

Undersøgelse af kalkudfældning fra normalt og lydbehandlet postevand

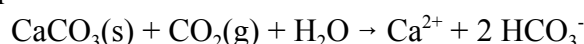
Hans Erik Lundager Madsen, dr. ès-sc.

Institut for Grundvidenskab, Det biovidenskabelige Fakultet, Københavns Universitet,
Campus Frederiksberg, Thorvaldsensvej 40, 1871 Frederiksberg C

1. Indledning

1. 1. Dannelse af kalkudskillelse fra hårdt vand

Når regnvand siver ned gennem de øverste jordlag, optager det kuldioxid, der er dannet ved forskellige biologiske processer i jordbunden, herunder bakteriers nedbrydning af dødt plantemateriale. Hvis vandet derefter passerer gennem kalkholdige jordlag, kan det opløse kalk fra disse efter processen



På denne måde fremkommer hårdt grundvand. Kalken genudfældes, når vandet tørrer ind, og resultatet bliver de velkendte kalkpletter på blanke overflader. Når vandet opvarmes, aftager kuldioxidens opløselighed, og en del af den forsvinder fra vandet i form af luftbobler. Derved bliver vandet overmættet med hensyn til calciumcarbonat, og ovenstående proces går mod venstre, således at kalken genudfældes. Ved en varm overflade som f.eks. på et varmelegeme er temperaturen og dermed overmætningen væsentlig højere end i omgivelserne, og kalkudfældningen sker derfor fortrinsvis på denne overflade. Resultatet er kedelsten.

Det er en almindelig erfaring, at kalkudfældning i tykke lag f.eks. indvendig i vandrør også kan forekomme, uden at vandet har været opvarmet. Dette viser, at selv koldt vand kan være overmættet med hensyn til calciumcarbonat. Forklaringen er, at kalken er opløst nede i jorden ved højt tryk og dermed også højt kuldioxidtryk, hvilket ifølge ovenstående kemiske reaktionsskema medfører, at der opløses mere kalk end ved normalt atmosfæretryk. Man kunne nu forvente, at overskuddet ville blive udskilt, så snart vandet på vandværket kommer under normalt tryk. Der er to grunde til, at dette ikke sker. For det første ved vi af erfaring med diverse læskedrikke m.v., at en kuldioxidholdig vandig opløsning ikke straks afgiver sit overskud af kuldioxid, når trykket sænkes. Den anden grund vil blive præsenteret efterfølgende.

1. 2. Kimdannelse og krystalvækst

En udfældningsproces består af to trin: *kimdannelse* og *krystalvækst*. Det første er dannelsen af submikroskopiske krystaller, det andet er disses videre vækst til mikroskopiske eller makroskopiske (synlige) krystaller. En opløsning af et stof som calciumcarbonat er overmættet, når produktet af ionkoncentrationerne, her af calcium og carbonat, er større end opløselighedsproduktet:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_{\text{sp}}$$

Kimdannelsen starter imidlertid ikke straks ved overskridelse af opløselighedsproduktet. For de fleste stoffer eksisterer der en mere eller mindre bred *metastabil zone*, inden for hvilken der ikke kan iagttages nogen udfældning. Først når den *kritiske overmætning* er overskredet, går kimdannelsen rimelig hurtigt. Forløbet er illustreret på **Fig. 1**. Den kritiske overmætning er højest for krystaller med høj overfladeenergi; hertil hører calciumcarbonat.

Ofte foregår kimdannelsen lettere, dvs. ved lavere overmætning, på en fast overflade end ude i væsken. Der er da tale om *heterogen kimdannelse* (i modsætning til homogen). Dette fænomen er medvirkende til dannelse af fastsiddende kedelsten. Når først krystallerne er dannet, vokser de hurtigt ved væsentlig lavere overmætning end den kritiske for kimdannelse. Samtidig kan allerede dannede krystaller medvirke ved dannelse af nye (sekundær kimdannelse). Det er

disse forhold, der bevirker, at kedelsten kan vokse til tykke lag.

