text{Ca}^{2+})$	koncentracija za kalcijeve ione	mol/l
$c(\text{HCO}_3^-)$	koncentracija za hidrogenkarbonatne ione	mol/l
c_{rav}	ravnotežna množinska koncentracija	mol/l
c_T	skupna koncentracija CO_2	mol/l
d	razdalja med plastmi	m
D	difuzijski koeficient	m^2/s
F	Lorentzova sila	N
f	koleracijski faktor	/
I	ionska moč	mol/l
k	konstanta reakcijske hitrosti	s^{-1}
K_{a2}	konstanta karbonatnega ravnotežja	/
K_{sp}	topnostni produkt	/
KT	karbonatna trdota	mol/l
K_1, K_2	konstante ravnotežja	/
M	molska masa	kg/mol
m	eksperimentalno določena vrednost	/
MgT	magnezijeva trdota	mol/l
n	naravno število	/
NKT	nekarbonatna trdota	mol/l
pH_s	pH vrednost pri nasičenju	/

OZNAKA	VELIČINA	ENOTA
r	polmer	mm
r^*	kritični polmer	mm
S	površina	m ²
t	čas	S
T	temperatura	°C
TDS	raztopljene snovi	mg/l
U	napetost	V
v	hitrost	m/s
z_i	naboj i-tega iona	/
Grške črke		
γ	površinska prosta energija	N/m
$\gamma(\text{Ca}^{2+})$	aktivnostni koeficient za kalcijeve ione	/
$\gamma(\text{CO}_{2\text{pres}})$	masna koncentracija presežnega CO ₂	mg/l
$\gamma(\text{CO}_{2\text{prosti}})$	masna koncentracija prostega CO ₂	mg/l
$\gamma(\text{CO}_{2\text{rav}})$	masna koncentracija ravnotežnega CO ₂	mg/l
$\gamma(\text{HCO}_3^-)$	aktivnostni koeficient HCO ₃ ⁻	/
ΔG_{tot}	prosta Gibbsova energija	J/mol
$\Delta G/V$	gostota Gibbsove energije	J/m ³
ΔH_{dehid}	dehidrationska entalpija	J/mol
δ	debelina	mm
χ	prevodnost	μS/cm
λ	valovna dolžina	nm
ρ	gostota	kg/m ³

1 UVOD

Kemijsko čista voda vsebuje samo molekule H_2O , voda ki priteče iz vodovodnih pip pa vsebuje še druge molekule, ki ji dajejo ustrezno trdoto. Vrsta in količina raztopljenih snovi je odvisna od izvora vode in podlage preko katere teče. Skupno trdoto vode tvorijo v večini raztopini kalcijevih in magnezijevih soli. Karbonatno ravnotežje v vodah je zelo občutljiv sistem, na katerega vplivajo zunanji vplivi, kot so temperatura, tlak, koncentracija snovi in sestava vode. Zaradi teh sprememb se lahko ravnotežje poruši, kot posledica pa je izločanje netopnega $CaCO_3$ ali vodnega kamna. Če je preveč ogljikovega dioksida, deluje korozivno na cevovode.

Ker se kamen nalaga na cevi, jih je potrebno očistiti, saj se lahko cevi zamašijo in ob velikem nalaganju kamna tudi počijo. Pri oblogah vodnega kamna na grelnih telesih je posledica povečanja energije za isti grelni učinek. Zato je pri uporabi trde vode potrebno preprečiti nalaganje vodnega kamna. Obstajajo različni načini mehčanja vode in nevtralizacije vodnega kamna. Doslej so uporabljali veliko različnih fosforjevih spojin, ko se kalcij veže na PO_4^- ion, nastane oborina, ki se iz vode izloči s filtracijo. Raziskave so potrdile škodljive učinke fosforjevih spojin na človeka, predvsem zaradi absorpcije težkih kovin. Preverjena in uveljavljena metoda je selektivno odstranjevanje ionov iz vode s pomočjo ionskih izmenjevalcev, vendar pri uporabi le-teh je voda osiromašena z minerali. Znana je tudi uporaba raznih magnetov.

Namen diplomskega dela je preizkusiti nov postopek odstranjevanja $CaCO_3$, ki temelji na osnovi elektrogalvanskega sistema. Sistem je sestavljen iz cinkove anode in katode iz medenine. Sproščanje in koncentracija cinkovih ionov (Zn^{2+}) je večja od topnosti v vodi. Nastajajo cinkovi karbonati ($ZnCO_3$). Kalcijev karbonat se nanaša na površine kristalov $ZnCO_3$ ter aglomerira v večje delce. Izločeni vodni kamen tako ni več sposoben kristalizacije na stenah cevi oz. na toplotnih menjalnikih in se izloči iz cevovodov v obliki aragonita. Opisana naprava ne mehča vode ampak samo nevtralizira vodni kamen.

Predpostavljamo, da se lastnosti vode po pretoku vod skozi Aquabion bistveno ne spremenijo, spremeni pa se kristalna oblika izločanja vodnega kamna. Predvidevamo, da

bo v vodnem kamnu, ki se izloči iz vode po Aquabionu večji delež aragonita, glede na vodni kamen izločen iz neobdelane vode.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Lastnosti in sestava vode

Že pred več kot 2000 leti so grški filozofi širili nauk o bistvenih življenjskih elementih: zemlji, ognju, zraku in vodi. To naj bi bilo tisto brez česar na zemlji ne more biti nikakršnega življenja. Vendar je tudi moderna biologija znanstveno potrdila, da nobeno živo bitje ne more živeti povsem brez vode.

Splošno je znano, da se voda pri zmrzovanju ne krči, temveč se širi. To je povezano z dejstvom, da ni gostota vode največja pri zmrzišču (0°C), temveč pri $+4^{\circ}\text{C}$. Za življenje živali v jezerih in rekah, je prav to dejstvo odločilno. Led, ki plava na površini, ne more nikdar ogroziti življenja v vodnih globinah. Voda ima visoko specifično toploto, t. j. porabi mnogo toplote, da se počasi segreje, se pa za tem tudi počasi ohlaja. Voda je snov, ki ima od vseh tekočin največjo dielektrično konstanto, to pa je vzrok dejstvu, da v vodi raztopljene soli razpadejo v nasprotno nabite električne delce, ione, ki so v vodi obstojni. Razen tega je voda odlično topilo za najrazličnejše snovi in je zato v naravi nikdar ne moremo dobiti povsem čiste, brez sledu raztopljenih rudnin, plinov in organskih substanc. [1]

Povsem kemijsko čiste vode, kot že rečeno, v naravi ni. Naravna voda vsebuje organske in anorganske primesi (preglednica 2–1), ki jo plemenitijo, hkrati pa lahko nekatere od njih tvorijo spojine, ki povzročajo škodo na vodovodnem omrežju, na grelnih površinah v stiku z vodo, ipd.

Anorganski ioni in spojine predstavljajo večino v vodi prisotnih raztopljenih snovi. Njihova prisotnost je posledica preperevanja in izpiranja mineralov iz kamnin, ki so bile v stiku z vodo [2]. Nekatere snovi (npr.: K^+ , Na^+ , Cl^- , ...) se obnašajo inertno, kar pomeni, da ohranjajo konstantno koncentracijo v dani fazi. Nasprotno pa komponente karbonatnega ravnotežja nastopajo v različnih kemijskih reakcijah, zato se njihove koncentracije spreminjajo.

Preglednica 2–1: V vodi prisotne snovi. [1]

	Kationi	Anioni	Plini	Trdne snovi
Glavne sestavine › 10 mg/l	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	O ₂	SO ₂ · nH ₂ O
	Mg ²⁺	Cl ⁻	N ₂	
	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₂	
	K ⁺	NO ₃ ⁻		
Spremljajoče sestavine navadno ‹ 10 mg/l pogosto › 0,1 mg/l	Sr ₂ ⁺	F ⁻	H ₂ S	Organske snovi (produkti metabolizma)
	Fe ²⁺	Br ⁻	NH ₃	
	Mn ²⁺	J ⁻	CH ₄	
	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	He	
		H ₂ PO ₄ ⁻	HBO ₂	
	HPO ₄ ²⁻			
Sestavine v sledovih ‹ 0,1 mg/l	Li ⁺	HS ⁻	Rn	
	Rb ⁺			
	Ba ²⁺			
	As ³⁺			
	Cu ²⁺			
	Zn ²⁺			
	Pb ²⁺			

2.2 Trdota vode

Trdota vode je naravna lastnost vode, ki jo povzročajo raztopljene mineralne snovi, predvsem kalcijevi in magnezijevi hidrogenkarbonati ter kalcijev sulfat, ki jih voda v naravi raztaplja iz prsti in kamnin. V manjši meri k trdoti vode prispevajo tudi drugi ioni, kot so Na⁺, K⁺, Cl⁻ in drugi [3]. Spojine kalcija in magnezija v vodi so naštetje v preglednici 2–2.

Preglednica 2–2: Kalcijeve in magnezijeve soli v vodi.[4]

SOL	KEMIJSKA FORMULA	TRDOTA	
Kalcijev hidrogenkarbonat	Ca(HCO ₃) ₂	Karbonatna trdota	Celokupna Trdota
Magnezijev hidrogenkarbonat	Mg(HCO ₃) ₂		
Kalcijev karbonat	CaCO ₃		
Magnezijev karbonat	MgCO ₃		
Kalcijev klorid	CaCl ₂	Nekarbonatna trdota	
Magnezijev klorid	MgCl ₂		
Kalcijev sulfat	CaSO ₄		
Magnezijev sulfat	MgSO ₄		
Kalcijev nitrat	Ca(NO ₃) ₂		
Magnezijev nitrat	Mg(NO ₃) ₂		
Kalcijev silikat	CaSiO ₃		
Magnezijev silikat	MgSiO ₃		

Kadar govorimo o trdoti vode, lahko razlikujemo različne tipe [4]:

- Skupno ali celokupno trdoto (CT) – izraža koncentracijo Ca²⁺ in Mg²⁺ ionov.

$$CT = KT + NKT \quad (2.1)$$

- Karbonatno trdoto (KT) – izraža koncentracijo Ca²⁺ in Mg²⁺ ionov vezanih na HCO₃⁻ in CO₃²⁻ ione.
- Nekarbonatno trdoto (NKT) – vsebnost ostalih topnih kalcijevih in magnezijevih soli. Določimo jo matematično z razliko med celokupno trdoto in karbonatno trdoto.

$$NKT = CT - KT \quad (2.2)$$

- Kalcijevo trdoto (CaT) – vsebnost vseh topnih kalcijevih soli v vodi.
- Magnezijevo trdoto (MgT) – vsebnost vseh topnih magnezijevih soli. Določimo jo matematično z razliko med celokupno in kalcijevo trdoto.

$$MgT = CT - CaT \quad (2.3)$$

Za trdoto vode se uporabljata tudi pojma začasne in trajne trdote vode. Začasno trdoto vode lahko odstranimo s prekuhavanjem; pri segrevanju vode se namreč kalcijevi in magnezijevi hidrogenkarbonati pretvorijo v netopne karbonate. Izločeni karbonati so tako imenovani vodni kamen ali kotlovec. Vse ostale mineralne snovi, ki se pri prekuhavanju ne oborijo sodijo v trajno trdoto (sulfati, kloridi, natrijev karbonat itd.). [3]

Za izražanje trdote se uporabljajo različne vrednosti osnovne enote: nemške, francoske, angleške in ameriške stopinje, ki so definirane kot ekvivalenti mase CaCO_3 v določenem volumnu vode. Najpogosteje trdoto vode izražamo v nemških stopinjah ($^{\circ}\text{d}$). 1°d predstavlja vsebnost 10 mg CaO na liter vode [1]. V preglednici 2–3 so podani pretvorniki za različne trdotne stopinje.

Preglednica 2–3: Pretvorniki trdote vode. [1]

TRDOTNA STOPINJA	PRETVORNIK
Nemška ($^{\circ}\text{d}$)	
Francoska ($^{\circ}\text{f}$)	0,56 $^{\circ}\text{d}$
Ameriška ($^{\circ}\text{USA}$)	0,056 $^{\circ}\text{d}$
Angleška ($^{\circ}\text{e}$)	0,8 $^{\circ}\text{d}$

Lestvica trdote vode ima šest vrednosti (preglednica 2–4).

Preglednica 2–4: Lestvica trdote vode. [5]

Vrednost	Vrsta vode	Nemška trdotna stopnja ($^{\circ}\text{d}$)
1	zelo mehka voda	0 – 4
2	mehka voda	4 – 8
3	srednje trda voda	8 – 12
4	dokaj trda voda	12 – 18
5	trda voda	18 – 30
6	zelo trda voda	več kot 30

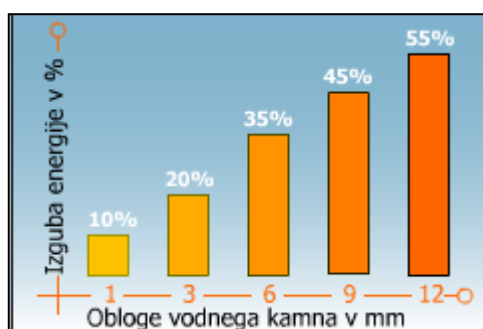
2.3 Problematika vodnega kamna

Z problematiko vodnega kamna se srečujemo vsak dan. Njegovo izločanje je našim očem najbolj vidno v kopalnici, to so sivkasti madeži na keramičnih ploščicah in na pipah. Vendar nabiranje vodnega kamna na površinah v kopalnici predstavlja malenkostno težavo, v primerjavi izločanja le tega na grelnih površinah in na stenah vodovodnih cevi, ki povzroča resne okvare in motnje pri delovanju vodovodnih in toplovodnih naprav. Na sliki 2–1 je prikazan vodni kamen na elementih vodovodnih instalacij.



Slika 2–1: Posledica vodnega kamna na vodovodnih instalacijah. [6]

Zaradi tvorbe vodnega kamna lahko pride do zmanjšanja notranjega preseka cevi ali pa celo do zamašitve. Posledica so višji investicijski, obratovalni in vzdrževalni stroški. Obloge na notranjih stenah cevi, na primer za iste pretoke vode, zahtevajo močnejše črpalke, ki so dražje in imajo večjo električno porabo. Po daljšem času je zaradi takšnih zožitev potrebno omrežje očistiti in občutljivejše dele zamenjati. Ker je toplotna prevodnost vodnega kamna majhna, se pri grelnih napravah poveča poraba energije za isti grelni učinek. [7]



Slika 2–2: Izguba energije glede na debelino obloge vodnega kamna. [7]

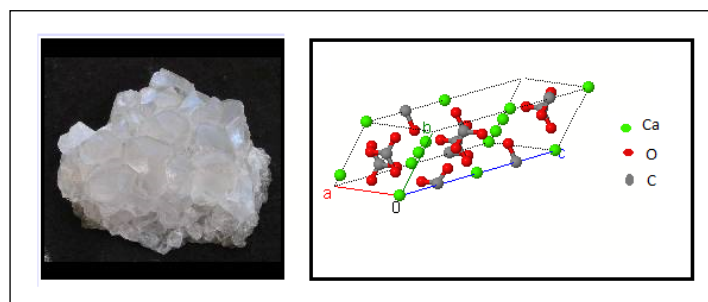
Zaradi trdote vode se znižuje tudi aktivnost mil, ker prisotni kalcijevi in magnezijevi ioni milo pretvorijo v netopno obliko, zato se milo v trdi vodi manj peni in ni tako učinkovito, kar povečuje količino njihove porabe.

Obloge vodnega kamna, ki se izločajo iz naravnih vod, so sestavljene iz mineralov, ki s povišanjem temperature postanejo manj topni. Med njimi je najpogostejši kalcijev karbonat [8]. Redkeje se izloča magnezijev karbonat in magnezijev sulfat.

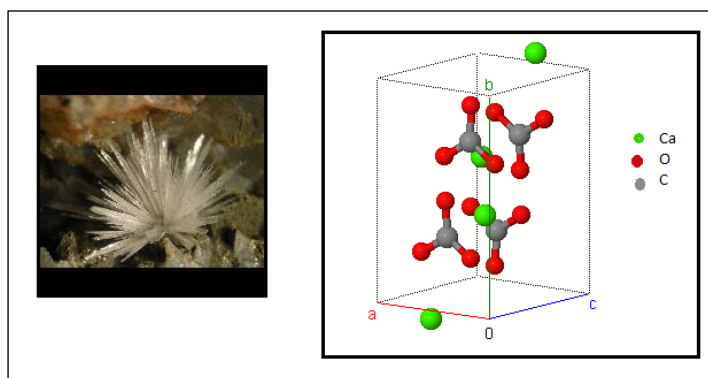
Primarni pogoj izločanja kalcijevega karbonata je prenasičenost raztopine, kar pomeni, da je koncentracija ionov v raztopini višja od koncentracije termodinamskega ravnotežja.

