

Alternativer Kalkschutz im Überblick

Systeme mit Zertifikat

Kalk ist ein lästiger und hartnäckiger Zeitgenosse. Um ihm zu Leibe zu rücken, bietet die Industrie verschiedene Methoden an. In diesem Beitrag werden die gängigsten Verfahrensweisen zur Minimierung der Steinbildung vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf DVGW-zertifizierte Geräte mit physikalischer Arbeitsweise liegt.

Der Begriff Nano ist in der Industrie mittlerweile zum Synonym für den Zugang zu neuem, sich in der Größenordnung von Molekülen und Atomen abspielenden Dimension geworden. Moderne Kalkschutzsysteme arbeiten mit der Bildung von Nanokristallen, auf deutsch: Zwergkristalle. Diese Kriställchen – rund zehntausendfach kleiner als der Durchmesser eines menschlichen Haares – werden in großer Anzahl benötigt, um den bei der Erwärmung ausfallenden Kalk zu binden. Dies ist im wesentlichen das Grundprinzip der physikalischen Härtestabilisierung.

Prüfverfahren nach W 512 und W 510

Ende der 90er-Jahre hatte man sich auf ein einheitliches Prüfverfahren geeinigt, um sogenannte physikalische Wasserbehandlungsgeräte (Dauermagnete, Elektrosolen, Opferanoden und Hochspannungssysteme) auf ihre Wirksamkeit hin zu bewerten. Bis zu diesem Zeitpunkt legten deren Hersteller vielfach Kristallisationsbilder von Kalkrückständen (vorher/nachher) oder Ergebnisse aus Versuchen mit einem Kapillarprüfstand (miniaturisierter Röhrenversuch nach Prof. Frahn) zum Wirkungsnachweis vor. Mit dem Kapillarprüfstand konnte die verzögerte Kalksteinbildung an Rohrrinnenwänden durch bestimmte Geräte nachgewiesen werden. Allerdings wurden an diesem Versuchsaufbau die nicht praxisrelevanten Strömungsbedingungen kritisiert. Das neue Prüfverfahren, beschrieben im DVGW Arbeitsblatt W 512, sowie die zur Erlangung des DVGW-Zeichens notwendige Gebrauchstauglichkeitsprüfung W 510 arbeitet mit Elektroboilern. Die Anforderung sieht vor, dass hier das vorgeschaltete Wasserbehandlungsgerät den Kalkausfall im Boiler um 80 % vermindern muss. Das heißt, ein alternatives Wasserbehandlungsgerät ist – im Sinne des Arbeitsblattes – erst dann ausreichend wirksam, wenn sich durch das Behandlungsgerät die Kalkmenge im Boiler auf ein Fünftel nachweislich und reproduzierbar vermindern lässt. Diese Hürde machte Neuentwicklungen notwendig, eine neue Generation von alternativen Kalkschutzgeräten kam auf den Markt.

Bild 1
Das Zauberwort der alternativen Härtestabilisierung heißt Nanokristalle abgeleitet von nanus, lateinisch der Zwerg



derung sieht vor, dass hier das vorgeschaltete Wasserbehandlungsgerät den Kalkausfall im Boiler um 80 % vermindern muss. Das heißt, ein alternatives Wasserbehandlungsgerät ist – im Sinne des Arbeitsblattes – erst dann ausreichend wirksam, wenn sich durch das Behandlungsgerät die Kalkmenge im Boiler auf ein Fünftel nachweislich und reproduzierbar vermindern lässt. Diese Hürde machte Neuentwicklungen notwendig, eine neue Generation von alternativen Kalkschutzgeräten kam auf den Markt.

Verfahren zur Minimierung der Steinbildung

Harte Wässer verursachen bei Temperaturerhöhung oder auch bei Verwirbelungen Probleme durch Belagsbildung auf den Werkstoffoberflächen. Dies führt zu einem Mehrverbrauch an Energie durch die notwendige Überwindung von thermischen und hydraulischen Widerständen. Zur Minimierung der Steinbildung bieten sich an:

- Stabilisierung durch Polyphosphatdosierung
- Enthärtung durch Ionenaustausch
- Entsalzung durch Membranverfahren
- Alternative Kalkschutzverfahren mit DVGW-Zertifikat

Grundsätzlich gilt für alle Verfahren, dass die Trinkwasserverordnung eingehalten werden muss. Die älteste Methode Kalkablagerungen zu vermindern ist die Zugabe von Polyphosphaten. Mittels mengenproportional arbei-