Visse fremmedstoffer kan, selv i meget lave koncentrationer, hæmme krystallernes vækst. Sådanne stoffer kaldes *inhibitorer*. Det er således påvist, at så lav en koncentration af Fe^{2+} som $2 \cdot 10^{-8}$ M er tilstrækkelig til at sænke væksthastigheden af calciumcarbonat-krystaller med 50 % [1]. Denne koncentration svarer til, at en liter vand indeholder omkring 1 mikrogram opløst jern, dvs. at jernkoncentrationen er 1 ppb. Ikke kun metalioner, men også en række andre stoffer, bl.a. mange phosphorforbindelser, kan fungere som inhibitorer. Hvis man sætter et stof til vandet i den bestemte hensigt at påvirke krystallisationsprocessen, betegner man stoffet et *additiv*.

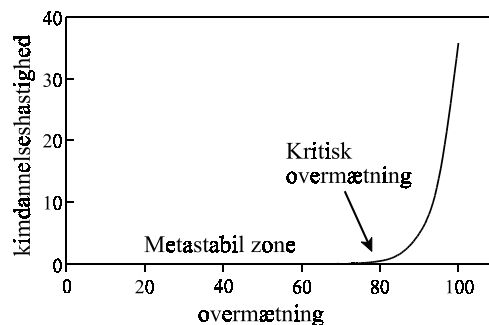


Fig. 1. Hastigheden for dannelse af krystalkim afbildet mod overmætningen for et typisk tungtopløseligt stof som kalk.

1. 3. Calciumcarbonats krystallografi

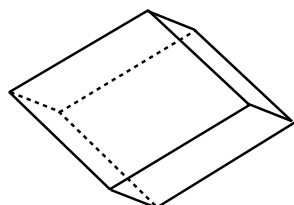


Fig. 2. Rhomboedrisk calcitkrystal.

Calciumkarbonat forekommer i 3 forskellige krystalformer: *calcit* (kalkspat), *aragonit* og *vaterit*. Calcit er den mest stabile, dvs. tungest opløselige, form. Krystallerne tilhører den ditrigonal-skalenoedrale klasse (trigontalt krystalsystem) og har oftest form af rhomboedre (Fig. 2); skalenoedriske (Fig. 3) og mange andre former forekommer dog også. Aragonit er lidt mere opløselig end calcit og har næsten samme struktur, men tilhører den orthorhombisk-bipyramidale klasse (orthorhombisk krystalsystem). Krystalleme er oftest stavformede (Fig. 4) og danner hyppigt aggregater af mange enkeltkrystaller, der stråler ud i forskellige retninger. Endelig er vaterit noget mere opløselig end de to andre og ses meget sjældent som regelmæssige enkeltkrystaller med plane flader, men hyppigt i form af blomsterlignende aggregater. Vaterit tilhører det hexagonale krystalsystem.

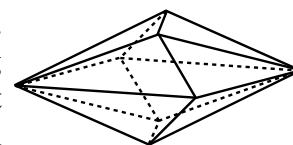


Fig. 3. Skalenoeedrisk calcitkrystal.

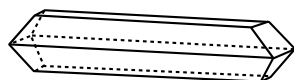


Fig. 4. Aragonitkrystal.

På grund af forskellen i opløselighed er en given overmættet calciumcarbonat-opløsning mest overmættet med hensyn til calcit og mindst med hensyn til vaterit. Alligevel ser man ofte, at de første krystaller, der dannes, ikke er calcit, men vaterit, som så kan omkrystallisere til calcit eller aragonit, der fremdeles kan omkrystallisere til calcit. Dette er et eksempel på Ostwalds regel om trinvis krystallisation („Stufenregel”).

Inhibitorer er normalt ikke lige virksomme over for alle tre former. Således hæmmer magnesium og en del andre divalente metalioner calcit mere end aragonit, medens atter andre metalioner virker modsat, og polyphosphat hæmmer både calcit og aragonit og fører til dannelse af vaterit [2]. Når krystallerne fremkommer ved heterogen kimdannelse, er den pågældende overflades struktur og øvrige beskaffenhed ligeledes af væsentlig betydning. Desuden vil krystaller, der vokser på overfladen af et andet stof, *substratet*, ofte mere eller mindre tilpasse strukturen af de første krystallag til substratets struktur. Denne strukturtilpasning medfører elastiske spændinger i krystallerne, hvilket fremdeles forhøjer deres samlede energi pr. gram og dermed deres opløselighed. Som vi senere skal se, er dette forhold afgørende for, at vandbehandling, som det ofte er beskrevet, ikke alene forebygger nye kalkbelægninger, men kan medføre, at gamle belægninger forsvinder.