2.4 Morfologija vodnega kamna [9,11]

Najpogostejša komponenta vodnega kamna je kalcijev karbonat, ki ima tri polimorfne oblike: kalcit, aragonit in vaterit; z romboedrično, ortorombsko in šesterno strukturo. CaCO_3 izločen v obliki vodnega kamna je mešanica kristalnih faz kalcit/aragonit. Razmerje je odvisno od sestave vode in od obratovalnih pogojev (temperature, pH, prisotnih ionov, narave kovinskih površin in suspendiranih nečistoč itd.). Kristal kalcita in aragonita ter njuni osnovni celici so prikazani na slikah 2-3 in 2-4.

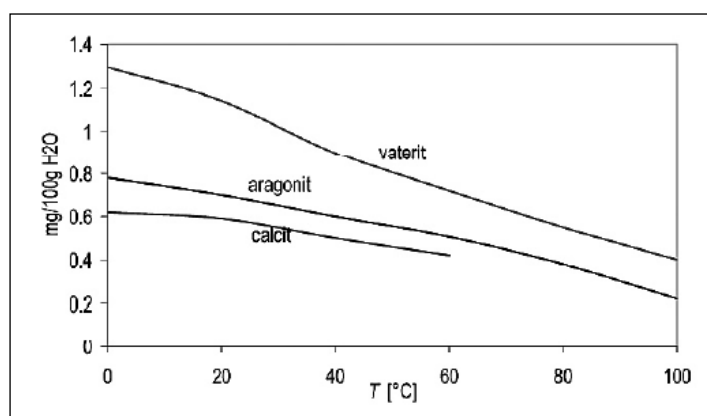


Slika 2–3: Kristal kalcita (levo) in njegova osnovna celica (desno). [10]



Slika 2–4: Kristal aragonita (levo) in njegova osnovna celica (desno). [10]

Vaterit je najmanj stabilna faza, aragonit je metastabilna faza in kalcit je najstabilnejši. Kalcit je v splošnem manj topen kakor aragonit, vendar je aragonit pogosto prva faza, ki se izloči iz raztopine in nato s časom prekristalizira v najstabilnejši kalcit. Hitrost prekristalizacije je odvisna od pH, temperature in nečistoč. Kalcit je pogosto v povezavi z trdim vodnim kamnom, medtem ko aragonit daje bolj mehke oblike, ki so lažje odstranljive. Topnost posameznih kristalnih oblik kalcijevega karbonata v odvisnosti od temperature prikazuje slika 2–5.



Slika 2–5: Topnost kristalnih oblik CaCO₃ v odvisnosti od temperature. [11]

Karbonatna skupina se bolj prilega v aragonitni kot v kalcitni mreži, zato je aragonit ($\rho = 2,93 \text{ g/cm}^3$) gostejši od kalcita ($\rho = 2,71 \text{ g/cm}^3$). V aragonitu je Ca²⁺ obdan z devetimi kisikovimi atomi, v kalcitu pa samo z šestimi. Čeprav je aragonitna struktura gostejša, so kationska mesta v aragonitni obliki širša, zato so kalcijevi ioni bolj oddaljeni od kisikovih, vez je šibkejša in struktura termodinamsko manj ugodna. Aragonit tvori igličaste kristale, prikazan je na sliki 2–6.



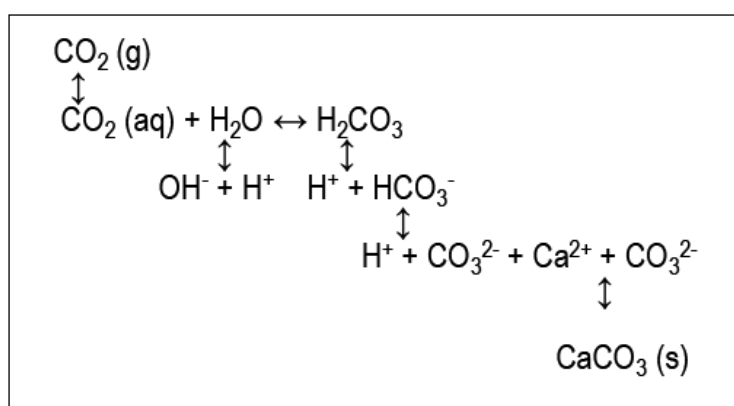
Slika 2–6: Mikroskopska slika kristalov kalcijevega karbonata pri 1000-kratni povečavi.

a) kalcit, b) aragonit, c) vaterit. [12]

Primesi pogosto zavirajo kalcitno rast in tako posredno omogočijo tvorbo manj stabilne faze. Divalentni ioni, npr. Mg^{2+} , ki lahko tvori kalcitno strukturo bistveno zmanjša izločanje kalcita. [11]

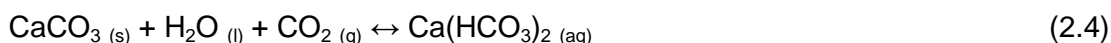
2.5 Termodinamsko ravnotežje kalcijevega karbonata

Izločanje kalcijevega karbonata je povezano s tako imenovanim karbonatnim ravnotežjem, ki je shematsko predstavljeno na sliki 2 – 7.



Slika 2–7: Sistem reakcij karbonatnega ravnotežja. [13]

Vsaka naravna voda vsebuje določen delež ogljikove kisline. Voda, kot deževnica pride v stik z ogljikovim dioksidom (CO_2) že v atmosferi in nato v površinskih zemeljskih slojih. Voda obogatena s CO_2 na svoji poti skozi zemeljske plasti raztaplja številne minerale kot je apnenec ($CaCO_3$). Raztapljanje apnenca ima za posledico nastajanje trde vode, ki vsebuje raztopljen kalcijev hidrogenkarbonat ($Ca(HCO_3)_2$). Reakcija kalcijevega karbonata z ogljikovim dioksidom in vodo je povratna (poteka lahko v obeh smereh). To pomeni, da se lahko raztopljeni kalcijev hidrogenkarbonat ponovno izloči kot trdi kalcijev karbonat. [14] Raztapljanje apnenca prikazuje enačba (2.4).



Naraščanje koncentracije CO_2 povzroča raztapljanje $CaCO_3$, zmanjševanje koncentracije CO_2 pa obarjanje $CaCO_3$. Težko topni $CaCO_3$ v vodi tako prehaja v lažje topni $Ca(HCO_3)_2$. Kemijsko čista voda raztaplja 13 mg/l $CaCO_3$ pri 18 °C, voda zasičena s CO_2 pa kar 1.890 mg/l. Topnost kalcijevega karbonata je določena s topnostnim produktom K_{sp} , ki ga zapišemo z enačbo (2.6) [14]:



$$K_{sp} = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8,4} \quad \text{pri } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (2.6)$$

Koncentracija karbonatnih ionov (CO_3^{2-}) je močno odvisna od količine raztopljenega ogljikovega dioksida v vodi. [14]

Plinasti CO_2 je v vodi slabo topen, njegova topnost z naraščanjem temperature pada (preglednica 2–5). [15]

Preglednica 2–5: Topnost CO_2 v vodi v odvisnosti od temperature. [15]

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	0	4	10	20
Topnost (mol/l)	0,077	0.066	0,054	0,039

Reakcija prehoda plinastega CO_2 v vodo je najpočasnejša reakcija v sistemu reakcij karbonatnega ravnotežja, saj je veliko počasnejša od ostalih, pri katerih se porablja ali nastaja CO_2 . Eksperimentalno je bilo določeno, da se v odprtem sistemu pri reakciji nastajanja ogljikove kisline ravnotežje vzpostavi v 20 – 200 s, pri reakcijah disociacije ogljikove kisline oziroma nastanka karbonatnega in hidrogenkarbonatnega iona pa je bil do vzpostavitve ravnotežja izmerjen čas nekaj sekund. [16] Določen manjši del raztopljenega CO_2 v vodi reagira po enačbi:



Pri tem del CO_2 reagira po enačbi (2.7), del pa po enačbi (2.8), nastaja dvobazna šibka ogljikova kislina. Pri 25 $^\circ\text{C}$ je v vodi približno 600 krat več hidratiziranega $\text{CO}_2(\text{aq})$ kot H_2CO_3^* . [17]

Reakciji (2.7) in (2.8) lahko zapišemo skupno z enačbo (2.9).



Kjer velja dogovor o zapisu:



Nastala šibka ogljikova kislina disociira v dveh stopnjah, tvorijo se hidrogenkarbonatni (HCO_3^-) in karbonatni ioni.



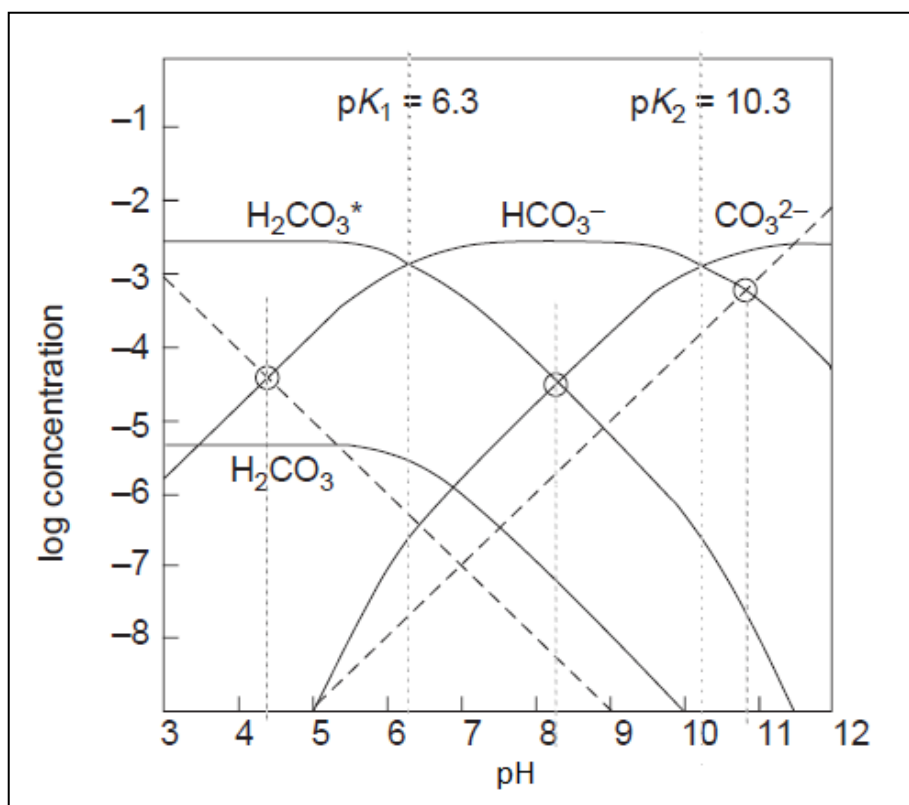


Iz enačbe 2.11 in 2.12 določimo konstanti ravnotežja K_1 in K_2 :

$$K_1 = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{HCO}_3^-}}{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 10^{-6,35} \quad \text{pri } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (2.13)$$

$$K_2 = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{-10,33} \quad \text{pri } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (2.14)$$

Med disociacijo kislina sprošča dva protona. Koncentracija posameznih karbonatnih komponent je tako odvisna od pH vrednosti raztopine. Na sliki 2–8 so prikazane koncentracije posamezne komponente ravnotežja ogljikove kisline v odvisnosti od pH vrednosti.



Slika 2–8: Razmerje komponent karbonatnega ravnotežja v vodni raztopini v odvisnosti od pH. [15]

Iz slike 2–8 vidimo, da sta pri pH vrednosti 6,3 aktivnosti hidrogenkarbonatnega iona (HCO_3^-) in ogljikove kisline (H_2CO_3^*) enaki. Pri pH nad 6,3 prevladuje HCO_3^- in pri pH pod 6,3 prevladuje H_2CO_3^* . Aktivnosti HCO_3^- in CO_3^{2-} sta enaki pri pH vrednosti 10,3. Pri pH vrednosti nad 10,3 prevladuje CO_3^{2-} , pri pH pod to vrednostjo pa HCO_3^- .

Vsoto vseh komponent karbonatnega ravnotežja (C_T) opiše enačba masnega ravnotežja [15]:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.15)$$

Vidimo, da je del CO_2 reagiral in tvoril CaCO_3 , del pa je ostal v vodi za zagotavljanje ravnovesja. Ti dve obliki CO_2 imenujemo prosta in vezana ogljikova kislina. Vezana ogljikova kislina je tista, ki se nahaja v obliki HCO_3^- in CO_3^{2-} ionov, prosta pa tista, ki je raztopljena v vodi.

Vezana in prosta ogljikova kislina sta medsebojno odvisni in v stalnem ravnovesju. Če se spremeni ena oblika CO_2 , to povzroči spremembo koncentracije druge oblike. Torej pri določeni koncentraciji HCO_3^- in CO_3^{2-} ionov v vodi, mora biti tudi točno določena koncentracija raztopljenega (prostega) CO_2 v vodi, ki ga imenujemo pripadajoči CO_2 .

Če voda vsebuje večje koncentracije CO_2 , kot je pripadajoči, imenujemo ta prebitni CO_2 , agresivna ogljikova kislina, saj lahko tako prenasičena voda raztaplja dodatne minerale do ponovnega nasičenja oz. do ravnovesnega stanja.

Vsoto vezanega in prostega CO_2 imenujemo skupna ogljikova kislina. Pri segrevanju trde vode se prosta ogljikova kislina odplini. Za vzpostavitev ponovnega ravnotežja med vezanim in pripadajočim CO_2 , nastane iz vezanega CO_2 novi pripadajoči CO_2 . Rezultat tega je prehod topnega hidrogenkarbonata v netopni karbonat. Enak učinek dosežemo s spreminjanjem pH vrednosti. Voda z določeno trdoto in ustrezno pripadajočo količino CO_2 ima točno določeno pH vrednost. [14]

2.5.1 Odprti in zaprti sistemi

Karbonatno ravnotežje lahko obravnavamo v t.i. zaprtem ali odprtem sistemu.

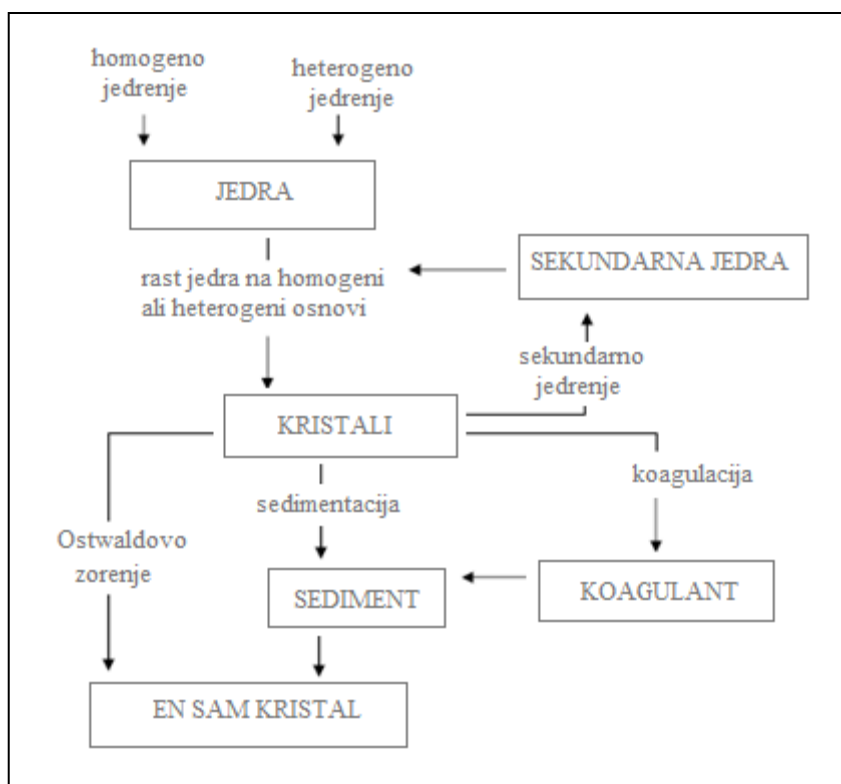
V zaprtem sistemu se ohrani skupna koncentracija CO_2 (C_T je konstanta), izmenjava CO_2 med atmosfero in sistemom je minimalna ali pa je sploh ni. P_{CO_2} se spreminja v odvisnosti od razporeditve karbonatnih komponent, ta pa je odvisna od pH raztopine. Primeri zaprtega sistema v naravi so globoka področja slojev vode, spodnje plasti jezer.

