

Studie

„Trinkwasseraufbereiter“

Stand der Technik auf dem Markt verfügbarer alternativer Anlagen zur Vermeidung bzw. Verminderung der Steinbildung im Warmwasserbereich

Bearbeiter: Dr.-Ing. Burkhard Wricke
Dipl.-Ing. Wolfgang Baumgardt

Dresden, Januar 2003

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. ZIELSTELLUNG	3
2. GRUNDLAGEN DER STEINBILDUNG UND DEREN VERMEIDUNG IM WARMWASSERBEREICH	4
3. ALTERNATIVE ANLAGEN ZUR VERMEIDUNG BZW. VERMINDERUNG DER STEINBILDUNG	6
3.1 Übersicht.....	6
3.2 Magnet- und Elektrofeldsysteme	8
3.3 Elektrochemische Systeme	11
3.4 Elektrogalvanische Systeme	13
3.5 Heterogene Katalyse	13
4. ZUSAMMENFASSENDE WERTUNG.....	15
5. SCHLUSSFOLGERUNGEN	16
LITERATUR	16

1. Zielstellung

Die Steinbildung im Warmwasserbereich der Hausinstallationen, in Trinkwassererwärmern sowie in Haushaltsgeräten kann sowohl zu einer erheblichen Beeinträchtigung durch erhöhten Energieverbrauch als auch zu Schäden an den Systemen führen. Grundsätzliche Hinweise zur Verminderung bzw. Vermeidung von Schäden durch Steinbildung gibt die DIN 1988 Teil 7 [1]. Als wesentliche Maßnahmen werden hier die Temperaturabsenkung bzw. die Verwendung von Trinkwassererwärmern mit geringer Heizflächenbelastung empfohlen. Für den Fall, dass dies nicht ausreichend ist, werden als Maßnahmen zur Behandlung von Trinkwasser die Dosierung von Polyphosphaten sowie die Enthärtung durch Ionenaustausch genannt. Mit der DIN 19635 [2] liegt eine technische Regel vor, in der Anforderungen an die Anlagen für die Polyphosphatdosierung und deren Einbau in der Trinkwasserinstallation festgelegt sind. Gleichzeitig wird die Prüfung der Ausführung und Dosiergenauigkeit der Dosieranlagen beschrieben. Die Anforderungen an Kationenaustauscher in der Trinkwasserinstallation sowie die Prüfgrundlagen sind in der DIN 19636 [3] geregelt. Für die Enthärtung werden neben Ionenaustauschern seit einigen Jahren auch Membranfilteranlagen auf der Basis Nanofiltration angeboten, die in der Trinkwasserinstallation eingebaut werden können. Technische Regeln zum Einsatz entsprechender Anlagen wurden bisher nicht erstellt. Ihre Wirkungsweise ist jedoch bekannt, so dass eine Auslegung unter Beachtung der Wasserbeschaffenheit sowie des erforderlichen bzw. gewünschten Wirkungsgrades grundsätzlich möglich ist.

Unabhängig von den in der DIN 1988 Teil 7 aufgeführten Behandlungsmöglichkeiten werden seit Jahrzehnten sogenannte „physikalische“ bzw. „chemiefreie“ Anlagen angeboten, welche die Steinbildung im Warmwasserbereich von Hausinstallationen und in Haushaltsgeräten verhindern, begrenzen oder beseitigen und in einigen Fällen zudem den Korrosionsschutz verbessern sollen. Einsatzmöglichkeiten und Grenzen entsprechender Anlagen waren und sind dabei umstritten. Obwohl immer wieder über den erfolgreichen praktischen Einsatz berichtet wird, verliefen wissenschaftliche Untersuchungen und Tests in der Regel negativ. Ein Großteil der Versuche konzentrierte sich zudem lediglich darauf, bestimmte Modellvorstellungen nachzuweisen.

Um entsprechende Anlagen zur Behandlung von Trinkwasser unter praxisrelevanten Bedingungen untersuchen zu können, wurde mit dem DVGW-Arbeitsblatt W 512 [4] ein Verfahren erarbeitet, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von Anlagen zur Verminderung der Steinbildung unter definierten, praxisrelevanten Bedingungen beurteilt werden kann. Eine nach W 512 nachgewiesene Wirksamkeit ist neben anderen Kriterien Voraussetzung für die

Zertifizierung durch den DVGW für die Anlagen, die nicht nach den klassischen Prüfnormen geprüft werden können und deren Wirkungsweise nicht durch bekannte Wirkmechanismen, wie Härtestabilisierung oder Härteverringerung belegt ist. Die Untersuchung nach DVGW-Arbeitsblatt W 512 erfolgt dabei ohne detailliertere Betrachtung der möglichen Wirkprinzipien bzw. der Funktionsweise der Anlagen.

Ziel der vorliegenden, im Auftrag des DVGW erarbeiteten Studie ist es, einen Überblick über den Stand der Technik auf dem Markt verfügbarer sogenannter „alternativer“ Anlagen, die für den Einsatz zur Verhinderung bzw. Begrenzung oder auch zur Beseitigung der Steinbildung angeboten werden, zu geben und dabei die Wirkprinzipien und Funktionsweisen aufzuzeigen. Die Problematik des Korrosionsschutzes wird hier nur insofern behandelt, als darauf hingewiesen wird, dass einige Anlagen sowohl für die Verhinderung bzw. Begrenzung der Steinbildung als auch zum Korrosionsschutz angeboten werden. Nicht behandelt werden sogenannte als mechanisch wirksam beschriebene Geräte (durch Wasserführung) bzw. solche, bei denen mystische (Übertragung von „Informationen“) Effekte wirksam werden sollen, da bei ersteren die jeweiligen Randbedingungen des Einzelfalls hinsichtlich des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts entscheidend sind und bei letzteren jegliche naturwissenschaftlich-technische Grundlagen fehlen.