1. 4. Forebyggelse af kedelsten ved vandbehandling

Man kan forebygge dannelse af kedelsten i vandinstallationer på 3 måder:

1. Blødgøring, dvs. fjernelse af calcium- og magnesiumioner fra vandet.
2. Tilsætning af inhiberende additiver.
3. Fysisk vandbehandling.

Blødgøring anvendes mest i forbindelse med vask og kan foretages enten ved kemisk binding af de to iontyper til polyphosphat eller til et såkaldt chelaterende stof som f.eks. EDTA eller ved ionbytning, hvor de udskiftes med natriumioner. Begge de to første metoder har visse miljømæssige konsekvenser og kan i hvert fald ikke anvendes til drikkevand eller vand til madlavning.

Af de fysiske metoder til vandbehandling med henblik på forebyggelse af kedelsten har magnetisk vandbehandling været kendt i henved 30 år. Der anvendes enten permanente magneter eller elektromagneter, som giver et vekselfelt eller et pulserende felt. Emnet er særdeles kontroversielt, og rapporterede effekter er i vid udstrækning blevet afvist eller med betydelig energi søgt bortforklaret. Der foreligger dog nu et solidt forsøgsmateriale, som dokumenterer fænomenets realitet [3,4], lige som det er lykkedes at opstille en rationel teori [5].

I den senere tid er der rapporteret en del undersøgelser af virkningen af lyd, især ultralyd, på krystallisation fra overmættede opløsninger af forskellige stoffer, herunder calciumcarbonat [6,7]. Fænomenet betegnes *sonokrystallisation*, og virkningen tilskrives trykvariationer i opløsningen, især i forbindelse med dannelse og kollaps af små bobler, *kavitation*, ved høj lydintensitet [8].

Formålet med nærværende undersøgelse er at beskrive virkningen af det vandbehandlingssystem, baseret på lydpåvirkning af postevand, der er udviklet af AMTech Aqua Miljø Aps.

2. Eksperimentelt

2. 1. Apparatur

Det undersøgte udstyr består af en elektronikboks, hvortil der gennem et kabel er forbundet en lyd giver med dimensionerne 12×4×4 cm, som er beregnet til montering på et vandrør med henblik på at forhindre kalkudfældning i vandinstallationerne. Elektronikboksen forbindes til lysnettet, og lyd giveren afgiver dermed lydimpulser til vandet i røret. Calciumcarbonat-krystaller dannet ved forsøgene undersøgte i et Zeiss Jenapol polarisationsmikroskop. Fotografier af de dannede krystaller dels til dokumentation, dels til bestemmelse af partikelstørrelsesfordelingen (PSD) optoges med et Canon PowerShot A620 digitalkamera (7,1 Mpixel) monteret på mikroskopets fototubus ved hjælp af de nødvendige adaptore leveret af Zeiss.

2. 2. Materiale

Frederiksberg kommunes vandforsyning leverer brugsvand med en hårdhed på 20-30°dH, hvoraf knap $\frac{3}{4}$ skyldes calcium, resten magnesium. Dette svarer til en calciumkoncentration på omkring 2,5-4 mM. Ved en carbonatkoncentration på mindre end det dobbelte af denne værdi, væsentligst som hydrogencarbonat, vil vandet være mættet med hensyn til calciumcarbonat. Da en typisk carbonatkoncentration i brugsvand er fra 2 til flere gange calciumkoncentrationen, vil vandet sædvanligvis være overmættet i betydelig grad med hensyn til calciumcarbonat og kan derfor udfælde kalk.

2. 3. Fremgangsmåde

Lyd giveren blev stillet på højkant, og et reagensglas på 18 cm's længde blev fastgjort med tape på den side, der skal vende ind mod vandrøret. Dette reagensglas fungerede som holder for et

lidt mindre reagensglas, hvori der blev fyldt postevand til 1-2 cm under lyd giverens overkant. Bunden af det mindre reagensglas befandt sig 2 cm over underkanten af lyd giveren. Små vandprøver fra midten af reagensglasset blev udtaget til forskellige tidspunkter som angivet nedenfor med en pasteurpipette af plast, og af hver vandprøve blev en dråbe anbragt på midten af et objektglas. Når vandet var fordampet, dækkedes inddampningsresten med et dækglass, idet der som immersionsvæske benyttedes cedertræolie ($n_D = 1,519$). Denne olie, som sugedes ind under dækglasset ved hårrørs virkning, tjener til at mindske lysbrydning og lysreflekser i krystallerne og dermed give tydeligere billeder af krystallerne.