O odprtem sistemu govorimo, kadar se C_T spreminja v odvisnosti od pH, P_{CO_2} pa ostaja nespremenjen. V tem sistemu ves čas obstaja možnost izmenjave CO_2 med zrakom in raztopino. Primeri iz narave so jezera, reke. [17]

2.6 Kinetika izločanja vodnega kamna

Vodni kamen se izloča s procesom kristalizacije, pri katerem iz homogene faze (plin, talina, raztopina) nastajajo trdni delci. Primarni pogoj izločanja kristalov je prenasičenost raztopine, pri kateri je koncentracija v raztopini višja od koncentracije termodinamskega ravnotežja. Shematski proces izločanja kristalov je prikazan na sliki 2–9.

Kristalizacija iz raztopin poteka v dveh stopnjah. Prvo imenujemo tvorbo kristalnih jeder oz. jedrenje, drugo pa rast kristalov. Gonilna sila obeh je prenasičenje, ki ga lahko ustvarimo z ohlajanjem ali uparjanjem nasičene raztopine. Če pa niti ohlajanje niti uparjanje ni primerno, npr. takrat, ko je topnost zelo velika, napravimo raztopino prenasičeno z dodatkom tretje komponente. Te lahko učinkujejo fizikalno s tem, da tvori s prvotnim topilom mešanico, v kateri je topljenec dosti manj topen, in imenujemo postopek izsolitev. Lahko pa učinkujemo kemično tako, da daje s topljencem malo topno spojino, kar imenujemo obarjanje. [18]



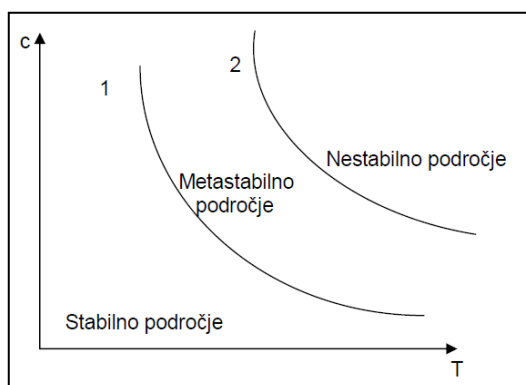
Slika 2–9: Shematski prikaz izločanja kristalov. [19]

2.6.1 Tvorba kristalnih jeder

Tvorba kristalnih jeder je posledica hitrih lokalnih flukucijskih molekularnih izmer v homogeni fazi, ki je v metastabilnem ravnotežju. Kristalna jedra tvorijo ioni, atomi ali molekule. Pri hitrem gibanju delcev se pogosto zgodi, da se dva združita. Navadno se takoj razideta, če pa se držita skupaj, se lahko pridružijo nadaljnji. Dokler sestoji tak skupek iz majhnega števila delcev, ga še ne smemo smatrati kot zametek nove faze. To pa lahko storimo ko se poveča. Zametki imajo navadno kratko življenjsko dobo in razpadejo spet v manjše skupke ali celo v posamezne delce. Odvisno od prenasičenja raztopine pa jih nekaj le zraste do takšne velikosti, da dosežejo termodinamsko ravnotežje z raztopino. Tak zametek imenujemo kristalno jedro. Kristalna jedra so nestabilna. Če izgubijo delce, se raztopijo, če pa delce pridobijo, zrastejo v kristal.

Poleg prenasičenja, ki je najpomembnejše, vplivajo na tvorbo kristalnih jeder tudi: vnos mehanske energije, prisotnost raztopljenih nečistoč in prisotnost trdnih delcev v raztopini. Trdni delci pospešujejo tvorbo kristalnih jeder zlasti takrat, ko imajo podobno ali celo enako kristalno mrežo kot topljenec, ki kristalizira. Tvorbo kristalnih jeder iz raztopine brez vsakršnih trdnih delcev imenujemo homogeno, heterogeno pa, če so trdni delci prisotni. [18]

Pri homogenem jedrenju se skupki tvorijo neposredno z združevanjem ionov v sredici raztopine. Pri dovolj visoki koncentraciji nastanejo stabilna jedra, za nadaljnjo rast v kristalne delce. Ioni so namreč v vodi hidratizirani in dokaj stabilni. Da se nastajajoči skupki ne bi raztopili, morajo preseči določeno kritično velikost. Verjetnost nastanka takšnega kritičnega jedra je odvisna od razpoložljivega časa in verjetnosti trkov, torej od temperature in koncentracije. Tako obstaja določeno metastabilno področje, kjer je raztopina sicer prenasičena, a ne nastajajo nova stabilna jedra, ampak tista, ki so že nastala pridobivajo na masi. Območje metastabilnosti je pri heterogenem jedrenju ožje. [20]



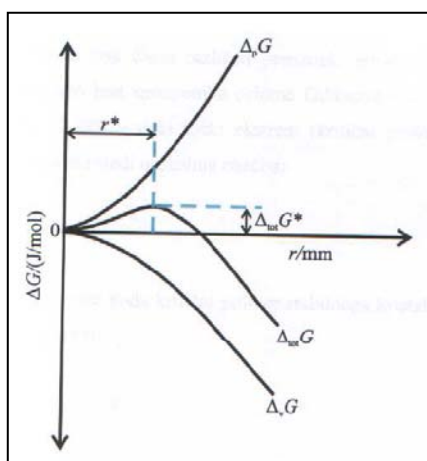
Slika 2–10: Diagram odvisnosti mejne koncentracije od temperature.

Za izračun koncentracije jeder moramo najprej izračunati celotno prosto Gibbsovo energijo (ΔG_{tot}), ki je povezana z nastankom jedra. Poglejmo proces strjevanja, v katerem naj bo α tekoča faza in β trdna faza. Ko nastane v fazi α malo sferično jedro, ustvari medfazno površino med obema fazama, naj bo površinska prosta energija te površine γ in gostota Gibbsove energije $\Delta G/V$.

Predpostavimo, da so vsa jedra idealno okrogle oblike s polmerom r . ΔG_{tot} nastanka sferičnega jedra s polmerom r , bo:

$$\Delta G_{tot} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta G}{V} + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.16)$$

Slika 2–11 prikazuje spreminjanje obeh členov in ΔG_{tot} s polmerom jedra, r . Kadar je $r < r^*$, prevladuje površinski člen in ΔG_{tot} narašča s polmerom; kadar je $r > r^*$, odloča prostorninski člen in ΔG_{tot} upada z naraščajočim r . Polmer jedra mora biti torej večji od kritične velikosti ($r > r^*$), da bi lahko jedro raslo ob padanju proste energije, jedro z $r < r^*$ se bo ponovno raztopilo v matrici.



Slika 2–11: Sprememba proste energije nastajanja zrna v odvisnosti od polmera idealnega sferičnega zrna s polmerom r . [21]

Zaradi energetske pregrade moramo dovajati energijo, da bi nastala stabilna jedra. $\Delta_{\text{tot}}G^*$ je kritična energija za nastanek stabilnega jedra. Na sliki 2–11 je grafično prikazana sprememba proste energije nastajanja zrn v odvisnosti od polmera idealnega sferičnega zrna s polmerom r . [21]

2.6.2 Kristalna rast [14]

Rast stabilnih kristalov ($r > r^*$) določa difuzijsko gibanje atomov k jedru. Za to gibanje sta pomembna gonilna sila premene in difuzijski koeficient atomov in molekul. [21]

Kristalna rast se prične, ko je v raztopini prisotno jedro s polmerom, ki je večji od kritičnega. Najprej izkristalizira faza, ki je kinetsko ugodnejša, nato sledijo počasnejše sekundarne spremembe. Kristalna rast obsega več stopenj:

- Transport delcev na površino kristala, ki poteka z difuzijo ali konvekcijo,
- vgraditev ionov na površino kristala, ki poteka z različnimi površinskimi reakcijami (adsorpcija, površinsko jedrenje, ionska izmenjava...),
- odstranitev reakcijskih produktov s površine.

V večini primerov je proces omejen s hitrostjo transporta ionov ali s hitrostjo površinske reakcije. Zadnjo stopnjo (odstranjevanje reakcijskih produktov) lahko zanemarimo.

O transportno nadzirani rasti govorimo takrat, kadar je hitrost določujoča stopnja transport delcev, ki se tako hitro vežejo na površino kristala, da je koncentracija v okoliški raztopini

nižja od ravnotežne koncentracije. Hitrost difuzijsko nadzirane reakcije je določena s Fickovim zakonom:

$$\frac{-dc}{dt} = \frac{DS}{\delta} (c - c_{rav}) \quad (2.17)$$

Pri tem je:

t – čas,

c – množinska koncentracija kristalotvornih ionov v raztopini,

c_{rav} – ravnotežna množinska koncentracija kristalotvornih ionov,

D – difuzijski koeficient,

S – površina kristala na katerem poteka kristalna rast,

δ – debelina difuzijsko adsorpcijske plasti.

Hitrost rasti je omejena z reakcijo na površini, kadar je površinska reakcija tako počasna, da je koncentracija v bližini površine enaka koncentraciji v raztopini. Za površinsko nadzirano izločanje kristalov v splošnem velja enačba 2.18:

$$\frac{-dc}{dt} = kS(c - c_{rav})^n \quad (2.18)$$

Pri tem je:

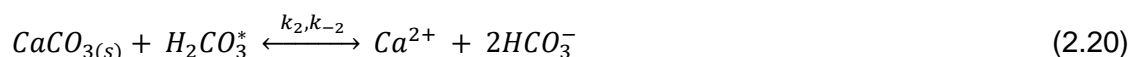
n – red reakcije, ki je odvisen od tipa jedrenja na kaleh,

k – konstanta reakcijske hitrosti.

2.6.3 Kinetika karbonatnega sistema [22]

Kinetiko kristalizacije CaCO_3 so določili eksperimentalno. S pomočjo poskusov so opazovali spremembe koncentracije Ca^{2+} in HCO_3^- v raztopini s kristalnimi kalmi. Michael Reddy in George Nancollas sta ugotovila, da je kristalizacija kalcijevega karbonata površinsko nadziran proces drugega reda.

Raztapljanje in obarjanje CaCO_3 je podano z naslednjimi reakcijami:



V enačbah od 2.19 do 2.21 so k_1 , k_2 , k_3 kinetske konstante, ki so vključene v empirično enačbo za hitrost raztapljanja CaCO_3 . Množina CaCO_3 , ki se raztopi v enoti časa, t in enoti površine, S je izražena z enačbo 2.22.

$$-\frac{dn(\text{CaCO}_3)}{dt \cdot S} = k_1 \cdot c_{\text{H}^+} + k_2 \cdot c_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} + k_3 \quad (2.22)$$

Če je voda obogatena s CO_2 (kisla voda), se CaCO_3 raztaplja in reakcije potekajo v desno. Kadar pa v vodi primanjkuje CO_2 , potekajo reakcije v levo, obarja se CaCO_3 .

2.6.4 Staranje kristalov [19, 22]

Prosta Gibbsova energija je sorazmerna medfazni površini (površini med delcem in raztopino). Sistem je nestabilen, dokler ni medfazna površina dovolj majhna. Zmanjšanje površine med delci in raztopino imenujemo staranje. Poteka na več načinov.

- Prekristalizacija primarnih delcev – na primer transformacija igličastih, plastovitih kristalov v bolj čvrsto obliko. Poteka lahko s preurejanjem molekul skozi matično raztopino.
- Transformacija kristala iz metastabilne kristalne strukture v stabilno stanje lahko poteka z raztapljanjem in ponovno prekristalizacijo.
- Primarni delci lahko med seboj agregirajo. Temu sledi ponovna rast.
- Ostwaldovo zorenje je rast velikih kristalov na račun majhnih.

V novo nastalih oborinah se najpogosteje pojavljata prekristalizacija in Ostwaldovo zorenje kristalov. Majhni kristali imajo večje razmerje med površino in volumnom. Zaradi tega imajo večjo prosto Gibbsovo energijo kot veliki kristali. Posledica tega je večja topnost majhnih kristalov. Veliki kristali so termodinamsko stabilnejši.

Kadar je raztopina, ki je v kontaktu z vsemi tremi kristalnimi smermi, v ravnotežju s srednje velikimi delci, je ta raztopina za manjše kristale podnasičena, za večje kristale pa prenasičena. Zaradi izenačitve koncentracij se bodo majhni kristali raztapljali. Ker je raztopina za velike kristale prenasičena, bodo ti zaradi enakega vzroka rasli tako dolgo, da bo v raztopini en sam velik kristal. Sklepamo lahko, da raztopina ne more biti v ravnotežju z oborino, ki vsebuje kristale različne velikosti. Če tako raztopino pustimo mirovati dovolj dolgo, bo koncentracija dosegla vrednost med topnostjo manjših in večjih kristalov. V takem stanju bo ostala tako dolgo, da se bodo raztopili vsi majhni in zato nestabilni kristali. Kristali, ki imajo večji premer od kritične vrednosti, bodo rasli tako dolgo, da bo nastal en sam velik monokristal.

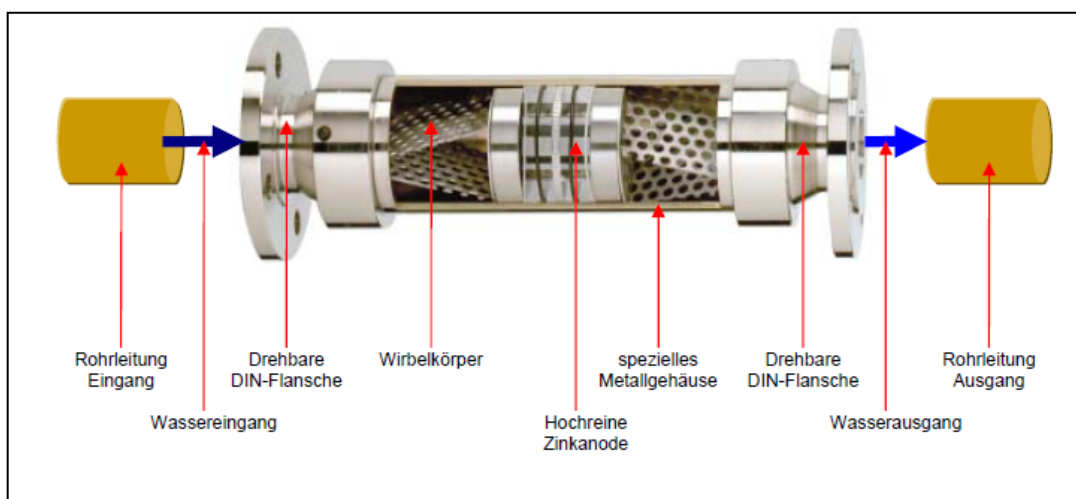
2.7 Naprava Aquabion [7, 23]

Napravo Aquabion (AB) je razvilo podjetje ION Deutschland GmbH, patent zanjo so dobili leta 2008 (priloga 1). Gre za napravo, ki ščiti vodovodno instalacijo pred korozijo ali pred nalaganjem vodnega kamna. Temelji na osnovi elektrogalvanskega sistema. Namenjena je tako za gospodinjstvo kot tudi industrijsko uporabo. Različne dimenzije naprave Aquabion so prikazane na sliki 2–12.



Slika 2–12: Naprava Aquabion.

Sistem je zasnovan na osnovi elektrogalvanskega sistema. Uporablja se žrtevna anoda iz zelo čistega cinka (Zn), ki je nameščena med dvema vrtinčnikoma (turbolatorjema) iz nerjavne pločevine (slika 2–13). V vodi prisotni lebdeči delci pri pretoku skozi vrtinčnik dobijo dodatno gibanje v vseh smereh. Na tak način je cinkova anoda zaščiten pred obrabo, hkrati pa je dosežen največji učinek kontaktne površine, želeni efekt obdelave vode pa povečan.