2. Grundlagen der Steinbildung und deren Vermeidung im Warmwasserbereich

Natürliche Wässer weisen, bedingt durch die hohe Löslichkeit von Calcium- und Magnesiumsalzen, in Abhängigkeit von den hydrogeologischen Verhältnissen mehr oder weniger hohe Calcium- und Magnesiumgehalte auf. Die Summe der Erdalkalitionen Calcium und Magnesium sowie ggf. der Begleitelemente Strontium (und Barium) wird dabei als Härte des Wassers bezeichnet. Der Anteil der Calcium- und Magnesiumionen, der den im Wasser gelösten Karbonat- und Hydrogenkarbonationen äquivalent ist, entspricht der Karbonathärte. Vereinfacht dargestellt ist die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts für Calciumkarbonat für die Steinbildung im Warmwasserbereich die entscheidende Größe.

Karbonat-, Hydrogenkarbonationen und Kohlensäure bilden im Wasser ein Gleichgewichtssystem. Befindet sich ein Wasser im sogenannten Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, liegen alle Ionen in gelöster Form vor. Sowohl Änderungen des pH-Wertes als auch Änderungen der Temperatur führen zu einer Veränderung dieses Gleichgewichtes, wobei Erhöhungen des pH-Wertes und/oder der Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Karbonationen bewirken. Als Folge kann es zu einer

Übersättigung des Wassers mit Calcium- und Karbonationen kommen. Das Wasser wird calcitabscheidend. Voraussetzung dafür, dass es letztendlich zur Ausscheidung von Calciumkarbonat in kristalliner Form als Calcit kommt, ist das Vorhandensein von Kristallisationskeimen. Diese bilden sich im Wasserkörper durch Reaktion von Calcium- und Karbonationen erst bei deutlicher Übersättigung aus. Dies bedeutet, dass das Risiko der Kalkausfällung und damit der Steinbildung in calcitabscheidenden Wässern mit zunehmender Kalkabscheidetendenz (engl. CCPP = calciumcarbonate precipitation potential) des Wassers ansteigt. Zu beachten ist, dass sowohl die Ausfällung von Calciumkarbonat als auch die Kristallbildung durch Wasserinhaltsstoffe beeinflusst werden können. Hierzu gehören neben Polyphosphaten u.a. auch natürliche Huminstoffe [5].

Trinkwässer befinden sich im allgemeinen im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Die novellierte TrinkwV lässt aus korrosionschemischen Gründen eine maximale Calcitlösekapazität von 5 mg/l zu. Eine maximale Calcitabscheidekapazität ist nicht festgelegt. Zur Verhinderung der Steinbildung im Kaltwasserbereich bzw. zur Verhinderung einer negativen Beeinflussung der Deckschichtbildung wird diese i.d.R. jedoch so gering wie möglich gehalten. Steinbildung im Kaltwasserbereich tritt deshalb selten auf. Im Warmwasserbereich steigt dagegen in Abhängigkeit von der Temperatur die Neigung des Wassers zur Kalkabscheidung.

Ausgehend von den dargestellten Zusammenhängen kann die Ausfällung von Kalk und damit die Steinbildung im Warmwasserbereich durch eine Enthärtung des Wassers, d.h. durch die Entfernung von Calciumionen aber auch durch eine Verhinderung oder Verzögerung der Ausfällung bzw. der Kristallbildung durch die Dosierung von Inhibitoren vermindert bzw. vermieden werden. Hier setzen die in der DIN 1988 Teil 7 aufgeführten Verfahren sowie die Nanofiltration an. Durch Calcium-/Natrium-Ionenaustausch werden Calciumionen aus dem Wasser entfernt. Bei der Nanofiltration werden bevorzugt die zwei- und höherwertigen Kationen- und Anionenkonzentrationen im Permeatwasser verringert. Die Dosierung von Polyphosphaten führt zu einer Verhinderung der Ausfällung bzw. der Kristallbildung durch Komplexbildung bzw. Sequestrierung.

Eine weitere Möglichkeit, die Kalkausfällung zwar nicht zu verhindern, aber deren Kinetik und Verlauf zu beeinflussen, besteht darin, durch das Einbringen bzw. die Erzeugung von Kristallkeimen (in anderen Fällen auch Impfkristalle oder Impfkeime genannt) eine gezielte Ausfällung des Calciumkarbonats im Wasserkörper zu initiieren, um dadurch eine Konkurrenzreaktion zur Bildung von Kristallisationskeimen an den Heizflächen hervorzurufen. Entsprechende, auf theoretischen Grundlagen der Keimbildung und des

Kristallwachstums basierende Überlegungen, wurden von Wagner [6] Ende der 80er Jahre veröffentlicht. Die Überlegungen gehen davon aus, dass eine Kalkausfällung im freien Wasserkörper bei deutlich niedrigerer Übersättigung als die Kristallkeimbildung an freien Metalloberflächen (z.B. von Wärmeaustauschern) stattfindet, sofern in einem Wasserkörper eine ausreichend große Anzahl homogen verteilter Kristallkeime als Oberfläche vorhanden ist. Im allgemeinen wird die Wirkung alternativer Anlagen zur Behandlung von Trinkwasser heute auf die Erzeugung von solchen Kristallkeimen im freien Wasserkörper zurückgeführt, wobei hierfür in den einzelnen Systemen unterschiedliche Prozesse genutzt bzw. verantwortlich gemacht werden.