tender Dosierstationen wird hier dem Trinkwasser maximal 5 mg/l Phosphat (als P_2O_5) zugegeben. Durch Komplexbildung werden die Härtebildner stabilisiert und mit dem Wasser ausgeschwemmt. Nachteilig ist – neben der gezielten Zugabe von Chemikalien ins Trinkwasser – die Bildung von Schlämmen oberhalb von 60 °C sowie ungünstige Einflüsse auf die Flächenkorrosion metallischer Werkstoffe. Stehen technische Anforderungen oder Komfortansprüche im Vordergrund bietet sich der klassische Ionenaustausch an. Hier werden die Härtebildner Kalzium und Magnesium mit Hilfe von Kunstharzen gegen Natrium ausgetauscht, welches nur leichtlösliche Verbindungen bildet. Das Wasser wird tatsächlich enthärtet, dadurch als weich empfunden und auf Sanitärkeramiken bleiben weniger Rückstände. Auch kann an Spül- und Waschmaschinen eine andere Härteeinstellung bzw. Dosierung vorgenommen werden. Erkauft wird dies mit Unterhaltskosten für das Regeneriersalz und, in Falle von verzinkten Installationen, einer oft notwendigen Zudosierung von Deckschichtbildnern (Orthophosphat) zum Schutz vor wasserseitiger Korrosion. Die technisch aufwendigste Anlagentechnik erfordern die Membranverfahren (Nanofiltration, Umkehrosmose) welche rein physikalisch das Wasser enthärten. Ähnlich einem Sieb, werden größere Ionen (inkl. Wasserhülle) wie Kalzium und Magnesium zurückgehalten und als Konzentrat verworfen. Hierbei entstehen jedoch Abwasserverluste

von 30 % bis 50 %. Alle drei Methoden verändern die Wasserzusammensetzung mehr oder weniger deutlich, sei es durch Zugabe von Phosphaten, der Erhöhung des Natriumgehaltes oder der Entfernung von zum Teil physiologisch wertvollen Mineralien.

Zellen zur homogenen Kristallkeimbildung

Sollen die Mineralien Kalzium und Magnesium im Wasser enthalten bleiben und darf dem Wasser nichts aktiv zudosiert werden, muss eine andere Technologie angewendet werden. Diese Technologien wurden Mitte der 90er Jahre mit dem Ziel einer natürlichen Härtestabilisierung entwickelt. Vorausgegangen waren diverse physikalische Kalkschutztechnologien auf der Basis der beschleunigten Kristallkeimbildung, jedoch erzeugten diese Geräte bis dato nicht die notwendige Dichte an Kristallisationszentren, um bei stark unterschiedlichen Wasserqualitäten und hohen Heizflächenbelastungen reproduzierbar große Effekte hervorzuführen. Zielführend für die Generierung einer hohen Dichte von Kristallisationszentren im Trinkwasser war vor allem die Entwicklung von dreidimensionalen elektrolytischen Zellen zur homogenen Kristallkeimbildung. Daneben hat sich auch die verfahrenstechnische Umsetzung des Prinzips der Biomineralisation (heterogene Kristallkeimbildung an Fremdoberflächen) als geeignet erwiesen.

Dreidimensionale Elektrodentechniken

Einfache Elektrodentechniken zur Kristallkeimbildung wie in Bild 2a gezeigt, waren den chemischen Dosierverfahren meist un-