Slika 2-13: Zgradba Aquabiona. [23]

Pri pretoku vode skozi napravo nastane med cinkovo anodo in plaščem iz medenine galvanski člen. Napetost galvanske celice znaša približno, $U = 0,7 - 1$ V in je odvisna od kemičnih parametrov pretočnega medija. Sproščanje in koncentracija cinkovih ionov (Zn^{2+}) je večja od topnosti v vodi. Nastanejo cinkovi karbonati ($ZnCO_3$, enačbi 2.23 in 2.24). Kalcijev karbonat se nanaša na površine kristalov $ZnCO_3$ ter spaja v večje delce (aglomeracija). Izločeni vodni kamen tako ni več sposoben kristalizacije na stenah cevi oziroma na toplotnih menjalnikih.



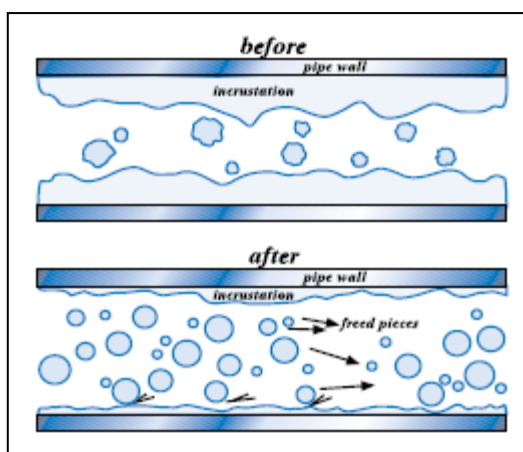
Aquabion naredi na vodovodni cevi homogeni zaščitni sloj, ki dodatno zmanjša nastanek novih oblog na ceveh (iz jekla, bakra in umetnih mas) in s tem preprečuje nastanek nevarne lokalne korozije. Pozitivna lastnost zaščitnega sloja je prav tako preprečevanje sproščanja težkih kovin iz dotrajanega cevne sistema, kar bi sicer lahko privedlo do povečanih vrednosti težkih kovin.

Na anodi se sproščajo Zn ioni, ki na katodi (cevni sistem) povzročajo katodne reakcije z železovimi (III) ioni oziroma bakrovimi (II) ioni. Na tak način ščiti aktivna anodna naprava Aquabion vodovodne cevne napeljave pred korozijo in selektivno plastno korozijo.

Kadar ščiteni predmet zvežemo z žrtevno anodo dobimo galvanski člen. Anoda mora biti elektronegativnejša od ščitenega predmeta. Redukcijski potencial cinka znaša $-0,76$, železa $-0,44$ in bakra $+0,40$ pri $25^\circ C$. Žrtevna cinkova anoda se med delovanjem porablja in jo moramo občasno zamenjati. [21]

To pomeni, da anoda sprošča majhne količine Zn ionov, ki pospešujejo aglomeracijo (proces sprijemanja majhnih delcev v večje) v vodi lebdečih sestavin okoli Zn-iona kot kristalizacijskega jedra. Vodni kamen se izloča v obliki aragonita in ne več v obliki kalcita. Rezultat je manjše število lebdečih delcev, ki pa so večjega premera. Po zakonih hidrodinamike imajo ti večji delci večjo aktivno površino, zato jih voda lažje odnese. Možnost sprijemanja aglomeratov na površino cevne sistema pa je močno zmanjšana.

Stanje vodovodne cevi pred in po uporabi AB je prikazano na sliki 2–14.



Slika 2–14: Vodovodna cev pred in po uporabi AB.

Aquabionu predpisujejo številne prednosti:

- Enostavno odstranjevanje obstoječih oblog vodnega kamna.
- Velik prihranek vzdrževalnih in obratovalnih stroškov zaradi bistveno podaljšane življenjske dobe vodovodnih cevi, grelnikov vode, toplotnih menjalnikov, armatur, pralnih in pomivalnih strojev.
- Znižane možnosti za povečanje tlačnih izgub in dotrajanosti vodovodnih cevi zaradi nevarnih lokalnih korozij.
- Za razliko od drugih postopkov pitni vodi ne dodajamo kemikalij.
- Kvaliteta pitne vode se ne spremeni.
- Brez obratovalnih in vzdrževalnih stroškov, razen menjave žrtvene anode po nekaj letih.
- Stroški za energijo in vodo se lahko močno znižajo.

- Zniža se poraba pralnih in čistilnih sredstev, regeneracijske soli za pomivalne stroje.

Pričakovani deklarirani učinek naprave Aquabion je sedem do devet let, pri uporabi v vodovodnem omrežju, za industrijsko tehnološko rabo pa je pričakovani učinek štiri do pet let. Naprava nima posebnih obratovalnih in vzdrževalnih stroškov ob upoštevanju navodil za montažo in obratovanje. Cena Aquabiona je v prvi polovici leta 2010, za enodružinsko hišo znašala 440,00 € + DDV (priloga 2).

2.8 Vpliv dvovalentnih ionov na kristalno obliko izločenega vodnega kamna

Znano je, da ima kalcijev karbonat tri kristalne oblike: kalcit, aragonit in vaterit. Kalcit je večinoma v povezavi s trdim vodnim kamnom, medtem ko aragonit daje bolj mehke oblike, ki so lažje odstranljive. Primesi, ki se nahajajo v vodi lahko zavirajo rast kalcita in s tem omogočajo tvorbo manj stabilne aragonitne faze. [9]

Mnogi avtorji so poročali, da imajo različni kovinski ioni, celo z milijonskimi deleži, vpliv na obliko izločanja kristalov kalcijevega karbonata. Hercog je s sodelavci poročala o pozitivnem učinku ionov Fe^{2+} , ki so že z milijonskimi deleži zavirali nastajanje kalcita in pospeševali nastajanje aragonita. Tudi prisotnost Zn^{2+} ionov daje prednost nastajanju aragonita. Ion Mg^{2+} še posebej vplivajo na obliko kristalizacije in povzročajo spremembe v morfologiji kristalov kalcijevega karbonata. [9]

Kalcitno rast zavirajo predvsem dvovalentni ioni prehodnih in zemljoalkalijskih kovin, med katerimi je bil največji zaviralni učinek dokazan za Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} in Mg^{2+} ione. Bilo je dokazano, da prisotnost Zn ionov upočasni jedrenje in posledica tega je večja količina izkristaliziranega aragonita, ki ne prekristalizira tako hitro v kalcit. [14, 24]

V preglednici 2–6 so podani radiji in dehidracijske entalpije za ione, ki tvorijo kalcitno strukturo.

Preglednica 2–6: Ionski radij in dehidracijska entalpija kovin.

ION	RADIJ (10^{-10} m)	ΔH_{dehid} (10^6 J/mol)
Ca ²⁺	0,99	1,65
Cd ²⁺	0,97	
Mn ²⁺	0,80	1,91
Fe ²⁺	0,76	1,98
Co ²⁺	0,74	2,11
Ni ²⁺	0,72	2,17
Zn ²⁺	0,70	2,11
Mg ²⁺	0,65	1,98

Iz preglednice 2–6 je razvidno, da imajo omenjeni ioni manjši radij od Ca²⁺, zato prihaja do popolnega mešanja karbonatnih faz, v večini primerov pa do delnega mešanja ali nastanka prevlek. V primeru prisotnosti Zn²⁺ ionov se predvsem tvori cinkov hidroksikarbonat (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ [25].

Obravnavani ioni delujejo zaviralno že pri zelo nizkih koncentracijah in jih tudi zato imenujemo pragovni zaviralci rasti. Eksperimentalno so dokazali, da Fe²⁺ ioni zavirajo rast kalcita že pri koncentraciji okoli 10⁻⁸ mol/l, Zn²⁺ okoli 10⁻⁷ mol/l, Cd²⁺ in Mg²⁺ okoli 10⁻⁵ mol/l in posledično favorizirajo rast aragonita. [14]

Rast CaCO₃ je površinsko nadziran proces in hitrost dehidracije iona je hitrost delujoča stopnja rasti kristala. Ioni navedeni v zgornji preglednici so manjši od Ca²⁺ iona in imajo večjo dehidracijsko entalpijo ter sposobnost tvorbe sorodne kristalne strukture, zato se vgrajujejo v aktivna mesta kristalov. Ker so ti ioni močnejše hidratizirani upočasnijo kalcitno rast ali jo celo ustavijo. Omenjeni ioni pa v glavnem nimajo vpliva na aragonit, ki se izloča v večji meri. [14]

2.9 Magnetna obdelava vode (MOV)

Magnetna obdelava vode se za preprečevanje oblog vodnega kamna uporablja že desetletja. Prvič je bila naprava patentirana leta 1945 v Belgiji [26]. Naprave za MOV so doslej proizvajala in prodajala številna mednarodna podjetja v izvedbah od majhnih gospodinskih do ogromnih industrijskih naprav.

Pri nadzoru izločanja vodnega kamna magnetna obdelava vode ne mehča, ampak spremeni njeno težnjo po načinu in obliki izločanja vodnega kamna. Ob učinkoviti obdelavi se namreč vodni kamen izloča pretežno v suspendirani obliki in ne na stenah naprav. Svetovna literatura pojasnjuje ta pojav na postavkah, da v magnetnem polju izkristalizirajo in/ali agregirajo večji delci, ki imajo večjo težnjo po zadrževanju v suspendirani obliki kot po vezavi na stene naprav, in ob pogojih izločanja vodnega kamna nudijo za kristalno rast ugodnejšo podlago kot same stene naprav. [27]

Učinki naprav za magnetno napravo, ki vplivajo na spremembo kristalnih struktur v obdelani vodi, so najverjetneje posledica naslednjih sprememb:

- Spremembe v razporeditvi molekul vode (hidraciji)

Kakšne spremembe se še ne da natančno povedati, ker teorija hidracije in spremljevalne eksperimentalne metode še niso dovolj razvite in potrjene, najverjetneje pa magnetno polje vpliva na usmerjenost sosednjih vodikovih protonov (imajo magnetni spin), s tem pa posledično na moč in usmerjenost vodikovih vezi.

- Premikov nabitih delcev zaradi delovanja Lorentzove sile

Če se električno nabit delec (e), giblje (\vec{v}) skozi magnetno polje (\vec{B}), nanj deluje magnetno-hidrodinamična sila, tako imenovana Lorentzova sila (enačba 2.25), ki je največja, ko so silnice magnetnega polja pravokotne na smer pretakanja vode.

$$\vec{F} = e \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.25)$$

Tako je mogoče spremembe v koagulacijskih procesih deloma pojasniti s teorijo dvojne električne plasti, ki podaja ionsko strukturo fazne meje delec/raztopina in je odvisna od sestave naravne vode. Lorentzova sila lahko povzroči premike električno nabitih delcev med posameznimi plastmi, kar povzroča spremembo kristalne rasti kalcijevega karbonata. [28]

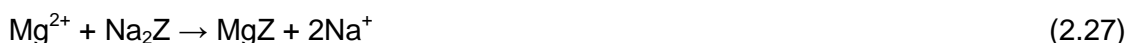
2.10 Obdelava vode z ionskim izmenjevalcem

Ionski izmenjevalec je naprava, ki deluje na principu ionske izmenjave s čimer iz vode odstrani vodni kamen. Ionski izmenjevalec na ionsko maso veže katione Ca^{2+} , Mg^{2+} in s tem mehča vodo. [29]

Ionski izmenjevalci so netopne organske ali anorganske spojine, ki imajo reaktivne, ionizirane, kisle ali bazične skupine. Te skupine morajo z raztopinami elektrolitov izmenjati ione in ustvariti novo spojino, ki je prav tako netopna, kot je bila prvotna. Ta izmenjava ali navzemanje sledi pravilom stehiometrije. Osnovana je na osnovi kemijskih zakonih delovanja mase in ravnotežja. Ionske izmenjevalce delimo na kationske in anionske izmenjevalce. [1]

Kationski organski izmenjevalci so lahko naravni ali sintetični Na-Al-silikati, ki morajo zamenjati Na^+ za drugi kovinski kation. Uporabni so samo v ozkem območju pH, ker v močno alkalnih raztopinah peptizirajo (se koloidno-disperzno raztapljajo), v kisljih raztopinah pa se raztapljajo. Zato jih uporabljamo predvsem za odstranjevanje Ca^{2+} , Mg^{2+} , (Fe^{2+} in Mn^{2+}) iz surove vode. Predstavljajo zrnato, netopno snov, ki je v prodaji pod imenom zeolit, permutit, neopermutit itd.

Ionska masa v ionskem izmenjevalcu vsebuje na funkcionalnih skupinah natrij. Pri prehodu trde vode skozi ionsko maso se natrij iz funkcionalnih skupin zamenja s kalcijem in magnezijem iz vode. Natrij se ne izloča v ceveh in ne zmanjšuje penjenja vode pri uporabi mil in drugih pralnih sredstev. Reakcije potekajo po enačbi 2.26 in 2.27:



Kjer je Z anionski del izmenjevalca. [1]

Ko je ionska masa nasičena s kalcijevimi in magnezijevimi ioni se učinek mehčanja zmanjša. Za povrnitev mehčalnih sposobnosti je potrebno ionsko maso regenerirati. Pri postopku regeneracije se opravi spiranje ionske mase s koncentrirano raztopino soli (NaCl). Pri tem se kalcijevimi in magnezijevimi ioni iz funkcionalnih skupin ionske mase zamenjajo z natrijem in tako je ionska masa ionskega izmenjevalca zopet pripravljena za učinkovito mehčanje vode. [29]

2.11 Pravidnik o pitni vodi

Pitna voda je voda, ki jo lahko uporabljamo za pitje, kuhanje, pripravo hrane in umivanje, prav tako tudi voda, ki se uporablja za proizvodnjo in promet živil. Voda je torej eden od osnovnih pogojev za življenje, zato je zagotavljanje zdrave pitne vode eden najpomembnejših dejavnikov za izboljšanje javnega zdravja [30].

Področje pitne vode v Sloveniji ureja Pravidnik o pitni vodi (Ur.l. RS št. 19/2004, 35/2004, 26/2006, 92/2006), ki je podzakonski predpis. Določa zahteve, ki jih mora izpolnjevati pitna voda, z namenom varovanja zdravja ljudi pred škodljivimi učinki zaradi kakršnegakoli onesnaženja pitne vode. Pravidnik določa tudi mejne vrednosti parametrov, ki jih spremljamo v programu monitoringa. Pravidnik je skoraj v celoti usklajen z ustrezno direktivo Evropske unije, ki ureja področje pitne vode. Direktiva sveta 98/83/ES je osnovni predpis Evropske skupnosti, ki obravnava pitno vodo in ga je bilo potrebno pred vstopom v EU prenesti v pravni red Slovenije. [31]

Pravidnik o pitni vodi (Ur.l. RS, št.: 19/2004, 35/2004, 26/2006, 92/2006, 25/2009) ne navaja mejnih vrednosti za vsebnost cinka, kalcija in magnezija.

2.12 Vpliv kalcija, magnezija in cinka na zdravje ljudi

Voda je osnovna sestavina živih bitij, saj naše telo vsebuje približno 70 % vode in od nje so odvisne najpomembnejše telesne funkcije. V vodi so raztopljeni kalcijevi in magnezijevi ioni ter drugi kot so cink, železo, mangan itd.

Kalcij in magnezij sta minerala, ki spadata med makroelemente, ker je njihova količina v telesu višja od 10 g. Cink je prav tako mineral, vendar ga uvrščamo med oligoelemente, ker je njegova prisotnost v telesu do 10 g.

Dnevne potrebe odraslega človeka po kalciju so 800 mg. S pitjem trde vode lahko človek pridobi do 200 mg kalcija na dan. Dolgotrajno pomanjkanje kalcija v organizmu povzroči pri otrocih rahitis, pri odraslih pa osteomalacijo in osteoporozo. [32]

Potrebe odraslega človeka po magneziju so od 300 mg do 400 mg na dan, priporočene količine pa so med nosečnostjo lahko še večje. Mešana dnevna prehrana ravno komaj zadosti vsem potrebam po magneziju. Če temu dodamo še številne vzroke, ki povečajo potrebe po magneziju ali vplivajo na povečano izločanje magnezija iz organizma, lahko kaj hitro pride do pomanjkanja tega elementa v organizmu z vsemi posledicami. Najpomembnejši posledici pomanjkanja magnezija v organizmu sta povečana celična

prepustnost za natrij, kalij in kalcij in povečano sproščanje hormonov kateholaminov in prostaglandinov.[32]

Ugotovljeno je, da je v predelih z mehko vodo večja smrtnost zaradi srčnih in žilnih bolezni. V raziskavi so ljudje, ki pijejo vodo, osiromašeno z magnezijem in kalcijem, kazali večjo nagnjenost do teh bolezni. V ZDA so tako ocenili, da bi z dodajanjem kalcija in magnezija mehki vodi lahko znižali letno smrtnost zaradi bolezni srca in ožilja za 150 000 primerov. Pitje mehke vode povezujejo tudi z zvišano stopnjo sindroma nenadne smrti pri dojenčkih, diabetesa in raka. [33].