Alle billederne blev optaget med $10\times$ objektiv og $3,2\times$ projektiv (det linsesystem, der sørger for korrekt afbildning i kameraet). Et område nær centrum af den omtrent cirkulære inddampningsrest blev valgt. Ved optagelse af billederne til PSD-bestemmelse ved billedanalyse var det dog væsentligt at tilstræbe, at krystallerne på billedet lå adskilt fra hinanden for så vidt muligt at undgå, at flere tætliggende krystaller blev registreret som én partikel. Dette gjorde det undertiden nødvendigt at placere billedfeltet længere væk fra centrum, og selv da blev ikke alle krystaller registrerede som adskilte partikler.

Fotografiernes målestoksforhold blev kalibreret ved fotografering af en prøveplade hørende til mikroskopets okular-måleudstyr. På denne prøveplade er indridset en målestok med 100 inddelinger og en samlet længde på 1 mm. Til bestemmelse af PSD anvendtes billedanalyse på et sort/hvid-fotografi, der blev indlæst i et grafisk program (Corel Presentations 9) og derfra udlæst som en ny fil. Derved omsattes kameraets 3072×2304 pixel JPEG-format til 1024×768 pixel PCX-format. Billedanalyse-programmet talte derefter antallet af pixel, der dækkedes af hver enkelt krystal. Dette tal blev ved hjælp af kalibreringen omsat til areal i μm^2 , og kvadratroden af denne værdi antoges at være krystallens kantlængde d .

3. Resultater

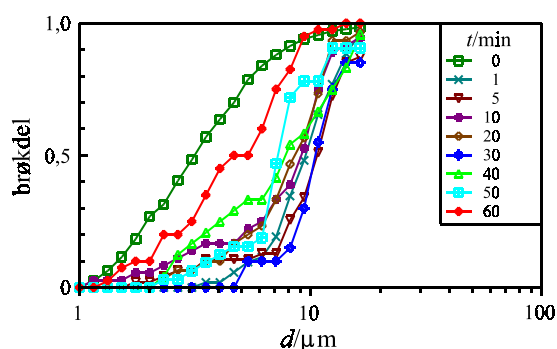


Fig. 5. Kumulative PSD-kurver for serie 1 til og med 30 min. og for serie 2 resten.

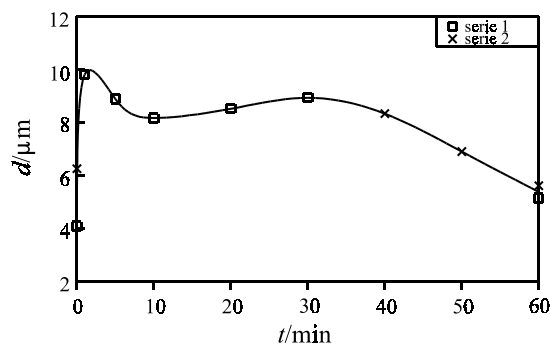


Fig. 6. Middelværdier af partikelstørrelser afbildet mod behandlingstiden.

Der udførtes 2 serier forsøg. I hver serie udtoges en prøve, referencen, før der blev tændt for vandbehandleren. I den første serie udtoges desuden prøve efter 1, 5, 10, 20 og 30 minutter og i den anden serie efter 40 og 50 minutter. Endelig udtoges for hver serie en prøve efter 1 times drift. Foto 1 viser eksempler på krystallernes udseende. Den lange led på hvert billede svarer til 0,5 mm. Fig. 5 viser PSD-kurver for serie 1 til og med 30 minutters behandlingstid og for serie 2 for resten. Det drejer sig om kumulative fordelinger, hvilket vil sige, at y -værdien angiver den brøkdelen af partiklerne, der er mindre end den størrelse, x -værdien angiver. Endelig viser Fig. 6 middelværdier af partikelstørrelserne fundet ved billedanalyse.