3. Alternative Anlagen zur Vermeidung bzw. Verminderung der Steinbildung

3.1 Übersicht

Um eine Übersicht über die auf den Markt verfügbaren alternativen Anlagen zu erhalten, wurden alle Anbieter angeschrieben, die bis Ende 2001 bei der Prüfstelle des DVGW nach den Möglichkeiten der Prüfung ihrer Anlagen nach DVGW-Arbeitsblatt W 512 angefragt haben. Insgesamt handelt es sich um 98 in Deutschland ansässige Anbieter. Unterlagen über die Anlagen wurden von 42 Anbietern zur Verfügung gestellt. Nach Informationen der Prüfstelle wurden bis Dezember 2002 42 Anlagen von 28 Antragstellern untersucht. 23 Anlagen von 9 Antragstellern konnten dabei die im Arbeitsblatt W 512 gestellten Anforderungen erfüllen.

Neben den vorhandenen Prospektunterlagen und den übergebenen Firmenschriften wurden als Grundlage für die Erarbeitung der Studie wissenschaftliche Veröffentlichungen sowie der Report der Magnetics Task Force der amerikanischen Water Quality Association (WQA) vom März 2001 [7] ausgewertet.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die auf dem deutschen Markt angebotenen Systeme. Hierbei wurde eine Unterteilung nach der angegebenen Arbeitsweise der Anlagen vorgenommen. Teilweise sind auch Anlagen auf dem Markt, für die gleichzeitig unterschiedliche Systeme verwendet werden.

Tabelle 1: Übersicht über die auf dem Markt angebotenen Systeme alternativer Anlagen zur Vermeidung bzw. Verminderung der Steinbildung

Arbeitsweise	Funktionsweise	Wirkprinzipien
Magnet- und Elektrofeldsysteme	- Einsatz von permanenten oder elektromagnetischen Feldern bzw. - Einsatz von elektrischen Feldern oder Nutzung elektrischer Impulse	- Erzeugung von Kristallkeimen/ Behinderung der Kristallbildung - verschiedene Hypothesen zu den die Kristallbildung bzw. die Behinderung der Kristallbildung bewirkenden Prozesse
Elektrochemische Systeme	- Nutzung der Elektrolyse - Unterspannungsabscheidung	Erzeugung von Kristallkeimen
Elektrogalvanische Systeme	- Abgabe von Zink	Erzeugung von Kristallkeimen/ Kristallkeimen bzw. Behinderung der Kristallbildung durch Zink
Heterogene Katalyse	- Nutzung der Biomineralisation	Erzeugung von Kristallkeimen

Als Wirkprinzipien für die Verhinderung der Steinbildung im Warmwasserbereich werden in allen Fällen die Erzeugung von Kristallkeimen im Wasserkörper und/oder die Beeinflussung des Kristallwachstums angegeben. Die einzelnen Systeme unterscheiden sich in der Nutzung unterschiedlicher, die Bildung von Kristallkeimen bewirkender bzw. das Kristallwachstum beeinflussender Prozesse. Wissenschaftliche Untersuchungsergebnisse, bei denen die Bildung von Kristallkeimen nachgewiesen werden konnte, wurden bei der im Rahmen der Bearbeitung der Studie durchgeführten Recherche nicht vorgefunden. Auch für die Beeinflussung der Kristallbildung durch die Funktionsweise der betreffenden Behandlungsanlagen liegen für praxisrelevante Bedingungen keine eindeutigen und reproduzierbaren Ergebnisse vor.

Von einigen Herstellern entsprechender Anlagen wird angegeben, dass es bei Einsatz der Anlagen nicht nur zu einer Verhinderung der Steinbildung, sondern auch zur Auflösung vorhandener Ablagerungen kommt. Im Allgemeinen wird dabei darauf hingewiesen, dass entsprechende Effekte bisher nicht erklärt werden können. In Einzelfällen werden Hypothesen über möglich Wirkmechanismen angeführt. So wird in [9] davon ausgegangen, dass durch die Ausfällung von Calciumkarbonat im Wasserkörper an den Oberflächen

calcitlösende Bedingungen entstehen, die ebenso wie ein Abrieb durch die im Wasserkörper gebildeten Kristalle zu einem Abtrag der Ablagerungen führen können. Wissenschaftliche Nachweise liegen jedoch nicht vor.

3.2 Magnet- und Elektrofeldsysteme

Für die magnetische Wasserbehandlung werden sowohl Anlagen mit Permanentmagneten als auch Anlagen, die mit elektromagnetischen Feldern arbeiten, angeboten.

Elektrofeldsysteme arbeiten sowohl mit elektrodynamischen als auch mit elektrostatischen Feldern. Während elektrodynamische Felder über Elektroden, die direkt in das Wasser eintauchen, erzeugt werden, durchfließt das Wasser bei der Nutzung eines elektrostatischen Feldes ein Hochspannungsfeld.

Das erste Patent für die Einwirkung magnetischer Felder auf das Wasser wurde bereits 1873 in den USA erteilt. Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen zu diesem Thema sind dann nach 1945 durchgeführt worden. Vor allem in den 60er und 70er Jahren befasste man sich in der ehemaligen Sowjetunion intensiv mit den Grundlagen der magnetischen Wasserbehandlung. In diesem Zusammenhang wurden aufbauend auf Hypothesen Modellvorstellungen zur möglichen Wirkung von Magnet- und Elektrofeldern entwickelt, ohne dass bei Untersuchungen ein direkter Ursache-Wirkungs-Zusammenhang nachgewiesen werden konnte. Heute beschäftigen sich vor allem Hochschuleinrichtungen in den USA, aber auch in England, Frankreich und Japan intensiv mit der Problematik. Im Zusammenhang mit der Erarbeitung des Magnetic Task Force Reportes der WQA im Jahr 2001 wurden 106 aktuelle Veröffentlichungen gesichtet, von denen jedoch nur 34 Veröffentlichungen das Kriterium einer wissenschaftlichen Arbeit erfüllten. Die im Rahmen der Bearbeitung der Studie durchgeführte Literaturrecherche ergab vom Grundsatz her die gleiche Aussage. Hauptmangel vieler Arbeiten ist, dass die Versuchsbeschreibungen, soweit überhaupt vorhanden, vage oder unvollständig sind, so dass ein wissenschaftliches Nacharbeiten wahrscheinlich unmöglich ist. In Auswertung der Veröffentlichungen wurde festgestellt, dass auch zum jetzigen Zeitpunkt keine eindeutige Aussage zu den Wirkprinzipien möglich ist, da sich die Veröffentlichungen selbst in grundlegenden Fragen widersprechen. Zudem wurde darauf hingewiesen, dass schon der Begriff „Wirkung“ von Anlagen zur Wasserbehandlung unter Nutzung von Magnet- und Elektrofeldern unklar ist. Empfohlen wurde deshalb die Entwicklung einer standardisierten Testmethode in Deutschland, wie sie mit dem DVGW-Arbeitsblatt W 512 vorliegt. Zudem wurde empfohlen, die wissenschaftlichen Arbeiten zur Aufklärung der Prozessabläufe weiterzuführen.