Priporočila zaužitja cinka so od 15 do 25 mg na dan. Cink je sestavni del številnih encimov, ki sodelujejo pri sintezi beljakovin, ribonukleinske (RNK) in dezoksiribonukleinske kisline (DNK). Pomemben je tudi kot antioksidant. Pomanjkanje cinka je zato vezano na okvaro v rasti celic, regeneraciji tkiv, upočasnjeni rasti in razvoju otrok. Kot prehranski dodatek je cink na voljo v različnih oblikah (cink pikolinat, cink sulfat, cink acetat itd.).

Cink spada med težke kovine, ki ima v večjih koncentracijah toksični učinek. Zastrupitev s cinkom je zelo redka in je običajno posledica zaužitja hrane/pijače kontaminirane s cinkom ali vdihavanja hlapov cinkovega oksida. Po zaužitju 50 do 150 mg cinka dnevno se lahko pojavijo blažje prebavne težave, pri večjih količinah pa pride do bolečin v trebuhu, slabosti, bruhanja in driske. Dolgotrajno uživanje prevelikih količin cinka lahko vodi do anemije zaradi pomanjkanja bakra (cink zmanjšuje razpoložljivost bakra), zmanjšanje števila belih krvnih celic, povečane količine lipoproteinov z nizko gostoto in zmanjšane količine lipoproteinov z visoko gostoto, zmanjšanja hematokrita in serumskega feritina. Uživanje 15 mg in več cinka dnevno skozi daljše časovno obdobje zato ni priporočljivo. [34]

Vsebnost cinka je bila določena v prej veljavnem Pravilniku o zdravstveni ustreznosti pitne vode (UL 7/2000), ki navaja dopustno mejo; cink < 3000 µgZn/l, kar je enako 3 mg Zn/l vode.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Analizirali smo vzorce pitne vode in izločeni vodni kamen iz dveh odvzemnih mest, kjer uporabljajo za nevtralizacijo vodnega kamna Aquabion. Prvo odzemno mesto je bil Mariborski vodovod, drugo odzemno mesto Hotel Betnava. Analizirali smo vode pred omenjeno napravo in po njej ter na mariborskemu vodovodu tudi vodo, ki smo jo pretočili skozi napravo za magnetno obdelavo vode.

V prvem delu diplomskega naloge smo odvzetim vzorcem izmerili naslednje parametre: pH vrednost, temperaturo, prevodnost, trdote vode in določili prosto ogljikovo kislino ter povišano vsebnost cinka. Zanimalo nas je, kaj se zgodi s karbonatnim ravnotežjem v povezavi z enačbo 2.4. Zato smo analize ponovili tudi na prekuhanih vzorcih vode. Na podlagi rezultatov kemijskih analiz smo računsko preverili karbonatno ravnotežje z Langelierjevim indeksom nasičenja (LSI) in izračunali ravnotežni in agresivni ogljikov dioksid v vodi (po Axtu).

V drugem delu smo preučevali kristalno zgradbo vodnega kamna, ki se je izločil iz vzorcev vode. Opravili smo rentgensko analizo vodnega kamna, ga pogledali pod mikroskopom ter naredili hitri test za vsebnost kalcita in aragonita.

3.1 Reagenti in materiali

3.1.1 Kemikalije

Vse kemikalije, ki smo jih uporabljali so bile čistoče p.a.

- Indikator metiloranž,
- destilirana voda,
- 0,1 M HCl,
- pufer $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$,
- indikator eriochrom črno T,
- 0,0176 M EDTA,

- 5 M NaOH,
- indikator mureksid,
- indikator fenolftalein,
- MnSO_4 ,
- AgNO_3 .

3.1.2 Laboratorijski materiali

- Polnilne pipete; 5 ml, 50 ml, 100 ml,
- erlenmajerice,
- birete,
- prižeme,
- laboratorijska stojala,
- steklene čaše; 50 ml, 100 ml, 250 ml, 1000 ml,
- urna stekla,
- objektno steklo,
- lijak,
- filter papir,
- merilne bučke; 50 ml.

3.2 Analizni postopki in oprema

Parametri, standardi ter metode, ki smo jih izvajali so prikazani v preglednici 3–1.

Preglednica 3–1: Seznam merjenih parametrov in njihove metode določevanja.

PAREMETER	STANDARD	METODA/APARATURA
Temperatura (°C)	ISO 10523	termočlen
pH	ISO 10523	Elektro-kemijska pH-meter, MA 5740
Prevodnost (μS/cm)	ISO 7888	Elektro-kemijska WTW konduktometer LF 537
Trdote vode (°d)	38409-H6 (1986)	Titracija
Kalcijeva in magnezijeva trdota (°d)	38406-E3 (1982)	Titracija
CO ₂ prosti (mg/l)	38409-H7 (1979)	Titracija
Zn (μg/l)	ISO/DIN 11885 (1993)	ICP-MS/Parkin-Elmer Elan 6000
Akdolit*	Hitri test	Kolorimetrična

*Hitri test nam pokaže ali je v vzorcu prisoten vodni kamen v obliki kalcita ali pa v obliki aragonita. Najprej smo si pripravili naslednjo raztopino: zatehtali smo 5,8 g MnSO₄ in 0,5 g AgNO₃ in ga raztopili v 50 ml destilirane vode v merilni bučki. Dobljeno raztopino smo prekuhali ter prefiltrirali. Nato smo dodali 2 kapljici 2M NaOH ter ponovno filtrirali. 5 ml pripravljene raztopine smo dodali vzorcu vode in opazovali dogajanje. Kadar je v vzorcu prisoten aragonit, se vzorec obarva sivo-črno. V primeru kalcita ostane vzorec bele barve.
[35]

3.3 Računski postopki [36]

3.3.1 Računsko preverjanje karbonatnega ravnotežja z Langelierjevim indeksom nasičenja (LSI)

A – izračun raztopljenih snovi (TDS)

TDS izračunamo s pretvorbo prevodnosti (χ), ki jo eksperimentalno določimo. Velja zveza (3.1).

$$TDS = 0,4216 \cdot \chi - 1,9946 \quad (3.1)$$

B – izračun ionske moči (I)

Ionsko moč izračuna po enačbi (3.2).

$$I = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot TDS \quad (3.2)$$

C – izračun aktivnostnega koeficienta za kalcijeve $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ in hidrogenkarbonatne $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ ione

$\gamma(\text{Ca}^{2+})$ ter $\gamma(\text{HCO}_3^-)$ izračunamo po enačbah (3.3).

$$\log \gamma = \frac{0,5 \cdot (z_i)^2 \cdot \sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \quad (3.3)$$

Kjer je: z_i , naboj i-tega iona in znaša za Ca^{2+} 2 in za HCO_3^- 1.

D – Izračun koncentracije kalcijevih ($c(\text{Ca}^{2+})$) in hidrogenkarbonatnih ionov ($c(\text{HCO}_3^-)$)

$c(\text{Ca}^{2+})$ in $c(\text{HCO}_3^-)$ se izračuna po enačbah (3.4 in 3.5) iz podatkov o kalcijevi trdoti (CaT) in karbonatni trdoti (KT) ter molski masi kalcija, ki znaša $M(\text{Ca}) = 56 \text{ g/mol}$.

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{\gamma(CaT)}{M(Ca)} \quad (3.4)$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{\gamma(KT)}{M(Ca)} \quad (3.5)$$

E – Določitev konstante ravnotežja (K_{a2}) in topnostnega produkta za CaCO_3 (K_p)

K_{a2} in K_p odčitamo iz preglednice 3–2 z ozirom na izmerjene temperature vzorcev.

Preglednica 3–2: Konstante karbonatnega ravnotežja v odvisnosti od temperature.

Temperatura (°C)	Konstanta K_{a2}	Konstanta K_p
5	$2,754 \cdot 10^{-11}$	$8,128 \cdot 10^{-9}$
10	$3,236 \cdot 10^{-11}$	$7,080 \cdot 10^{-9}$
15	$3,715 \cdot 10^{-11}$	$6,020 \cdot 10^{-9}$
20	$4,169 \cdot 10^{-11}$	$5,248 \cdot 10^{-9}$
25	$4,477 \cdot 10^{-11}$	$4,571 \cdot 10^{-9}$
40	$6,026 \cdot 10^{-11}$	$3,090 \cdot 10^{-9}$

F – Izračun pH vrednosti pri nasičenju

pH_s je pH vrednost pri nasičenju in jo izračunamo po enačbi (3.6).

$$pH_s = -\log \frac{K_{a2} \cdot \gamma(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot \gamma(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{K_p} \quad (3.6)$$

G – Izračun LSI

LSI je razlika med eksperimentalno izmerjeno pH vrednostjo in pH vrednostjo pri nasičenju in je podana z zvezo (3.7).

$$LSI = pH - pH_s \quad (3.7)$$

Glede na rezultate izračunanega LSI imamo naslednje tri variante:

$LSI > 0$ izpada vodni kamen,

$LSI \sim 0$ voda je v ravnotežju,

$LSI < 0$ v vodi je prisoten agresivni ogljikov dioksid.

3.3.2 Izračun ravnotežnega in agresivnega ogljikovega dioksida v vodi (po Axtu)

A – Določitev ionske moči μ

Ionsko moč določimo glede na celokupno trdoto vode, vrednosti so podane v preglednici 3–4.

Preglednica 3–3: Vrednosti ionske moči glede na trdoto vode.

CT/d	$\mu(1,2) \times 10^{-3}$
10,0	5,349
10,5	5,616
11,0	5,883
11,5	6,150
12,0	6,417
12,5	6,687
13,0	6,594
13,5	7,221
14,0	7,488
14,5	7,755
15,0	8,025
15,5	8,292
16,0	8,559
16,5	8,826
17,0	9,093
17,5	9,360
18,0	9,627
18,5	9,879
19,0	10,164

B – Določitev korekcijskega faktorja $f(\mu(1,2))$

Korekcijski faktor f odčitamo iz preglednice 3–5 na podlagi ionske moči, ki smo jo določili iz preglednice 3–4.

Preglednica 3–4: Korelacijski faktor f .

$\mu(1,2) \times 10^{-3}$	f
4,0	1,396
4,2	1,404
4,4	1,413
4,8	1,429
5,2	1,444
5,4	1,541
5,6	1,459
6,0	1,472
6,4	1,485
6,6	1,492
6,8	1,498
7,2	1,511
7,6	1,522
7,8	1,528
8,0	1,534
8,4	1,544
8,8	1,555
9,0	1,560
9,2	1,565
9,6	1,575
10,0	1,585
10,2	1,590
10,4	1,594
10,8	1,603
11,2	1,612

C – Določitev konstante K

Vrednosti konstante K določimo iz preglednice 3–6, glede na izmerjeno temperaturo vzorcev.

Preglednica 3–5: Vrednost konstante K .

$T/^\circ\text{C}$	K
10	0,1052
11	0,1091
12	0,1132
13	0,1172
14	0,1216
15	0,1261
16	0,1309
17	0,1358
18	0,1406
19	0,1458
20	0,1513
21	0,1570
22	0,1629
23	0,1686
24	0,1749
25	0,1815
26	0,1875
27	0,1932
28	0,1995
29	0,2056
30	0,2123

D – Izračun ravnotežnega CO_2

$$\gamma_{\text{CO}_2\text{rav}} = \frac{K}{f} \cdot CaT \cdot m^2 \quad (3.8)$$

E – Izračun presežnega CO_2

$$\gamma_{\text{CO}_2\text{pres}} = \gamma_{\text{CO}_2\text{prosti}} - \gamma_{\text{CO}_2\text{rav}} \quad (3.9)$$

Koncentracija presežnega CO_2 izračunana na osnovi enačbe 3.9 je lahko pozitivna, negativna ali 0. Kadar je koncentracija presežnega CO_2 pozitivna, pomeni da voda že pri sobni temperaturi deluje korozivno. V nasprotnem primeru, ko je koncentracija presežnega CO_2 negativna lahko pričakujemo obarjanje kalcijevega karbonata pri sobni temperaturi. Kot zadnja možna varianta je karbonatno ravnotežje, kar pomeni da je v vodi točno dovolj CO_2 .

3.4 Rentgenska praškovna difrakcija (RPD) [14,37]

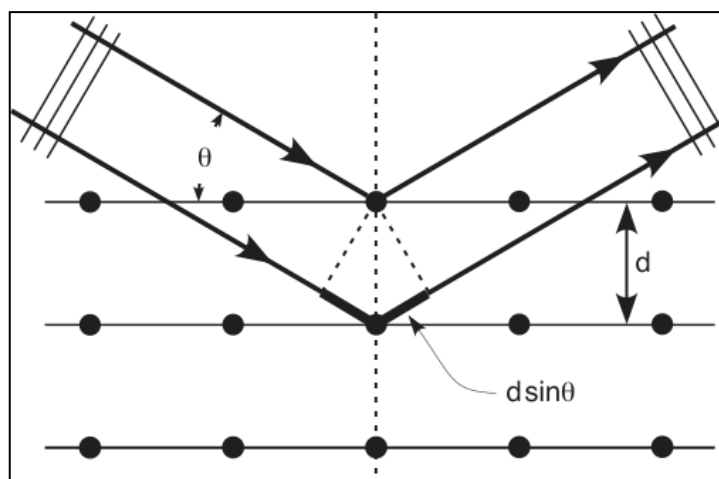
Podatke o zgradbi trdnih snovi dobimo iz eksperimentov. Najbolj uporabna metoda za to je rentgenska difrakcija. Praškovna rentgenska difrakcija se uporablja za karakterizacijo kristalov in ugotavljanje njihove strukture, oblike in velikosti celic. Vsak trden kristal ima edinstven odtis vzorca z rentgensko spektroskopijo, ki ga uporabljamo za identifikacijo. Ko določimo vrsto kristala, lahko uporabimo rentgensko kristalografijo za ugotavljanje strukture, na primer kako so atomi povezani v kristalni zgradbi, kakšne so medatomske razdalje in koti.

Osnovna ideja pri uporabi rentgenskih žarkov pri določanju zgradbe kristalov je interferenca žarkov, ki se uklonijo – sipajo, včasih rečemo nepravilno "odbijejo" na plasteh atomov ali ionov v kristalu.

Osnovna enačba za uklon rentgenskih žarkov je Braggova enačba (en. 3.10), ki poda odnos med kotom uklona θ in razdaljo med plastmi d .

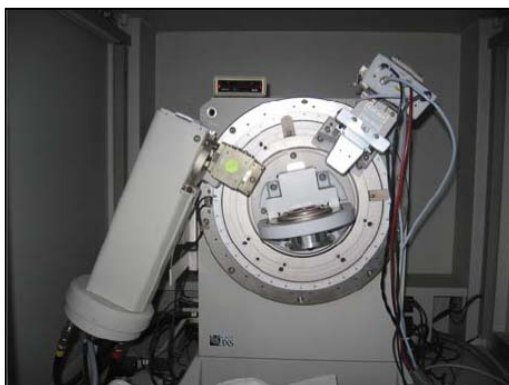
$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.10)$$

V enačbi (3.10) je λ valovna dolžina rentgenskih žarkov, n naravno število in d razdalja med ravninami v kristalni mreži. Slika 3–1 prikazuje Braggov zakon.



Slika 3–1: Braggov zakon.

Za analizo vzorcev vodnega kamna smo uporabili difraktometer proizvajalca Bruker – Siemens; D – 5005 na sliki 3–2.



Slika 3–2: Praškovni difraktometer proizvajalca Bruker – Siemens; D – 5005.

3.5 Mikrostrukturalne preiskave vzorcev vodnega kamna

Mikrostrukturalne preiskave vzorcev so bile opravljena na stereooptičnem mikroskopu Olympus SZBX 16, ki je povezan z visoko resolucijsko kamero Olympus DP72. Kristalno zgradbo vzorcev smo opazovali pri 100, 200 in 400 kratni povečavi.

3.6 Vzorčenje

3.6.1 Odvzemna mesta vzorcev vode za kemijske analize

Prvo odvzemno mesto je Mariborski vodovod.