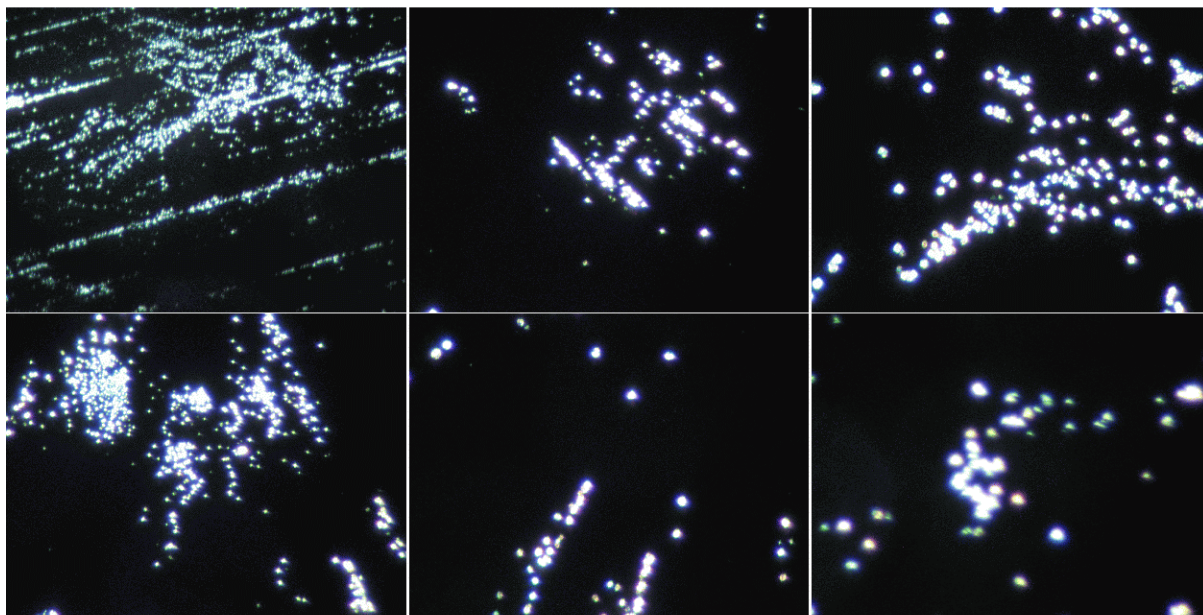


Foto 1. Mikrofotografier af krystaller fra inddampningsrester. Øverst fra venstre: ubehandlet serie 1, ubehandlet serie 2, behandlet 1 minut serie 1. Nederst fra venstre: behandlet 10 min. serie 1, 30 min. serie 1, 1 time serie 2.

4. Diskussion

4. 1. Form og størrelse af krystallerne

I det omfang, man kan genkende formen af krystallerne på fotografierne, svarer den til den rhomboedriske form af calcit som vist på **Fig. 2**. Krystallerne ses desuden som helt lyse og uden farve med undtagelse af de mindste, der viser grønne eller røde interferensfarver. Dette vidner om meget høj dobbeltbrydning, ligeledes et karakteristisk træk ved calcitkrystaller [9]; man kan dog ikke på dette grundlag med sikkerhed skelne calcit fra aragonit.

Krystallerne fra den ubehandlede prøve i serie 1 adskiller sig tydeligt fra resten (øverste venstre billede i **Foto 1**), idet de dels er væsentlig mindre, dels synes at være dannet langs bestemte linier. Disse linier må antages at følge usynlige ridser i glasoverfladen, fremkommet ved fabrikkens polering af objektglassene. Sådanne ridser kan udmærket fremme heterogen kimdannelse som forklaret i 1.2. Den ubehandlede prøve fra serie 2 opfører sig ikke på samme måde (midterste billede i øverste række), og det kan være vanskeligt blot ved betragtning af billederne at fastslå virkningen af behandlingen. Derimod viser **Fig. 6** tydeligt, at også krystallerne fra denne prøve er mindre end krystallerne fra de behandlede prøver, undtagen når behandlingen har varet en time.

Af **Fig. 5** fremgår, at det ikke blot er krystalstørrelsen, men også bredden af størrelsesfordelingen, der påvirkes af lydbehandlingen, idet denne sidste bliver smallere. Behandlingen styrer således i ret høj grad krystallisationen under inddampningen, og den nærliggende forklaring er, at behandlingen fører til dannelse af krystalkim, som så vokser videre under inddampningen. Der dannes ikke nye kim, fordi vandet efter behandlingen er mættet eller kun lidt overmættet med

hensyn til calciumcarbonat.