Bezüglich der in den Veröffentlichungen angegebenen Wirkprinzipien und der Funktionsweise der Anlagen lässt sich der derzeitige Sachstand wie folgt darstellen:

- Es wird heute davon ausgegangen, dass es auch beim Einsatz von Magnet- bzw. Elektrofeldern in der Flüssigkeit zur Bildung von Calciumkarbonatkristallkeimen bzw. zur Beeinflussung des Kristallwachstum kommt, so dass auch hier nach dem vorab beschriebenen Modell eine Ausfällung des Calciumkarbonats im Wasserkörper und nicht an den Leitungsoberflächen stattfindet (siehe Literatur [7, 9 – 12 u.a.]).
- Zur Erklärung der Kristallbildung bzw. der Beeinflussung des Kristallwachstums liegen verschiedene Hypothesen vor. Unter anderem wird in einem Modellansatz beschrieben, dass es durch die Strömung im Magnet- bzw. Elektrofeld zu einer Beeinflussung der Oberflächenladungen im Wasser vorhandener Kolloide kommt. Dies soll wiederum dazu führen, dass aufgrund der Ladung an den Oberflächen durch Elektrolysevorgänge OH-Ionen im Überschuss erzeugt werden, wodurch eine lokale Übersättigung und letztendlich eine Ausfällung von Calciumkarbonat erreicht wird. Bei anderen Modellvorstellungen wird auf die Mitwirkung von Metallionen, die entweder aus der Leitung herausgelöst werden oder die sich bereits im Wasser befinden, verwiesen. Nach wie vor wird unter Bezug auf ältere russische Arbeiten auch eine Beeinflussung von „Wasserstrukturen“ diskutiert, deren Veränderung sich letztendlich positiv bzw. negativ auf das Kristallwachstum auswirken soll. Keiner der aufgezeigten Modellansätze konnte jedoch bisher wissenschaftlich untersetzt werden. In einzelnen wissenschaftlichen Arbeiten wurden lediglich Einzeleffekte aufgezeigt.
- In der überwiegenden Anzahl der Deutungsversuche wird davon ausgegangen, dass dynamische Prozesse eine Rolle spielen und damit die Wasserbehandlung unter Nutzung von Magnet- bzw. Elektrofeldern nur in fließenden Systemen wirksam wird. Während in einigen Veröffentlichungen darauf hingewiesen wird, dass metallische Rohrleitungen störend wirken können, wird in anderen Veröffentlichungen aufgeführt, dass entsprechende Anlagen nur beim Einsatz im Zusammenhang mit metallischen Rohrleitungen wirksam sind. Die Wirkungslosigkeit von Anlagen bzw. unzureichende Effekte werden häufig damit erklärt, dass es zu einer ungünstigen Beeinflussung der magnetischen Felder durch elektrische Felder, die von Pumpen und anderen Aggregaten ausgehen, kommt.
- Ohne dass der initiiierende Wirkmechanismus beschrieben oder Einsatzgrenzen klar festgelegt sind, wurden von verschiedenen Autoren Empfehlungen erarbeitet, die beim

Einsatz von Anlagen zur magnetischen Wasserbehandlung berücksichtigt werden sollten. Ein Beispiel gibt Bild 1 [13]. Als optimaler Bereich für die Strömungsgeschwindigkeit wird hier der Bereich von 0,5 bis 6 m/s angegeben. Zudem soll der Effekt von der magnetischen Induktion, der Anzahl der Magnetfelder sowie der Temperatur und Zeit beeinflusst werden. Unklar bleibt auch hier, was eigentlich als Effekt bzw. Wirksamkeit verstanden wird.