Mariborski vodovod oskrbuje s pitno vodo Mestno občino Maribor, Ruše, Selnico ob Dravi, Šentilj, Pesnico, Lenart, Sv. Ano, Benedikt, Duplek, Hoče-Slivnico, Miklavž, Kungoto in del Gornje Radgone, ter Cerkevnejaka. S 1300 km omrežja, 37 vodnjakov, z 73 vodnimi zbiralniki in s 79 prečrpalnimi postajami so največji sistem za oskrbo z vodo v Sloveniji. [38]

Zaradi nastajanja oblog vodnega kamna na cevnem sistemu so v sistem vgradili Aquabion. Vzorce vode smo vzeli na dveh prečrpalnih postajah.

Vzorci označeni z številko ena, so vzorci vode pred napravo AB in so odvzeti na prečrpalni postaji in vodohramu Rošpoh 2 (PP + vh Rošpoh 2), ki je prikazano na sliki 3–3.



Slika 3-3: Prečrpalna postaja in vodohram Rošpoš 2.

Na prečrpalni postaji in vodohramu Sabnik imajo nameščen AB, ki so ga v sistem vgradili zaradi težav z oblogami vodnega kamna. Vgradnja AB v cevni sistem je prikazana na sliki 3-4.



Slika 3-4: Prečrpalna postaja in vodohram Sabnik.

Vzorci vode za kemijske analize, ki so označeni z številko dve, so bili odvzeti po obdelavi vode z AB, na vodohramu Urban (slika 3-5).



Slika 3-5: Vodohram Urban.

Vzorci vode označeni z številko tri so vode, ki smo jih magnetno obdelali (MOV). Vodo smo magnetno obdelali na prečpalni postaji in vodohramu Rošpoh 2 (slika 3–6).



Slika 3–6: Prečpalna postaja in vodohram Rošpoh 2.

Drugo odvzemno mesto je hotel Betnava.

V hotelu Betnava so prav tako naleteli na težave z oblogami vodnega kamna na vodovodnih instalacijah, da bi le te odpravili so se odločili za vgradnjo AB. Namestitev naprave je prikazana na sliki 3-7.



Slika 3–7: Vgradnja AB v hotelu Betnava.

Tu smo vzeli vzorce na več mestih in jih označili z črkami, kot je prikazano v preglednici 3–7.

Preglednica 3–6: Oznake vzorcev vode iz hotela Betnava.

Oznaka vzorca	Vzorec
A	voda pred obdelavo
B	voda po obdelavi z AB v kuhinji
C	voda po obdelavi z AB na wc ju
D	ogrevana voda (60 °C) po obdelavi z AB
E	voda po obdelavi z AB v fontani
F	voda po obdelavi z AB in z ionskim izmenjevalcem

Na drugem odvzemnem mestu smo razen neobdelane vode in vode po obdelavi z AB analizirali tudi vodo iz fontane, torej postano vodo in vodo obdelano z ionskim izmenjevalcem, ki jo uporabljajo v pralnici.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati analiznih postopkov

Najprej smo naredili kemijske analize vod iz Mariborskega vodovoda. Analize smo opravili na treh vzorcih (označenih 1,2 in 3, opisano v razdelku 3.6.1). Prvi vzorec smo vzeli pred obdelavo z Aquabionom, drugi vzorec je bila voda po obdelavi z Aquabionom. Tretji vzorec je bila prav tako voda pred omenjeno napravo, ki smo jo pretočili skozi napravo za magnetno obdelavo vode. Rezultati kemijskih analiz so prikazani v preglednici 4–1.

Preglednica 4–1: Rezultati kemijske analize sveže vode iz Mariborskega vodovoda.

Datum	01.06.2010			09.06.2010			21.07.2010			
	Št.vzorca	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Parameter										
pH	7,7	7,9	7,7	7,7	8,0	7,8	7,6	7,9	7,6	
T/°C	21,5	20,9	21,0	20,0	20,2	21,7	24,4	23,2	23,2	
χ/(μS/cm)	582	580	586	585	575	582	572	569	578	
KT/°d	15,86	15,86	15,86	15,96	15,96	15,96	15,96	15,96	15,96	
CT/°d	18,40	18,40	18,40	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30	18,30	
CaT/°d	13,40	13,40	13,40	13,10	13,10	13,10	13,40	13,40	13,40	
NKT/°d	2,72	2,72	2,72	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	
MgT/°d	5,00	5,00	5,00	5,20	5,20	5,20	4,90	4,90	4,90	
m	5,60	5,60	5,60	5,70	5,70	5,70	5,70	5,70	5,70	
χ(CO₂prosti)/(mg/l)	8,09	5,25	8,27	8,47	4,45	6,76	10,21	5,41	10,35	

Pravilnik o pitni vodi določa mejno vrednost parametrov za pH vrednost od 6,5 do 9,5 in za električno prevodnost (χ) 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pri 20 °C. Iz rezultatov analiz (preglednica 4–1) vidimo da se *pH* vrednosti vzorcev gibljejo od 7,7 do 8,0 in prevodnosti (χ) od 569 do 585 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kar ustrežata predpisom.

Iz preglednice 4–1 vidimo, da je voda iz Mariborskega vodovoda trda voda, saj celokupna trdota znaša več kot 18 °d. Rezultati vseh trdot so za vse tri vzorce enaki, kar potrjuje, da se trdota vode po obdelavi z AB ali po MOV ne spremeni.

Sledile so kemijske analize vod iz hotela Betnava, analiziranih je bilo šest različnih vzorcev, ki so opisani v preglednici 3–7. Rezultati kemijskih analiz so podani v preglednici 4–2.

Preglednica 4–2: Rezultati kemijske analize vode iz hotela Betnava.

Datum	15.07.2010					
Št.vzorca	A	B	C	D	E	F
Parameter						
pH	7,5	7,6	7,5	7,6	8,7	7,8
T/°C	28,6	28,5	28,4	28,2	28,2	28,0
χ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	543	539	543	539	518	572
KT/°d	13,72	13,72	13,72	13,16	13,44	14,28
CT/°d	16,10	16,10	16,10	16,00	16,00	2,60
CaT/°d	11,80	11,80	11,80	11,70	11,70	2,20
NKT/°d	2,38	2,38	2,38	2,84	2,56	/
MgT/°d	4,30	4,30	4,30	4,30	4,30	0,40
m	4,90	4,90	4,90	4,70	/	5,10
χ(CO₂prosti)/(mg/l)	10,65	8,58	10,65	8,09	/	6,05

Iz preglednice 4–2 vidimo, da je voda iz hotela Betnava, glede na rezultate celokupne trdote vode dokaj trda voda. To velja tako za svežo vodo (A) pred obdelavo z Aquabionom, po njej v kuhinji (B) in wc-ju (C), prav tako za segreto vodo (D) in vodo v

fontani (E). Zadnjemu vzorcu (F), ki je odvzet po ionskem izmenjevalcu, ki se uporablja za mehčanje vode v pralnici pa je bila določena zelo mehka trdota vode, kar potrjuje njegovo učinkovitost. Vzorec E, t.j voda iz fontane ni vsebovala prostega CO₂.

Primerjava vzorcev iz prvega (MB vodovod) in drugega odvzemnega mesta (Hotel Betnava) kaže, da so vsi odvzeti vzorci alkalni ter njihova prevodnost znaša približno 550 µS/cm. Merjenje električne prevodnosti vode posreduje indikacijo o trdoti vode, saj voda z mnogo ioni bolje prevaja električni tok. S kemijsko titracijsko metodo smo določili trdote vod in ugotovili, da vzorci vod iz prvega odvzemnega mesta z ozirom na celokupno trdoto vode spadajo med trde vode ter vzorci iz drugega odvzemnega mesta med srednje trde vode. Izstopa vzorec F, t.j voda obdelana z ionskim izmenjevalcem, zato je voda mehka in trdota znaša le 2,60 °d oz. 0,46 mmol/L.

Naslednje analize so potekale na vzorcih, ki smo jih segrevali do vrenja, ohladili na sobno temperaturo ter ponovili analize, rezultati so prikazani v preglednici 4–3.

Preglednica 4–3: Rezultati kemijske analize prekuhane vode iz Mariborskega vodovoda.

Datum	01.06.2010			09.06.2010			21.07.2010			
	Št.vzorca	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Parameter										
pH		8,0	8,2	8,1	7,9	8,2	8,1	8,0	8,2	8,0
T/°C		23,7	23,6	23,0	25	26,3	26,5	26,1	25,9	26,4
χ/(µS/cm)		506	475	539	507	423	440	540	415	455
KT/°d		12,04	10,92	14,00	12,88	10,08	9,80	14,00	10,36	10,92
CT/°d		14,90	14,50	16,50	15,00	14,80	12,40	16,60	12,20	13,20
CaT/°d		8,90	8,00	11,20	9,60	8,20	6,20	11,40	7,00	8,20
NKT/°d		2,86	3,58	2,50	2,12	4,72	2,60	2,60	1,84	2,28
MgT/°d		6,00	6,50	5,30	5,40	6,60	6,20	5,20	5,20	5,00

Pri segrevanju vode se prosta ogljikova kislina iz vode izloči. Videli smo izhajanje mehurčkov iz vzorcev, ki smo jih segrevali v čaši do vrenja. Za vzpostavitev novega ravnotežja med vezanim in pripadajočim CO₂, nastane iz vezanega CO₂ novi pripadajoči

CO₂ – vzpostavi se novo ravnotežje. Pri tem nastaja netopni karbonat (vodni kamen), ki je bil po segrevanju viden kot majhni beli kosmiči, ki so plavali na površini vzorcev (slika 4–1). Celokupna trdota vod se je v primerjavi z vzorci sveže vode (preglednica 4–1) znižala, kar je posledica znižanja karbonatne ali začasne trdote, ki se izloči pri prekuhavanju. S podaljšanim časom segrevanjem vode bi še dodatno znižali karbonatno trdoto.



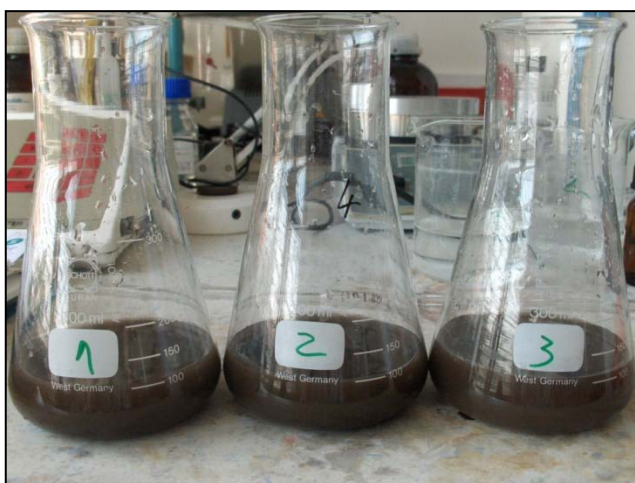
Slika 4–1: Vzorec vode po segrevanju.

Iz rezultatov trdote prekuhanih vzorcev (preglednica 4–3) vidimo, da so prekuhane vode mehkejše. Kot je zgoraj opisano, se vzpostavi novo ravnotežje. Pri segrevanju je izhajal CO₂, zato se je posledično dvignila pH vrednost vzorcev.

Rezultati hitrega testa vsebnosti aragonita, kalcita so pokazali, da je v vseh treh vzorcih iz Mariborskega vodovoda prisoten aragonit, saj so se vsi trije vzorci po dveh minutah obarvali rjavo-črno. Vzorce hitrega testu takoj po dodatku reagenta ($t = 0$) prikazuje slika 4–2 in vzorce po končanem eksperimentu prikazuje slika 4–3.



Slika 4–2: Vzorci hitrega testa pri času $t = 0$.



Slika 4–3: Rezultati hitrega testa sveže vode iz Mariborskega vodovoda ($t = 2$ min).

Rezultati hitrega testa na prekuhanih vodah so bili podobni, kot na svežih vzorcih. Test je pokazal, da je v vodi prisoten aragonit. Obarvanje vzorcev je prikazano na sliki 4–4.



Slika 4–4: Rezultati hitrega testa prekuhane vode iz Mariborskega vodovoda ($t = 2$ min).

Rezultati hitrega testa vzorcev iz Hotela Betnava so prav tako pokazali prisotnost aragonita.

Preučevali smo vodo, kjer se za nevtralizacijo vodnega kamna uporablja naprava katere sistem je zasnovan na osnovi elektrogalvanskega sistema in se uporablja žrtevna anoda iz zelo čistega cinka. Zato nas je zanimalo koliko se poveča vsebnost cinka po obdelavi vode s to napravo. Meritve so bile opravljene na Zavodu za zdravstveno varstvo v Mariboru in so prikazane v preglednici 4–4 in 4–5.

Preglednica 4–4: Vsebnost Zn v vodi (Mariborski vodovod).

Vsebnost Zn pred napravo	Vsebnost Zn po napravi
36 $\mu\text{g/l}$	79 $\mu\text{g/l}$

Vsebnost Zn v vodi se po obdelavi z Aquabionom poveča za 43 $\mu\text{g/l}$.

Preglednica 4–5: Vsebnost Zn v vodi (Hotel Betnava).

Vsebnost Zn pred napravo	Vsebnost Zn po napravi
23 $\mu\text{g/l}$	390 $\mu\text{g/l}$
	550 $\mu\text{g/l}$
	670 $\mu\text{g/l}$

Na podlagi rezultatov, ki jih prikazuje preglednica 4-5 vidimo, da se vsebnost Zn bistveno zviša. Vzorec, kjer je izmerjena vsebnost Zn 390 $\mu\text{g/l}$ je bil odvzet le nekaj metrov po napravi Aquabion, vzorec z vsebnostjo Zn 550 $\mu\text{g/l}$ je od naprave oddaljen še nekoliko metrov dlje. Vzorcju z največjo oddaljenostjo od Aquabiona je bila določena najvišja vsebnost Zn (670 $\mu\text{g/l}$). Vzrok povišanja vsebnosti cinka ne predpisujemo samo žrtveni anodi iz cinka, ki je bistveni element Aquabiona, temveč tudi pocinkanemu cevnemu sistemu.

4.2 Rezultati računskih postopkov

Po opravljenih analizah v laboratoriju smo računsko preverili karbonatno ravnotežje po metodah opisanih v razdelku 3.3.

4.2.1 Rezultati računskega preverjanja karbonatnega ravnotežja z Langelierjevim indeksom nasičenja (*LSI*)

Preglednica 4–6: Karbonatno ravnotežje z Langelierjevimi indeksom nasičenja (Mariborski vodovd).

Datum Št.vzorca	01.06.2010			09.06.2010			21.07.2010		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Parameter									
pH	7,7	7,9	7,7	7,7	8,0	7,8	7,6	7,9	7,6
T/°C	21,5	20,9	21,0	20,0	20,2	21,7	24,4	23,2	23,2
$\chi/(\mu\text{S}/\text{cm})$	582	580	586	585	575	582	572	569	578
TDS	243,38	242,53	245,06	244,64	240,43	243,38	239,16	237,90	241,69
I	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$6,01 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-3}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$
$\chi(\text{Ca}^{2+})$	1,3954	1,3946	1,3971	1,3967	1,3928	1,3954	1,3928	1,3907	1,3939
$\chi(\text{HCO}_3^-)$	1,0869	1,0867	1,0872	1,0872	1,0864	1,0870	1,0862	1,0860	1,0866
$c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mol}/\text{l})$	$2,393 \cdot 10^{-3}$	$2,393 \cdot 10^{-3}$	$2,393 \cdot 10^{-3}$	$2,339 \cdot 10^{-3}$	$2,339 \cdot 10^{-3}$	$2,339 \cdot 10^{-3}$	$2,393 \cdot 10^{-3}$	$2,393 \cdot 10^{-3}$	$2,393 \cdot 10^{-3}$
$c(\text{HCO}_3^-)/(\text{mol}/\text{l})$	$2,800 \cdot 10^{-3}$	$2,800 \cdot 10^{-3}$	$2,800 \cdot 10^{-3}$	$2,850 \cdot 10^{-3}$	$2,850 \cdot 10^{-3}$	$2,850 \cdot 10^{-3}$	$2,850 \cdot 10^{-3}$	$2,850 \cdot 10^{-3}$	$2,850 \cdot 10^{-3}$
K_{a2}	$4,261 \cdot 10^{-11}$	$4,224 \cdot 10^{-11}$	$4,231 \cdot 10^{-11}$	$4,169 \cdot 10^{-11}$	$4,181 \cdot 10^{-11}$	$4,274 \cdot 10^{-11}$	$4,444 \cdot 10^{-11}$	$4,366 \cdot 10^{-11}$	$4,366 \cdot 10^{-11}$
K_p	$5,045 \cdot 10^{-9}$	$5,126 \cdot 10^{-9}$	$5,113 \cdot 10^{-9}$	$5,248 \cdot 10^{-9}$	$5,221 \cdot 10^{-9}$	$5,018 \cdot 10^{-9}$	$4,652 \cdot 10^{-9}$	$4,815 \cdot 10^{-9}$	$4,815 \cdot 10^{-9}$
pHs	7,07	7,08	7,07	7,09	7,09	7,06	7,01	7,03	7,03
LSI	0,63	0,82	0,63	0,61	0,91	0,74	0,59	0,87	0,57

Rezultati preverjanja karbonatnega ravnotežja z Langelierjevim indeksom nasičenja (*LSI*) kažejo rahlo izpadanje vodnega kamna (*LSI* > 0). Rezultati potrjujejo težave z nastajanjem oblog na elementih vodovodnih instalacij.