Forløbet kan forstås ved betragtning af **Fig. 1**. Hvis systemet befinder sig i den metastabile zone, er kimdannelsen så langsom, at den i praksis ikke kan iagttages. Når vandet fordamper, øges overmætningen, og når den passerer den kritiske værdi, dannes der meget hurtigt et stort antal nye krystaller, som imidlertid ikke når at blive ret store, før overmætningen er nået ned på en lav værdi eller 0 (mættet opløsning). I modsætning til kimdannelse foregår der imidlertid vækst af allerede dannede krystaller i den metastabile zone som ligeledes beskrevet i 1.2. Dette forklarer, hvorfor krystallerne i inddampningsresterne fra det behandlede vand er større end dem fra det ubehandlede vand. Når virkningen åbenbart forsvinder efter en times behandling, kan det skyldes agglomeration (sammenklumpning) og efterfølgende hurtig sedimentation (bundfældning) af krystallerne i reagensglasset, så at de ikke kommer med i den udtagne prøve, der derfor opfører sig, som om vandet var ubehandlet.

4. 2. Vandbehandlingens virkning

Lydbehandlingens indflydelse på dannelse af krystalkim af calciumcarbonat i postevand er betinget af, at vandet er overmættet, men at overmætningen ligger under den kritiske værdi. For at kunne fremme kimdannelsen må lydimpulserne påvirke enten opløsningens (dvs. vandets) eller krystalkimenes egenskaber. Da lyd består i mere eller mindre periodiske variationer af trykket i det medium, hvori lyden udbreder sig, i det aktuelle tilfælde vand, er det nærliggende at betragte trykkets indflydelse på de enkelte dele. På grundlag af eksisterende teori [8] kan følgende muligheder opstilles:

Af 1.1 fremgår, at overmætningen stiger, hvis vandet afgiver kuldioxid i luftform. I omegnen af en nydannet kuldioxidboble er overmætningen derfor forøget, og der er forhøjet sandsynlighed for dannelse af krystalkim. Som allerede nævnt i indledningen dannes sådanne bobler ikke uden videre, hvilket hænger sammen med, at trykket P inde i en boble er højere end trykket P_0 udenfor i henhold til Young-Laplace-ligningen

$$P - P_0 = \frac{2\gamma}{r}$$

Her er γ vandets overfladespænding og r boblens radius. Ved 25°C er $\gamma = 72$ mN/m. Hvis boblens radius er 1 mm, er overtrykket i boblen lig med 1,44 mbar, medens det for $r = 1$ µm er så højt som 1,44 bar. Det samlede tryk fås ved at addere det ydre atmosfæretryk $P_0 = 1,01$ bar, så at trykket P i boblen altså er 2,45 bar. Dette er ca. 100 gange det typiske ligevægtstryk af kuldioxid over postevand, som igen er 60-70 gange atmosfærens partialtryk af kuldioxid. Hvis imidlertid lydimpulserne midlertidigt bringer trykket i vandet ned under kuldioxidens ligevægtstryk, dannes der bobler. Når trykket derefter igen stiger, kollapser boblerne, og derved udsendes chokbølger, som kan bevirke en endnu kraftigere lydpåvirkning af vandet end den primære lydimpuls. Under disse betingelser virker vandet altså som en lydforstærker. Fænomenet kendes fra den summende lyd fra vand, når det nærmer sig kogepunktet; her sker der også uafledeligt dannelse og kollaps af bobler på grund af temperaturgradienten nær beholderens bund.

Det varierende tryk i lydimpulsen og i chokbølgerne påvirker også vandets effektive overmætning med hensyn til calciumcarbonat. Dette hænger sammen med, at calcium- og carbonationerne ikke optager samme plads i krystallen og i opløst form. Betegner vi forskellen i rumfang af et mol calciumcarbonat i krystallinsk og i opløst form med ΔV , så giver en ændring af trykket fra P_0 til P et bidrag på $(P - P_0)\Delta V$ til energiændringen pr. mol ved krystallisationen. Ved moderate tryk er dette bidrag normalt beskedent, men dels kan det være netop dette, der bringer systemet ud over den metastabile zone (**Fig. 1**), dels kan trykket være endog meget højt

i chokbølgen fra en kollapsede boble. Om det er bobledannelsen eller trykkets indvirkning på kimdannelsen, der er afgørende, eller de bidrager ligeligt, kan næppe afgøres på det foreliggende grundlag.