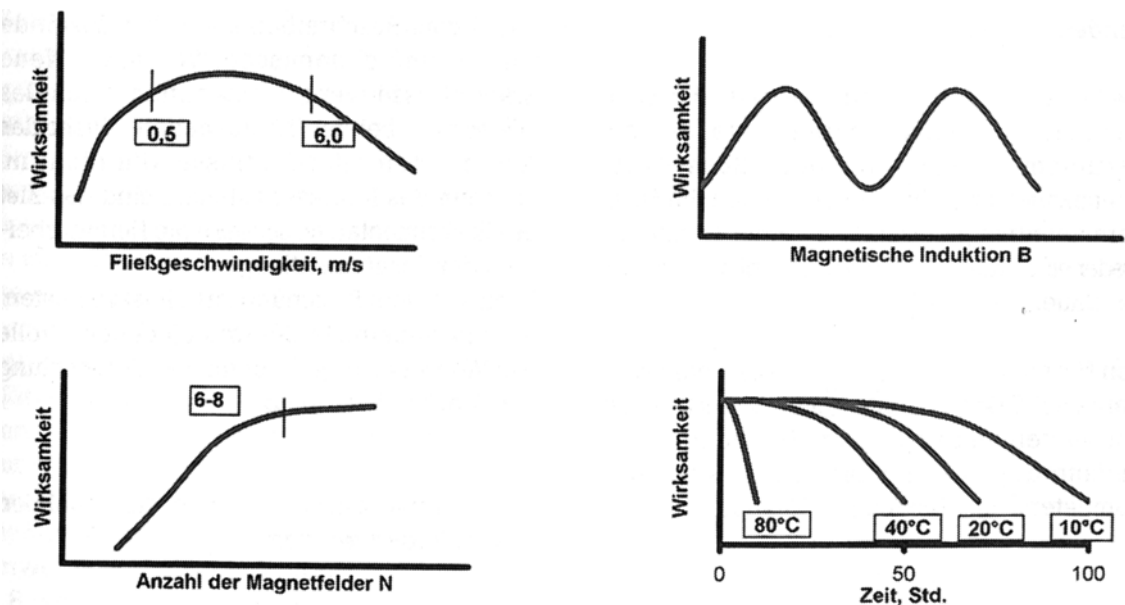


Bild 1: Abhängigkeit des Behandlungseffektes von den Prozessparametern Magnetische Induktion B, Anzahl der Felder N, Strömungsgeschwindigkeit des Wassers, Temperatur und Zeit (übernommen aus [13])

Hervorzuheben ist, dass neben einer Vielzahl der Arbeiten, in denen Hypothesen diskutiert und Einzeleffekte nachgewiesen worden sind, auch eine Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten zu den Grundlagen der Wirkungsweise von Magnetfeldern auf das Keimbildungsverhalten existiert, die zu dem Schluss kamen, dass die erwarteten Effekte bzw. die von den Vertretern der Magnetismushypothesen vorausgesagten Reaktionen, nicht nachweisbar sind (siehe [7] und auch [14]).

Bezüglich der praktischen Prüfung der Anlagen ist festzustellen, dass bisher keine mit Magnet- bzw. Elektrofeldern arbeitende Anlage einen Wirkungsnachweis nach DVGW-W 512 erbracht hat, wobei als Ursache dafür von den Herstellern unterschiedliche Gründe genannt worden sind. Dies betrifft u.a. Störungen der Felder durch Pumpen, nicht optimale Strömungsbedingungen sowie zu hohe Temperaturen in den Boilern. Aus den dargestellten

Zusammenhängen wird jedoch deutlich, dass bei dem derzeitig vorhandenen Kenntnisstand keine Aussagen zu den Einsatzbereichen entsprechender Anlagen getroffen werden können. Dies bedeutet, dass von den Herstellern der Anlagen auch keine Voraussagen möglich waren, unter welchen Bedingungen ihre Anlagen eine technisch nachprüfbar, reproduzierbare Wirkung erzielen. Unter Bewertung der verfügbaren technisch-wissenschaftlichen Literatur erscheint es eher unwahrscheinlich, dass mit den vorhandenen Systemen die angestrebten Effekte gezielt erreicht werden können.

3.3 Elektrochemische Systeme

Als elektrochemische Systeme werden Anlagen angeboten, in denen die Elektrolyse bzw. die sogenannte Unterspannungsabscheidung an im Wasser befindlichen Elektroden realisiert werden. Im Gegensatz zu elektrodynamischen Systemen ist hier nach Herstellerangaben die Wirkung elektrischer Felder ohne Bedeutung.

Wird an das Elektrodensystem eine Spannung angelegt, kommt es unter Idealbedingungen bei einer Spannung von $>1,23$ Volt zu einer Elektrolyse des Wassers. An der Kathode werden dabei OH^- Ionen gebildet, während sich an der Anode Wasserstoffionen anreichern. Die OH^- Ionenbildung führt an der Kathode zu einer pH-Wert-Erhöhung, die nach den Modellvorstellungen aufgrund der damit verbundenen lokalen Übersättigung die Ausfällung von CaCO_3 bewirkt. Bei der Unterspannungsabscheidung soll nach Angaben des Entwicklers unterhalb der sogenannten Zersetzungsspannung, bei der unter Realbedingungen die Elektrolyse stattfindet, gearbeitet werden. An der Anode findet danach, wie bei der Elektrolyse die Bildung von Sauerstoff und Wasserstoffionen statt. Die Wasserstoffionen reagieren mit den im Wasser vorhandenen Hydrogenkarbonationen unter Bildung freier Kohlensäure. An der Kathode wird der im Wasser gelöste Sauerstoff in OH^- -Ionen umgewandelt, was nach den Modellvorstellungen letztendlich auch zu der angestrebten lokalen Übersättigung und damit zur Ausfällung von CaCO_3 führt. (siehe [15])

Mittels unterschiedlicher technischer Lösungswege werden dann die so gebildeten CaCO_3 -Kristallkeime, von den Kathoden weg in den Wasserkörper gebracht. Genutzt werden hierbei derzeit zwei unterschiedliche Systeme. Zum einen werden auf der Kathode erzeugte Mikrokristalle mechanisch abgebürstet, zum anderen wird der Eintrag der Mikrokristalle durch Polumkehr erreicht (siehe Bild 2 und Bild 3).