Preglednica 4–7: Karbonatno ravnotežje z Langelierjevim indeksom nasičenja (Hotel Betnava).

Datum	15.07.2010					
Št.vzorca	A	B	C	D	E	F
Parameter						
pH	7,5	7,6	7,5	7,6	8,7	7,8
<i>T</i> /°C	28,6	28,5	28,4	28,2	28,2	28,0
χ /(μ S/cm)	543	539	543	539	518	572
<i>TDS</i>	226,93	225,25	226,93	225,25	216,39	239,16
<i>I</i>	$5,67 \cdot 10^{-3}$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$5,67 \cdot 10^{-3}$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$5,41 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-3}$
$\chi(\text{Ca}^{2+})$	1,3806	1,3791	1,3806	1,3791	1,3710	1,3917
$\chi(\text{HCO}_3^-)$	1,0840	1,0837	1,0840	1,0837	1,0821	1,0862
<i>c</i> (Ca^{2+})/ (mol/l)	$2,107 \cdot 10^{-3}$	$2,107 \cdot 10^{-3}$	$2,107 \cdot 10^{-3}$	$2,089 \cdot 10^{-3}$	$2,089 \cdot 10^{-3}$	$0,393 \cdot 10^{-3}$
<i>c</i> (HCO_3^-)/ (mol/l)	$2,450 \cdot 10^{-3}$	$2,450 \cdot 10^{-3}$	$2,450 \cdot 10^{-3}$	$2,350 \cdot 10^{-3}$	$2,400 \cdot 10^{-3}$	$2,550 \cdot 10^{-3}$
K_{a2}	$4,849 \cdot 10^{-11}$	$4,838 \cdot 10^{-11}$	$4,828 \cdot 10^{-11}$	$4,807 \cdot 10^{-11}$	$4,807 \cdot 10^{-11}$	$4,787 \cdot 10^{-11}$
K_p	$4,216 \cdot 10^{-9}$	$4,252 \cdot 10^{-9}$	$4,235 \cdot 10^{-9}$	$4,255 \cdot 10^{-9}$	$4,255 \cdot 10^{-9}$	$4,275 \cdot 10^{-9}$
pHs	7,05	7,06	7,06	7,08	7,07	7,77
<i>LSI</i>	0,45	0,54	0,44	0,52	1,63	-0,03

Rezultati preverjanja karbonatnega ravnotežja z Langelierjevim indeksom nasičenja (preglednica 4–7), na vzorcih vode iz hotela Betnava od vzorca A do vzorca D kažejo rahlo izpadanje vodnega kamna (*LSI* > 0). Vrednosti so podobne in se gibljejo od 0,44 do 0,54. Za vzorec E, t.j. voda iz fontane je najbolj nagnjena k izločanju vodnega kamna.

Voda v fontani se nenehno pretaka, zaradi česar se iz vode izloča CO_2 in s tem se pH viša (narase na 8,7). Ker je CO_2 premalo v ravnotežju, se enačba ravnotežja 2.4 premakne v smeri nastanka več CO_2 (v levo), pri čemer pa hkrati nastaja vodni kamen CaCO_3 . Voda obdelana z ionskim izmenjevalcem (vzorec F) je v karbonatnem ravnotežju, torej se iz nje ne bo izločal vodni kamen.

Računsko preverjanje karbonatnega ravnotežja z Langelierjevim indeksom nasičenja je potrdilo izločanje vodnega kamna za vzorce neobdelane vode, obdelane vode z AB ter magnetom. S tem smo dokazali, da je proces nastajanja vodnega kamna pri uporabi ionske izmenjave reverzibilen in se pri spremembi pogojev karbonatno ravnotežje poruši. Pri uporabi Aquabiona pa voda ostane v ravnotežju, gre pa za spremembo kristalne oblike izločenega kamna.

Podatki za izračun in rezultati preverjanja karbonatnega ravnotežja za prekuhane vzorce vod so prikazani v preglednici 4–8.

Preglednica 4–8: Karbonatno ravnotežje z Langelierjevimi indeksi nasičenja in po Ryznerju (Mariborski vodovod, prekuhane vode).

Datum Št.vzorca	01.06.2010			09.06.2010			21.07.2010		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Parameter									
pH	8,0	8,2	8,1	7,9	8,2	8,1	8,0	8,2	8,0
T/°C	23,7	23,6	23,0	25	26,3	26,5	26,1	25,9	26,4
χ/(μS/cm)	506	475	539	507	423	440	540	415	455
TDS	211,34	198,27	225,25	211,76	176,34	183,51	225,67	172,97	189,83
I	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-3}$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$4,59 \cdot 10^{-3}$	$5,64 \cdot 10^{-3}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$
$\chi(\text{Ca}^{2+})$	1,3661	1,3539	1,3791	1,3665	1,3321	1,3394	1,3795	1,3285	1,3457
$\chi(\text{HCO}_3^-)$	1,0811	1,0787	1,0837	1,0812	1,0743	1,0758	1,0837	1,0736	1,0771
$c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mol/l})$	$1,589 \cdot 10^{-3}$	$1,429 \cdot 10^{-3}$	$2,000 \cdot 10^{-3}$	$1,714 \cdot 10^{-3}$	$1,464 \cdot 10^{-3}$	$1,107 \cdot 10^{-3}$	$2,036 \cdot 10^{-3}$	$1,250 \cdot 10^{-3}$	$1,464 \cdot 10^{-3}$
$c(\text{HCO}_3^-)/(\text{mol/l})$	$2,150 \cdot 10^{-3}$	$1,950 \cdot 10^{-3}$	$2,500 \cdot 10^{-3}$	$2,300 \cdot 10^{-3}$	$1,800 \cdot 10^{-3}$	$1,750 \cdot 10^{-3}$	$2,500 \cdot 10^{-3}$	$1,850 \cdot 10^{-3}$	$1,950 \cdot 10^{-3}$
K_{a2}	$4,397 \cdot 10^{-11}$	$4,391 \cdot 10^{-11}$	$4,354 \cdot 10^{-11}$	$4,477 \cdot 10^{-11}$	$4,611 \cdot 10^{-11}$	$4,632 \cdot 10^{-11}$	$4,591 \cdot 10^{-11}$	$4,570 \cdot 10^{-11}$	$4,622 \cdot 10^{-11}$
K_p	$4,747 \cdot 10^{-9}$	$4,761 \cdot 10^{-9}$	$4,842 \cdot 10^{-9}$	$4,571 \cdot 10^{-9}$	$4,443 \cdot 10^{-9}$	$4,423 \cdot 10^{-9}$	$4,462 \cdot 10^{-9}$	$4,482 \cdot 10^{-9}$	$4,433 \cdot 10^{-9}$
pHs	7,33	7,43	7,17	7,24	7,41	7,53	7,11	7,47	7,37
LSI	0,67	0,77	0,93	0,66	0,79	0,57	0,89	0,73	0,63

LSI kaže nagnjenost k izločanju vodnega kamna.

4.2.2 Določitev ravnotežnega in agresivnega ogljikovega dioksida v vodi (po Axtu)

Koncentracije ravnotežnega in agresivnega CO₂ v vzorcih vode, uporabljene za eksperimente so bile določene po metodi, opisani v razdelku 3.3.2.

Zahtevani podatki za izračun in rezultati izračunov so podani v preglednici 4–9 za vzorce iz Mariborskega vodovoda in v preglednici 4–10 za vzorce iz Hotela Betnava.

Preglednica 4–9: Ravnotežni in agresivni ogljikov dioksid v vodi (po Axtu) (Maiborski vodovod).

Datum	01.06.2010			09.06.2010			21.07.2010		
Št.vzorca	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Parameter									
<i>K</i>	0,158	0,156	0,157	0,151	0,152	0,161	0,178	0,170	0,170
<i>f</i>	1,581	1,581	1,581	1,580	1,580	1,580	1,580	1,580	1,580
<i>CaT</i>	13,4	13,4	13,4	13,10	13,10	13,10	13,4	13,4	13,4
<i>m</i>	5,6	5,6	5,6	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
$\gamma(\text{CO}_{2\text{prosti}})/$ (mg/l)	8,09	5,25	8,27	8,47	4,45	6,76	10,21	5,41	10,35
$\gamma(\text{CO}_{2\text{rav}})/$ (mg/l)	41,89	41,57	41,73	40,76	41,05	43,40	48,91	46,82	46,82
$\gamma(\text{CO}_{2\text{agr}})/$ (mg/l)	-33,80	-36,32	-33,46	-32,29	-36,60	-36,64	-38,70	-41,41	-36,47

Preglednica 4–10: Ravnotežni in agresivni ogljikov dioksid v vodi (po Axtu) (Hotel Betnava).

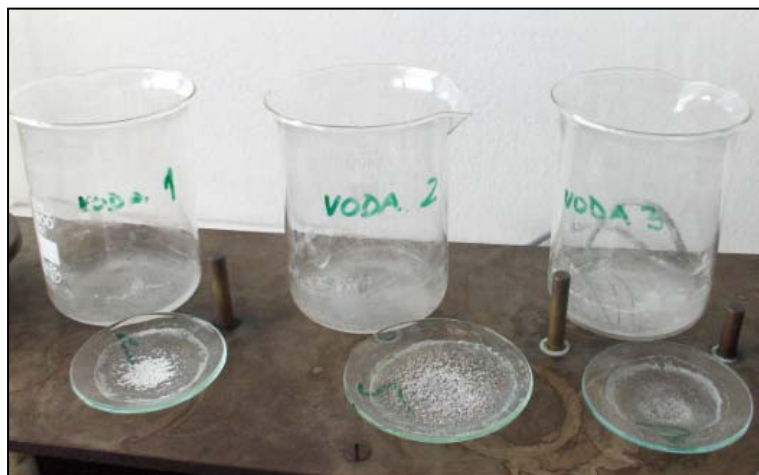
Datum	15.07.2010				
Št.vzorca	A	B	C	D	F
Parameter					
<i>K</i>	0,203	0,203	0,202	0,201	0,199
<i>f</i>	1,556	1,556	1,556	1,548	1,243
<i>CaT</i>	11,8	11,8	11,8	11,7	2,2
<i>m</i>	4,9	4,9	4,9	4,7	5,1
$\gamma(\text{CO}_{2\text{prosti}})/(\text{mg/l})$	10,65	8,58	10,65	8,09	6,05
$\gamma(\text{CO}_{2\text{rav}})/(\text{mg/l})$	37,00	36,89	36,76	33,51	9,18
$\gamma(\text{CO}_{2\text{agr}})/(\text{mg/l})$	-26,35	-28,31	-26,11	-25,42	-3,13

Izračuni agresivnega ali presežnega CO₂ kažejo nagnjenost k izločanju vodnega kamna. Količina raztopljenega CO₂ je manjša od ravnotežne, torej je voda prenasočena glede na kalcijev karbonat in zaradi tega nagnjena k izločanju vodnega kamna že pri sobni temperaturi.

Za izračun karbonatnega ravnotežja smo uporabili dva različna računski postopki. Metoda po Axtu je manj natančna zaradi velikega vpliva spremembe temperature na vsebnost prostega CO₂ v vodi, zato je prišlo do določenega odstopanja.

4.3 Izločanje vodnega kamna

Vzorci vodnega kamna smo izločili iz svežih in prekuhanih vod, tako da smo majhno količino vzorca nalili na urno steklo. Voda je iz urnega stekla izhlapevala in tako je preostanek vzorca postajal prenasočena, kar pa je privedlo do obarjanja kristalov CaCO₃.

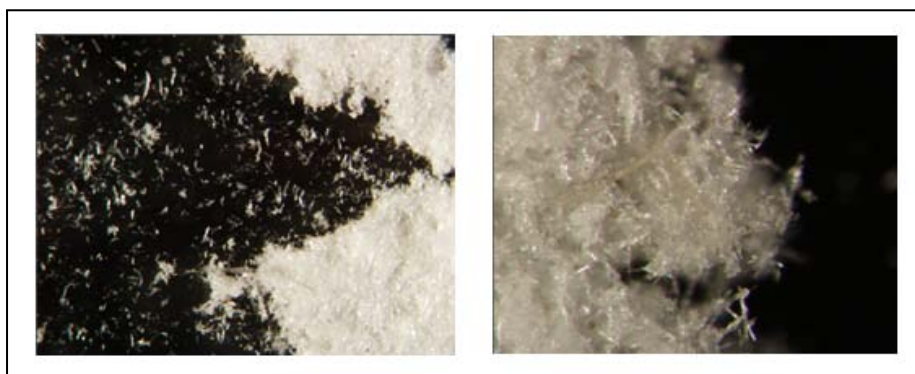


Slika 4–5: Izločanje vodnega kamna iz vzorcev vode.

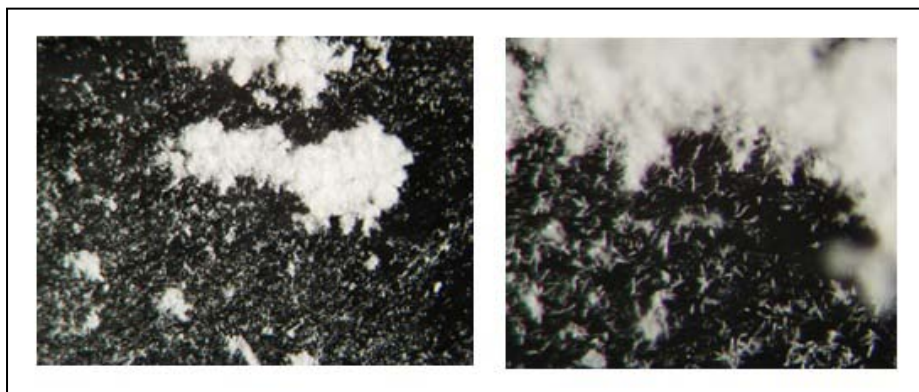
Izločeni vodni kamen je bil videti kot skupek drobnih belih kristalov, ki so se trdno oprijeli podlage. Iz steklene površine smo za odtenek lažje odstranili vzorec 2.

4.4 Rezultati mikroskopskih preiskav

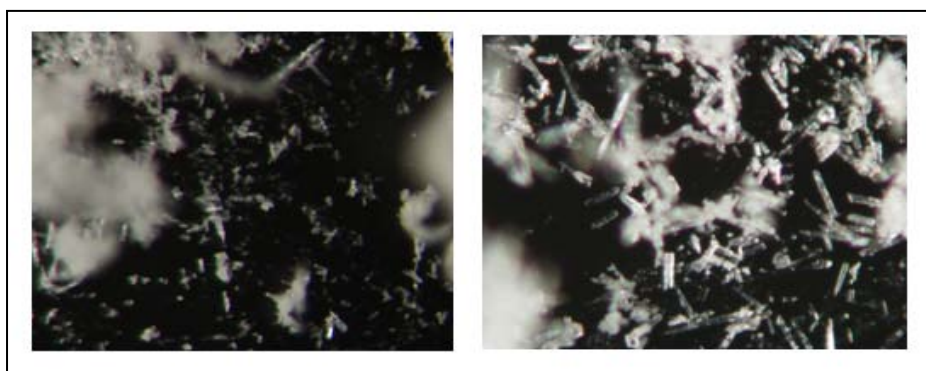
Pod mikroskopom smo opazovali vzorce vodnega kamna in ugotovili, da je kristalna zgradba le-tega v večini aragonit, saj je iz slik 4–6 – 4–8 razvidna tipična igličasta struktura aragonita.



Slika 4–6: Mikroskopska slika vodnega kamna iz neobdelane vode.



Slika 4–7: Mikroskopska slika vodnega kamna iz vode po AB.