Når der først er dannet krystalkim ved lydbehandlingen, vokser disse småkrystaller hurtigt og optager dermed de opløste calcium- og carbonationer, så at vandet i løbet af kort tid er mættet eller kun svagt overmættet med hensyn til calcit. Virkningen holder sig ubegrænset, så længe der intet fordamper, da det én gang udfældede ikke kan genopløses i en mættet opløsning. Ved kontakt med en varm flade vil vandet blive overmættet, men dels vil overmætningen næppe blive så høj som i ubehandlet postevand, og dels vil calciumcarbonatet fortrinsvis afsættes på de eksisterende krystaller i væsken i stedet for at danne nye kim på den varme flade.

Krystaller, der vokser hurtigt, får en højere koncentration af krystaldefekter end krystaller, der vokser langsomt (krystallinsk „byggesjusk”). Som allerede antydnet giver defekter elastiske spændinger i krystallerne, der derved får højere energi pr. mol og følgelig højere opløselighed end perfekte krystaller. Gammel kedelsten, der foruden defekte calcitkrystaller indeholder de mere opløselige former aragonit og vaterit, vil derfor delvis opløses i det lydbehandlede vand, og resten går efterhånden løs af underlaget og skylles bort.¹

5. Konklusion

Mikroskopiske undersøgelser af inddampningsrester fra normalt og lydbehandlet postevand viser, at lydbehandlingen bevirker kimdannelse i den metastabile zone, hvori overmætningen med hensyn til calciumcarbonat i hårdt vand i almindelighed befinder sig. Ubehandlet vand afsætter fortrinsvis sit overskud af opløst kalk på overflader ved heterogen kimdannelse som beskrevet ovenfor, og disse krystaller vokser videre i kontakt med det overmættede vand og udvikler sig derved til kalkbelægninger. I modsætning hertil fører lydbehandlingen til homogen kimdannelse og dermed videre til sænkning af overmætningen med hensyn til calciumcarbonat. Dette modvirker dannelse af kedelsten og bevirker, at eksisterende kedelsten efterhånden forsvinder.

Virkningen af lydbehandling har således mange lighedspunkter med virkningen af magnetbehandling, men i modsætning til denne sidste er den ikke begrænset til stoffer med særlige magnetiske egenskaber, som er salte af svage syrer [3]. Den skulle derfor have et potentiale i forbindelse med kontrol af mange forskellige krystallisationsprocesser, hvilket også litteraturen indikerer [6,7]. Et foreløbigt forsøg med krystallisation af det letopløselige stof kaliumdihydrogenphosphat under lydpåvirkning fra vandbehandleren gav en uregelmæssig krystal, der så ud til at være sammensat af flere enkeltkrystaller, hvorimod referencen gav en enkelt regelmæssig krystal.

Institut for Grundvidenskab, Det biovidenskabelige Fakultet, Københavns Universitet
30. juli 2007



Hans Erik Lundager Madsen, docent, dr. ès-sc.

¹Som den hollandske fysiker og internationalt kendte krystalvæksteksperter Piet Bennema har udtrykt det: „The rotten parts of crystals are dissolved first.”

Litteratur

- [1] H. J. Meyer: The influence of impurities on the growth rate of calcite. *J. Crystal Growth* **66** (1984) 639-46.
- [2] J. R. Clarkson, T. J. Price og C. J. Adams: The role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate. *J. Chem. Soc. Faraday* **88** (1992) 243-9.
- [3] H. E. Lundager Madsen: Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts. *J. Crystal Growth* **152** (1995) 94-100.
- [4] H. E. Lundager Madsen: Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water. *J. Crystal Growth* **267** (2004) 251-5.
- [5] H. E. Lundager Madsen: Theory of electrolyte crystallization in magnetic field. *J. Crystal Growth* **305** (2007) 271-7.
- [6] R. K. Bund og A. B. Pandit: Sonocrystallization: Effect on lactose recovery and crystal habit. *Ultrason. Sonochem.* **14** (2007) 143-52.
- [7] M. D. Luque de Castro og F. Priego-Capote: Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrason. Sonochem.* **14** (2007) 717-24.
- [8] C. Virone, H. J. M. Kramer, G. M. van Rosmalen, A. H. Stoop og T. W. Bakker: Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation. *J. Crystal Growth* **294** (2006) 9-15.
- [9] E. Bartholinus: *Experimenta Crystalli Islandici Disdiaclastici* (Paulli, København, 1669).