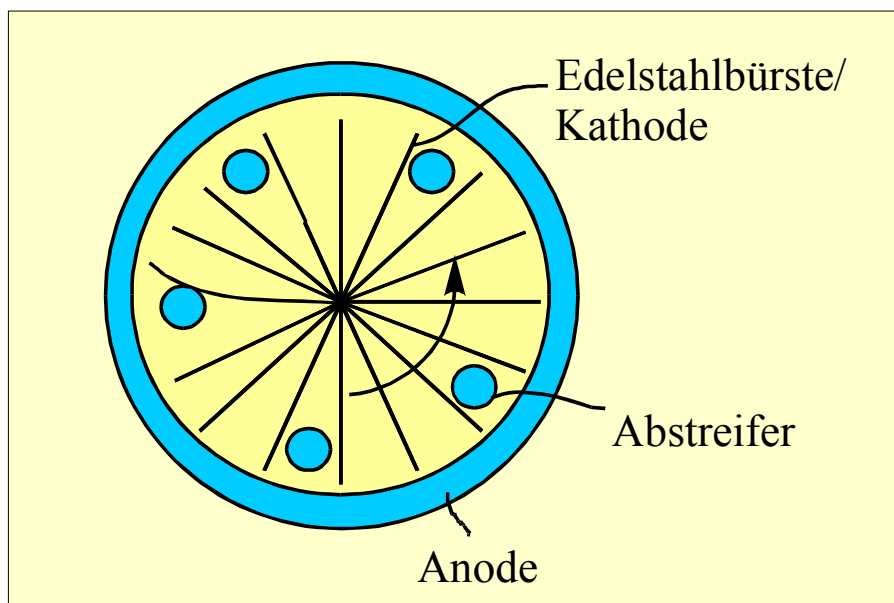
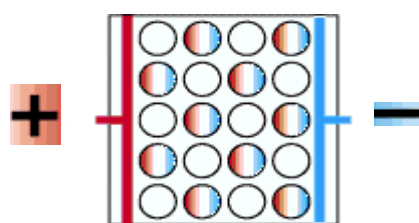
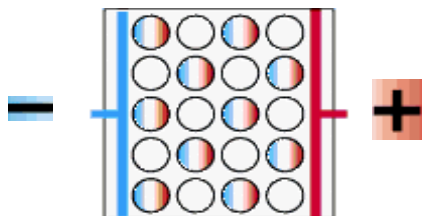


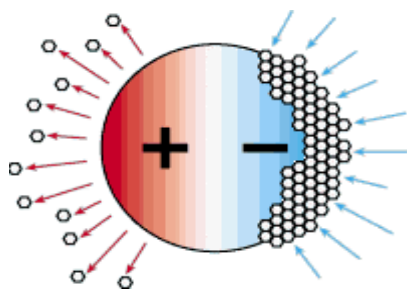
Bild 2: Grundprinzip des Eintrages elektrochemisch erzeugter Mikrokristalle durch mechanisches Abbürsten der Kathode (nach [16])



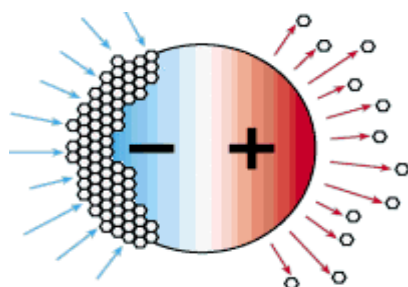
dreidimensionale Elektrode mit leitenden (farbig) und nicht-leitenden Teilchen (weiß)



Durch elektrische Spannung werden alle leitenden Teilchen polarisiert: in eine positiv und eine negativ geladene Seite.



Am Minuspol, der negativ geladenen Seite, lagert sich Kalk an – es kommt zur Kristallkeimbildung.



Durch Umkehrung der angelegten Spannung werden nun Plus – und Minuspol vertauscht. Der zuvor angelagerte Kalk befindet sich jetzt am Pluspol und wird in Form von Kristallen wieder abgelöst.

Bild 3: Grundprinzip der elektrochemischen Erzeugung von Mikrokristallen und deren Eintrag durch Polumkehr (nach [17] und [21])

Von den elektrochemischen Systemen haben bis 12/2002 15 Anlagen von 6 Antragstellern ihre Wirksamkeit nach W 512 nachgewiesen. Dies bedeutet, dass die Erzeugung von Kristallkeimen mit dem Ziel, die Ausfällung von Kalk im Wasserkörper zu initiieren und damit die Kalkausfällung an Oberflächen zu verringern, prinzipiell durch Anwendung der Elektrolyse möglich ist. Wissenschaftliche Untersuchungsergebnisse, in denen die Kristallbildung dokumentiert und die Randbedingungen für die Nutzung entsprechender Wirkmechanismen ermittelt worden sind, wurden jedoch bisher nicht veröffentlicht. Die Auslegung der Anlagen erfolgt im wesentlichen auf der Grundlage des bei den Firmen vorhandenen Know-how. Detaillierte Aussagen zu Einsatzmöglichkeiten und -grenzen der Verfahren sind danach bisher nicht möglich.

3.4 Elektrogalvanische Systeme

In elektrogalvanischen Systemen wird mittels einer Opferanode aus Zink, Magnesium oder Legierungen ähnlicher Eigenschaften gegen eine edlere Gehäusewand eine Potenzialdifferenz aufgebaut. Es fließt ein Korrosionsstrom, der das Zink auflöst.

Bezüglich der Verhinderung der Kalkausfällung an Oberflächen werden zwei Wirkprinzipien diskutiert (siehe [18]). Zum einen soll es, bedingt durch eine Sauerstoffreduktion an der edleren Gehäusewand, zur Ausbildung einer Wandalkalität und damit zur Bildung von Kristallkeimen kommen. Andererseits wird davon ausgegangen, dass Zink, welches in das Trinkwasser abgegeben wird, die Kristallkeimbildung bzw. das Kristallwachstum hemmt.

Festzustellen ist, dass entsprechende Anlagen bisher nicht den Leistungsnachweis nach W 512 erbracht haben. Zudem ist zu beachten, dass bei Anwendung der Anlagen aus den Anoden Metalleionen (wenn auch nur in niedrigen Konzentrationen) in das Wasser eingetragen wird.