Slika 4–8: Mikroskopska slika vodnega kamna po MOV.

Pri MOV so dokazali nastanek okroglih kristalov, kar naj bi ponazarjalo tvorbo vaterita. Ta se izloči predvsem, kadar je v vodi prisoten baker v koncentraciji 10 mg/l [39]. Na sliki 4–8 nismo opazili kristalov vaterita, videli smo le igličaste kristale aragonita. Baker je bil prisoten v znatno manjši meri od 10 mg/l.

4.5 Rezultati praškovne rentgenske difrakcije

Na sliki 4–9 je prikazana rentgenska analiza vzorcev vodnega kamna izločenega iz sveže vode iz MB vodovoda.

Slika 4–9: Praškovni difraktogrami vzorcev vodnega kamna iz MB vodovoda.

Praškovni difraktogrami na sliki 4–9 potrjujejo rezultate hitrega testa, ki so pokazali vsebnost aragonita v vse treh vzorcih. Zaznan je bil tudi kalcit, vendar v znatno manjši meri kot aragonit. Glede na intenziteto pika vzorcev 1, 2 in 3 za kalcit vidimo, da je vsebnost le tega največja v vzorcu 1, t.j v neobdelani vodi.

Praškovni difraktogrami vzorcev vodnega kamna, ki so se izločili iz prekuhanih vod, so prikazani na sliki 4–10.

Slika 4–10: Praškovni difraktogrami vzorcev vodnega kamna iz MB vodovoda (iz prekuhanih vod).

Vodni kamen je mešanica aragonita in kalcita. Aragonit je v večji meri prisoten v vseh treh vzorcih, medtem ko je prisotnost kalcita glede na intenziteto pikov najvišja v prvem vzorcu.

Na sliki 4–11 sta prikazana praškovna difraktograma vzorcev vodnega kamna iz neobdelane vode in vode po AB iz drugega odvzemnega mesta – Hotela Betnava.

Slika 4–11: Praškovna difraktograma vzorcev vodnega kamna iz Hotela Betnava.

V obeh vzorcih je CaCO_3 prisoten v obliki aragonita. V prvem vzorcu je prisoten tudi kalcit, ki ga v vzorcu po AB ni zaslediti.

Iz rezultatov rentgenske analize lahko povzamemo, da se vodni kamen iz vseh vzorcev pretežno izloča v obliki aragonita, kar potrjuje prepričanje mnogih avtorjev o vplivu Mg^{2+} in drugih ionov na izločanje vodnega kamna. Ti naj bi delovali kot pragovni zaviralci, ki zavirajo rast kalcita. [25, 40, 41]

Kalcita je bilo v vzorcih zaslediti znatno manj kot aragonita pri vzorcih neobdelane vode. V obdelani vodi bodisi z AB ali magnetom je bil prisoten še v manjši meri ali pa ga sploh ni bilo. Zmanjšano količino kalcita v vodnem kamnu, ki se je izločil iz vzorcev vode po obdelavi z AB predpisujemo Zn^{2+} ionom. Meyer, ki je raziskoval vpliv nečistoč na kristalno rast kalcita, je poročal, da lahko koncentracija 2×10^{-7} mol/l Zn^{2+} ionov zmanjša kristalno rast za 80% [24].

5 ZAKLJUČEK

V diplomskem delu smo preizkusili nov postopek nevtralizacije vodnega kamna, ki temelji na osnovi elektrogalvanskega sistema. Naprava sestoji iz cinkove anode in katode iz medenine. Razvilo jo je podjetje ION Deutschland GmbH, imenuje se Aquabion.

V prvem delu naloge smo vzorcem vode po pretoku skozi Aquabion izmerili naslednje parametre: pH vrednost, prevodnost, temperaturo, trdote vode in prosto ogljikovo kislino. Omenjene lastnosti vode smo primerjali z neobdelano vodo in vodo po magnetni obdelavi. Ugotovili smo, da lastnosti vode po obdelavi z AB ali po MOV v primerjavi z neobdelano vodo ostajajo nespremenjene. Izmerjene lastnosti ne presegajo mejnih vrednosti, ki so določene v pravilniku o pitni vodi (Ur.l. RS, št.: 19/2004, 35/2004, 26/2006, 92/2006, 25/2009). Glede na skupno trdoto vode spada voda iz Mariborskega vodovoda med trde vode, medtem ko je voda iz Hotela Betnava dokaj trda.

Aquabion za nevtralizacijo vodnega kamna uporablja žrtevno anodo iz cinka, ki se obrablja, zato smo določili povišano vsebnost cinka v vodi, ki se je na prvem odvzemnem mestu (Mariborski vodovod) povišala iz 36 $\mu\text{g/l}$ na 79 $\mu\text{g/l}$. Bistveno višja koncentracija

cinka v vodi po AB je bila izmerjena v Hotelu Betnava, kar je posledica AB ter pocinkanega cevne sistema.

Karbonatno ravnotežje smo računsko preverili z dvema različnima računskima postopkoma; z Langelierjevimi indeksom nasičenja (LSI) in po Axtu. Ugotovili smo, da so tako neobdelane vode, kot vode po AB in MOV glede na rezultate *LSI* nagnjene k rahlemu izločanju vodnega kamna. Rezultati po Axtu kažejo močnejše izpadanje vodnega kamna.

Fizikalno kemijske parametre smo določili tudi vzorcem vod, ki smo jih segreti do vrenja. S segrevanjem smo nekoliko zmehčali vodo, kar je posledica znižanja začasne trdote.

V Hotelu Betnava smo odvzeli tudi vzorec vode po uporabi AB v fontani in po pretoku skozi ionski izmenjevalec. Voda v fontani se nenehno pretaka, zaradi česar se iz vode izloča CO_2 , zato je CO_2 premalo v ravnotežju, enačba ravnotežja 2.4 se premakne v smeri nastanka več CO_2 , pri čemer pa hkrati nastaja vodni kamen CaCO_3 . Voda obdelana z ionskim izmenjevalcem (vzorec F) je v karbonatnem ravnotežju, torej se iz nje ne bo izločal vodni kamen.

Kristalna oblika vodnega kamna je v glavnem aragonit v vse vzorcih. Manjši delež vodnega kamna se je izločil kot kalcit, katerega prisotnost je največja v neobdelani vodi. V vzorcih obdelanih z AB in MOV je njegova prisotnost še nižja, ali celo ni prisoten. Visoko razmerje aragonit/kalcit je posledica prisotnosti zaviralcev kalcitne rasti (Zn^{2+} , Mg^{2+}).

6 LITERATURA

- [1] Ozim V., *Kratek pregled kemije in tehnologije industrijske uporabe vode*, zbrano gradivo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 1988.
- [2] Pezdič, J., *Izotopi in geokemijski procesi*, Naravoslovnotehniška fakulteta Ljubljana, Oddelek za geologijo, 1999.
- [3] http://www2.arnes.si/~fperdi/VKI_3.html (dostop: november 2010).
- [4] Korač V., *Tehnologija vode*, Arhitektonsko-građevinsko-geodetski fakultet, Zagreb, 1962.
- [5] http://www.infrastruktura-bleed.si/INFRASTRUKTURA_BLED,,komunalna_infrastruktura,vodovod,trdota_vode.htm
- [6] <http://www.filtracija-vode.si/mehcanje-vode.htm> (dostop: november 2010)
- [7] <http://www.aquaterm.si/aquabion/index.html> (dostop: november 2010)
- [8] Stumm, W., Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry-Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3th edition: A Wiley-Interscience Publication, 1996.
- [9] Črepinšek, L., Kozic, V., Krope, J., *Raziskava vpliva naprave na magnetno obdelavo vode na izločanje vodnega kamna v industrijskem stroju za pomivanje steklenic z uporabo vrstične elektronske mikroskopije*, Strojniški vestnik, 2004; 50/11, 554-562.
- [10] Mindat.org – the mineral and locality database <http://www.mindat.org/min-307.html>, <http://www.mindat.org/min-859.html> (dostop: november 2010)
- [11] Doberšek, D., Goričanec, D., Krope, J., *The Influence of Physico – chemical Parameters on Water Scale Precipitation on Washing Machines´ Heaters*, Acta chim. Slov., 2007; 54/4, 719-724
- [12] http://www.najdemsi.net/default.asp?mid=sl&pid=aktualne_novice&detailsid=74
- [13] Poberžnik M., Leis A., Roš M., Lobnik A., *Optimiranje kakovosti pitne vode z uvajanje CO₂*, Vodni dnevi, Portorož, 2009
- [14] Doberšek, D., *Optimizacija vročevodnega omrežja in vpliv vodnega kamna na prenos toplote grelnih površin*, doktorska disertacija, UM-FKKT, 2009.
- [15] Lower S. K., *Carbonate equilibria in natural waters*, 1996, dosegljivo na:

<http://www.chem1.com/acad/webtext/pdf/c3carb.pdf> (dostop: november 2010).

[16] Pobrežnik, M., *Raziskava karbonatnega ravnotežja vode s stabilnim izotopom ogljika (^{13}C)*, doktorska disertacija, UM-FS, 2009.

[17] Appelo C. A. J., Postma D., *Geochemistry, groundwater and pollution*; 2th edition, A.A Balkema publishers, Amsterdam, Netherland, 2005.

[18] Knez, Ž., Škerget, M., *Termodifuzijski separacijski procesi*, zbrano gradivo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 2009.

[19] Nielsen, A.E., *Precipitation, Croatica Chemica Acta*, 1970;42, 319-332.

[20] Atkins, P., *The elements of physical chemistry*, 3th edition: Oxford University Press, 2001.

[21] Glavič, P., *Gradiva*, zbrano gradivo, Thniška fakulteta, Maribor, 1990.

[22] Greifoner R., Določanje optimalne koncentracije CO₂ za zmanjševanje izločanja vodnega kamna, diplomsko delo, UM-FKKT, 2008.

[23] Riske J., *Aquabion, Das ION Aktivanodensystem*, Strokovno mnenje, 2006, dosegljivo na: <http://img.pte.at/files/binary/3184.pdf> (dostop: november 2010)

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

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

[26] Pristovnik, A., Črepinšek, L., L., Krobe, J., *Spremenjeno kristaljenje vodnega kamna pri magnetni obdelavi vode*, *Strojniški vestnik*, 2000; 46/8, 532-537.

[27] Črepinšek, L., L., *Magnetohidrodinamski vplivi na vodne disperzne sisteme*, doktorska disertacija, UM-FKKT, 1998.

[28] V. Kozic, *Optimizacija fizikalno kemijskih pogojev za nadzor vodnega kamna v pralnih strojih za povratno stekleno embalažo*, doktorska disertacija, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, 2005.

[29] http://www.ionizirana-voda.net/ionski_izmenjevalec.html (dostop: november 2010)

-
- [30] <http://www.zzv-go.si/fileadmin/pdfdoc/MikroPreiskavePVzlozenka.pdf> (dostop: november 2010)
- [31] <http://www.pitna-voda.si/faq/faq1.html> (dostop: november 2010)
- [32] Činč, M., *Vitamini in minerali*, Zavod za farmacijo in za preizkušanje zdravil, Ljubljana, 1991.
- [33] Ilinios Department of Public Health, *Commonly found substances in drinking water*, Springfield, Ilinios, 1999.
- [34] <http://www.cenim.se/345-a.html> (dostop: november 2010)
- [35] Butenuth, J., Gerstner, E., Perst, H., *Kalk*, Philipps-Universität Marburg, 1998.
- [36] Simonič, M., *Tehnologija vod*, laboratorijske vaje, Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2004.
- [37] Atkins, P., W., *Kemija zakonitosti in uporaba*, 2. natis, Ljubljana : Tehniška založba Slovenije, 1997.
- [38] <http://www.mb-vodovod.si> (dostop: november 2010) ??
- [39] Plavšič, B., Kobe, S., Orel, B., *Identifikacija kristalizacijskih oblik CaCO₃ s ftir spektroskopijo*, Ljubljana: Institut Jožefa Štefana, 1999.
- [40] Wada, N., Yamashita, K., Umegarki, T., *Effect of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion*, *Journal of Crystal growth*, 1995; 148, 297-304.
- [41] Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lachmann, R., *Studies of growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite*, *Journal of crystal growth*, 1996; 158, 310-315.

7 PRILOGE

Priloga 1: Cerfitikat naprave Aquabion.

			
<h1>Zertifikat</h1> <small>Certificate</small>			
Registrier-Nr. <small>Registered No.</small> 44 324 08 362571			
Zeichen des Auftraggebers <small>Customer's reference</small> Herr Flattner	Auftragsdatum <small>Date of order</small> 05.08.2008	Aktenzeichen <small>File reference</small> 2.4-582/03 MemSprü	Prüfbericht Nr. <small>Test report no.</small> 08 324 362571
Name und Anschrift des Auftraggebers	ION Deutschland GmbH Gesellschaft für Umwelttechnik Mörnsbroicher Weg 191 40470 Düsseldorf		Name and address of the customer
Ist berechtigt, das unten genannte Produkt mit dem abgebildeten Zeichen zu kennzeichnen			is authorized to provide the product mentioned below with the mark as illustrated
Fertigungsstätte	Mechanische Fertigung Bautz GmbH Hocksteiner Weg 33 41189 Mönchengladbach		Manufacturing plant
Geprüft nach	TÜV NORD Prüfprogramm M41/07 KTW-Empfehlungen Trinkwasserverordnung		Tested in accordance with
<small>Das Produkt entspricht den Anforderungen des Geräte- und Produktsicherheitsgesetzes GPSG § 7(1) The product is conform with the requirements of the Equipment and Product Safety Act - GPSG § 7(1)</small>			
Beschreibung des Produktes <small>(Details s. Anlage 1)</small>	Wasserbehandlungsgerät zum Einsatz in Hauswasseranlagen, Typ Aquabion Modelle ION-AB-FXXX (Flanschanschluss) und ION-AB-D/S/HXX (Gewindeanschluss)		Description of product <small>(Details see Annex 1)</small>
TÜV NORD CERT GmbH Zertifizierungsstelle für Produktsicherheit	Gültig bis / Valid until: 13.08.2013		
	Essen, 13.08.2008		
<small>Bitte beachten sie auch die umseitigen Hinweise Please also pay attention to the information stated overleaf</small>			
<small>Langemackstr. 29 • 40141 Essen • Fon +49 (0)201 625 5120 • Fax +49 (0)201 525 3200 • Email: product@tuv-nord.de</small>			

Priloga 2: Ponudba za nakup Aquabiona.

AQUABION®

Naprava za galvansko nevtralizacijo vodnega kamna in pasivacijo vodovodnega omrežja

Več kot 1500 slovenskih gospodinjstev že zaupa AQUABION®

Kaj pravi EKO gospodinja?

- imam zdravo pitno vodo
- kopalnico z lahkoto očistim
- **porabim manj čistil in soli**
- prihranim čas

**Kaj pravi EKO strokovnjak?**

- vodovodne cevi so čiste
- **zaščita vodovodnega omrežja pred korozijo**
- življenjska doba 7 – 9 let
- **preventiva pred legionello**
- brez kemikalij in vzdrževanja
- montaža za vodomerom



AKCIJSKA PONUDBA DO 30.06.2010



AQUATERM inženiring, storitve in trgovina d.o.o.
Kosarjeva ulica 6, 2000 MARIBOR, SLOVENIJA
tel: + 386 2 2297240 fax: + 386 2 229 81 78
www.aquaterm.si info@aquaterm.si

Naročnik:
Naslov: e-pošta:
Pošta: Telefon:

- Zanima me ponudba za stanovanjski blok
 Zanimajo me industrijske ali komunalne aplikacije

Naročam:

Paket A1 za eno družinsko hišo / stanovanje **samo 399,00 € + DDV** **količina**
AQUABION RS20 + AQUABION RS15 **Vaš prihranek 277,20 €** _____ kos

Paket A2 za eno ali dvodružinsko hišo **samo 799,00 € + DDV** _____ kos
AQUABION RH20 + AQUABION RS15 **Vaš prihranek 289,20 €**

AQUABION RS20 za enodružinsko hišo/stanovanje **redna cena 440,00€ + DDV**
AQUABION RH20 za eno ali dvodružinsko hišo **redna cena 850,00€ + DDV**
AQUABION RS15 za obtok sanitarne tople vode **redna cena 190,00€ + DDV**

Ponudba velja do **30.06.2010** ob predložitvi izpolnjenega **ORIGINALNEGA** kupona.



expirira 30.06.2010