3.5 Heterogene Katalyse

Die Wirkung der sogenannten Katalysatortechnologie soll nach Angaben des Entwicklers [19] ebenfalls auf der Erzeugung von Kristallkeimen, und die damit initiierte Kalkausfällung im Wasserkörper beruhen. Die Erzeugung der Kristallkeime erfolgt jedoch in diesem Fall durch die Bildung von kleinsten Kalkkristallen auf der Oberfläche eines speziellen, polymeren Granulates aus den im Wasser enthaltenen Calcium- und Karbonationen. Das Material wird in einem Schwebefilter eingesetzt, was dazu führt, dass die gebildeten Kalkkristalle durch die Strömung bzw. den Kontakt zwischen den Granulatteilchen von der Oberfläche abgelöst

werden und so in den Wasserkörper gelangen. Bild 4 zeigt schematisch das Grundprinzip der Anlage.

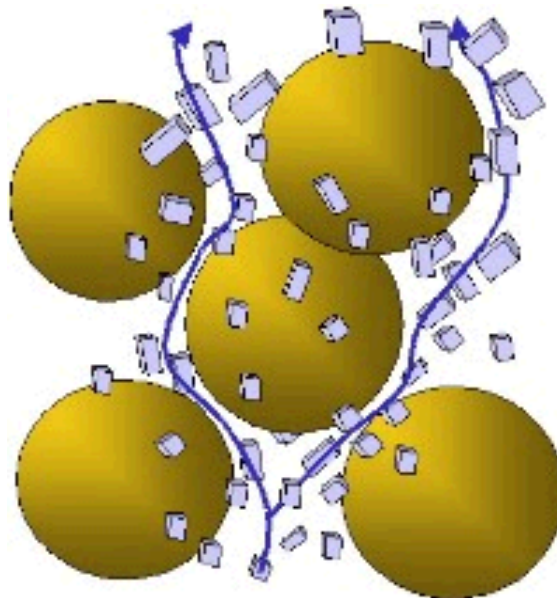


Bild 4: Schematisches Bild der Funktionsweise des Katalysatorgranulates: Auf der Oberfläche des Granulates werden kleinste Kalkkristalle gebildet, die bei Erreichen einer definierten Größe von der Strömung mitgenommen werden (aus [20])

Die kristallkeimbildende Eigenschaft des Granulates soll nach Angaben der Entwickler durch eine besondere Gestaltung seiner Oberfläche erreicht worden sein. Dabei soll es gelungen sein, aus einem polymeren Grundmaterial mit geeigneter Funktionalisierung durch einen definierten Umformungsprozess ein Granulat herzustellen, das die Eigenschaft hat, an seiner Oberfläche sehr effektiv heterogene Kristallkeimbildung auszulösen. Die Oberfläche ist zudem so gestaltet, dass diese nur ein beschränktes Wachstum der Kristalle erlaubt. Nach Erreichen einer Größe von wenigen Zehntausendstel Millimeter sollen sich die Kristalle ablösen, so dass an der frei gewordenen aktiven Wachstumsstelle weitere Kristalle gebildet werden können. Der Bildungsprozess von Kristallen erfolgt dabei in übersättigtem Wasser auf der Oberfläche des Granulates von selbst. Entsprechende Anlagen wurden deshalb bisher primär im Warmwasserbereich, d.h. unter Bedingungen, in denen bereits calcitabscheidende Verhältnisse vorliegen, eingesetzt. Ergebnisse über den Test von Anlagen im Kaltwasserbereich liegen inzwischen vor, wobei die Wirkung auch hier (entsprechend den angegebenen Modellvorstellungen) nur in bereits calcitabscheidenden Wässern gegeben sein sollte. Wissenschaftliche Veröffentlichungen über die Prozessabläufe

sowie die Randbedingungen des Einsatzes der Technologie liegen ebenfalls nicht vor. Der Leistungsnachweis nach W 512 wurde bisher für 8 Anlagen von 3 Anbietern erbracht.

4. Zusammenfassende Wertung

In Auswertung der durchgeführten Recherche ist festzustellen, dass als wesentliches Wirkprinzip der auf dem Markt verfügbaren alternativen Anlagen zur Vermeidung bzw. Verminderung der Steinbildung heute die Erzeugung von Kristallkeimen im Wasserkörper angesehen wird. Die Bildung der Kristallkeime soll danach dazu führen, dass die Calciumkarbonatausfällung hauptsächlich im Wasserkörper und nicht auf den Oberflächen der Leitung bzw. Wärmeaustauscherflächen stattfindet. Ein direkter Nachweis der Bildung von Kristallkeimen wurde jedoch bisher nicht erbracht.

Für die Kristallkeimbildung werden bei den einzelnen Anlagentypen unterschiedliche Prozesse verantwortlich gemacht. Aufgrund der gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 512 nachgewiesenen Wirkung kann davon ausgegangen werden, dass eine gezielte Erzeugung der Kristallkeime durch Nutzung elektrochemischer Verfahren und der heterogenen Katalyse möglich ist. Wissenschaftliche Untersuchungsergebnisse, aus denen Aussagen zu Einsatzbedingungen und Einsatzgrenzen abgeleitet werden können, sind nicht bekannt. Die Auslegung entsprechender Anlagen erfolgt auf der Basis von Firmen Know-how.

Für Magnet- bzw. Elektrofeldsysteme sowie elektrogalvanische Systeme konnte der Wirkungsnachweis gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 512 bisher nicht erbracht werden. Ob und in welchem Umfang bei Anwendung dieser Systeme eine Kristallkeimbildung stattfindet, bzw. diese bei den elektrogalvanischen Systemen durch die Abgabe von Zink beeinflusst wird, kann deshalb nicht bewertet werden. Die Unklarheit in der Beschreibung der Prozessabläufe der Kristallkeimbildung in Magnet- und Elektrofeldsystemen lässt zudem erkennen, dass die Bildung von Kristallkeimen bisher primär als Erklärung vermuteter Effekte genutzt wird. Eine entsprechende Gestaltung oder Auslegung der Anlagen mit dem Ziel der Beeinflussung der Keimbildung ist nicht zu erkennen.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass derzeit der Prozess der Kristallkeimbildung nicht direkt, sondern nur indirekt über die Wirkung erfasst werden kann. Aus diesem Grunde ist der Leistungsnachweis unter definierten Bedingungen die einzige Möglichkeit, reproduzierbare Aussagen über die Einsetzbarkeit entsprechender Anlagen zu erhalten. Die Forderung nach einem Mindestwirkungsgrad sollte dabei aufgrund der Schwankungsbreite von Versuchsergebnissen unbedingt in einer entsprechenden Höhe gehalten werden. Denkbar ist jedoch ggf. eine Variation der Betriebsbedingungen der Testanlage, wenn

einzelne Anlagen bestimmte Anforderungen stellen. Hierzu sind jedoch detailliertere Abstimmungen erforderlich, da sich daraus Einschränkungen für die Einsetzbarkeit entsprechender Anlagen ergeben.

5. Schlussfolgerungen

Bezüglich des Einsatzes der nach W 512 erfolgreich getesteten Anlagen ist festzustellen, dass derzeit keine weitergehenden Empfehlungen zu den Einsatzmöglichkeiten und -grenzen gegeben werden können. Voraussetzung dafür sind detaillierte Kenntnisse über den Prozessablauf der Kristallkeimbildung. Hierzu sollten entsprechende Forschungsarbeiten durchgeführt werden. Schwerpunkt ist hierbei die Entwicklung analytischer Methoden zur Erfassung der Keimbildung bzw. die Überprüfung der Eignung vorhandener Methoden für den Nachweis von Mikrokristallen. Daneben ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen Art, Größe, Struktur sowie Ladung der Impfkeime und der erreichbaren Kalkausfällung im Wasserkörper bzw. der Verringerung der Kalkabscheidung an den Oberflächen in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit zu ermitteln. Detaillierte Kenntnisse über die Zusammenhänge sind auch die Voraussetzung für eine der Wasserbeschaffenheit angepasste Auslegung entsprechender Anlagen. Der direkte Nachweis von Mikrokristallen würde zudem die Überprüfung der Hypothese der Kristallkeimbildung auch bei anderen angebotenen Systemen alternativer Anlagen zur Vermeidung bzw. Verminderung der Steinbildung ermöglichen.

Literatur

- [1] - DIN 1988 Teil 7: Technische Regeln für Trinkwasser-Installationen (TWI), Dezember 1988
- [2] - DIN 19635: Dosiergeräte zur Behandlung von Trinkwasser, November 1992
- [3] - DIN 19636: Enthärtungsanlagen (Kationenaustauscher) in der Trinkwasser-Installation, Juli 1989
- [4] - DVGW-Regelwerk, Technische Regeln, Arbeitsblatt W 512: Verfahren zur Beurteilung der Wirksamkeit von Wasserbehandlungsanlagen zur Verminderung von Steinbildung, September 1996
- [5] Rudek, R.: Diplom-Arbeit, Fakultät für Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe, 1975

- [6] Wagner, I.: Trinkwasserbehandlung – Anspruch und Wirklichkeit der chemischen und physikalischen Verfahren. gwf 130, S. 251 – 254, 1989
- [7] - WQA Magnetics Task Force Report. The Water Quality Association (WQA), März 2001
- [8] Wirth, R.: Das elektrogalvanische Wasserbehandlung- und Rohrsanierungskonzept. In: Alternative Trinkwasserbehandlung. Wiss.-techn. Mitteilung der FH Erfurt, Fachbereich Versorgungstechnik, Heft 3, 2000
- [9] Donaldson, J.D.:
Magnetic treatment of fluids.
fysische waterbehandeling „fak of fake“, Amersfoort, 1991
- [10] Barret, R.A.; Parsons, S.A.:
The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. Wat. Res., 32, 609 – 612, 1998
- [11] Gabrielli, C. et al.:
Magnetic water treatment for scale prevention. Wat. Res. 35,
3249 – 3259, 2001
- [12] Wang, Y. et al.:
Rapid onset of calcium carbonate crystallisation under the influence of a magnetic field. Water Res. 31, 346 – 350, 1997
- [13] Ende, D.: Magnetische Wasserbehandlung. In: Alternative Trinkwasserbehandlung. Wiss.-techn. Mitteilung der FH Erfurt, Fachbereich Versorgungstechnik, Heft 3, 2000
- [14] Sebold, B. M. E.; Franzreb, M. Eberle, S.H.:
Untersuchungen zum Einfluß starker Magnetfelder auf die Kalkabscheidung aus wässrigen Lösungen. gwf Wasser Special 137, Nr. 14, 178 – 184, 1996
- [15] Stoll, G.: GENO-K4 “Alternativer Kalkschutz von Grünbeck”
Veröffentlichung Haus der Technik Essen, 2002
- [16] Söcknick, R.: Chemiefreie Behandlung mit dem Biostat 2000. In: Alternative Trinkwasserbehandlung. Wiss.-techn. Mitteilung der FH Erfurt, Fachbereich Versorgungstechnik, Heft 3, 2000

- [17] - www.perma-trade.de
- [18] Coetzee, P.: The role of zinc in physical water conditioning.
MAG 3, Cranfield University, 1999
- [19] Walder, G.: Watercryst Katalysatortechnologie – Ein Überblick, Firmenschrift der
Watercryst chemiefreie Wasserbehandlung GmbH, 2001
- [20] - www.watercryst.com
- [21] - www.aquatotal.de