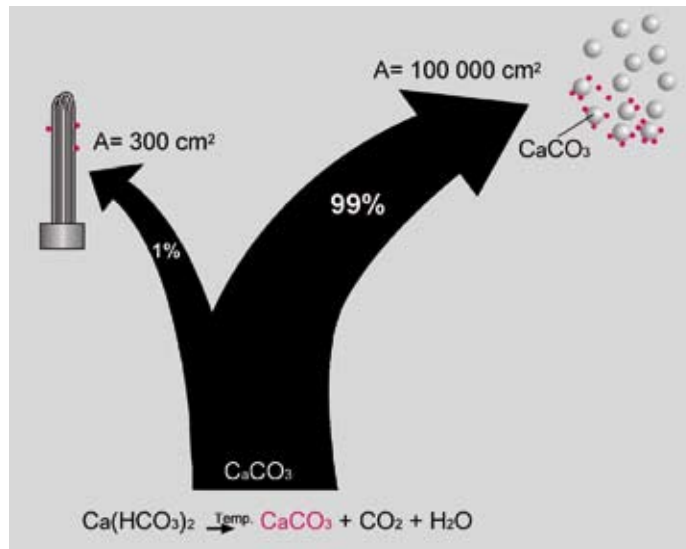


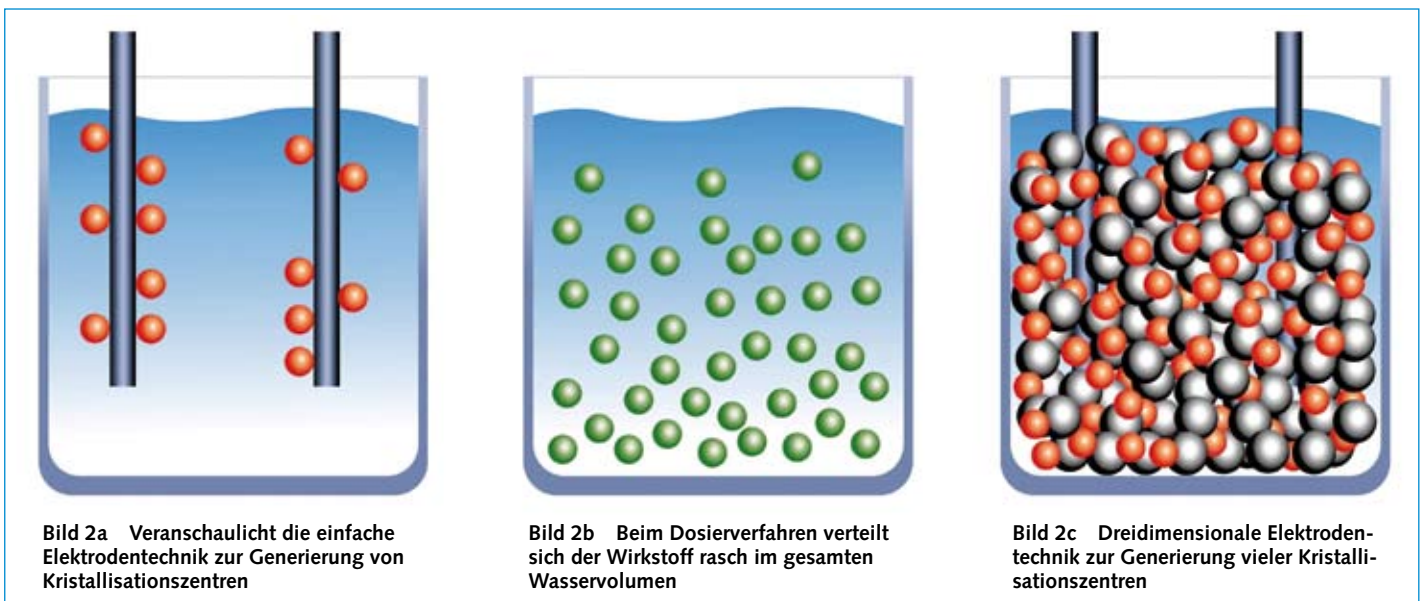
Bild 3 Das Grundprinzip der alternativen Wasserbehandlung besteht im Abfangen der Kalkabscheidungskapazität durch die Bildung von Kristallisationszentren aus Kalziumkarbonat. An deren Oberflächen scheidet sich dann der bei Erwärmung ausfallende Kalk in Konkurrenz zu den Heizelementen ab

terlegen, da das relevante Produkt (die Kristallisationszentren) ja immer nur an der relativ kleinen Oberfläche der Elektroden gebildet wurde.

Beim Dosierverfahren dagegen verteilte sich der Komplexbildner (Polyphosphat) rasch im gesamten Volumen, wie Bild 2b schematisch zeigt. Erst der Übergang auf dreidimensionale Elektrodensysteme – hergestellt, z. B. durch Auffüllen des Elektrodenzwischenraums mit einem elektrisch leitfähigen Granulat – mit ihrer hohen inneren Oberfläche (Bild 2c) brachten den gewünschten Erfolg. Diese Systeme kamen auch mit den im Wasser vorherrschenden niedrigen Konzentrationsbedingungen zurecht. Ursprünglich stammten derartige Systeme aus der Abwassereinigung, um Schwermetallionen zu entfernen.

Alternative Härtestabilisierung

Alternative Kalkschutzanlagen schützen Boiler und Installation dadurch, dass gezielt eine interne Konkurrenzreaktion zur Kalkabscheidung auf den Heizelementen aufgebaut wird (Bild 3). Die Oberfläche, die bei der Kalkabscheidung mit der des Heizelementes konkurriert, wird von den erzeugten Kristallisationskeimen gebildet. Die Kristallisationskeime bestehen aus dem im Wasser gelösten Kalziumkarbonat. Übersteigt nämlich die Gesamtoberfläche dieser vielen Kristallisationszentren die Oberfläche der Heizelemente um ein Vielfaches, so ist es nur eine Frage der Statistik, wo sich der beim Erwärmen ausfallende Kalk hauptsächlich abscheidet. So belastete Kristallisationszentren – die im Wasser unsichtbar schweben – transportieren den



ausgefallenen Kalk bei jeder Wasserentnahme aus dem Installationssystem ab. Bei entsprechendem Boilerumschlag kann durch diesen Kunstgriff die Kalkabscheidung von den Heizelementen ferngehalten werden. Die chemische Zusammensetzung des Wassers bleibt dabei unverändert, es wird lediglich zuvor echt gelöster Kalk in partikulären (Nanokristalle) überführt. Eine Bestimmung der Härte nach dem Gerät zeigt somit das gleiche Ergebnis wie vor dem Gerät.

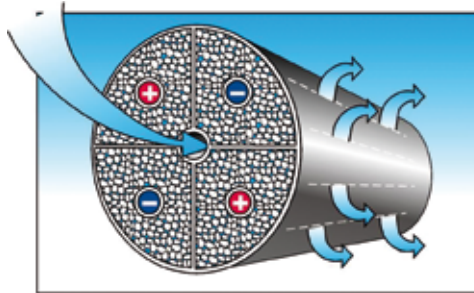


Bild 4 Quadrupolzelle des alternativen Kalkschutzgerätes Permasolvent Primus mit alternierend gepolten Zellsegmenten aus Filterkohle

Die Gerätetechniken

Die Aufgabe besteht für ein derartiges Wasserbehandlungsgerät also darin, so viele Kristallisationszentren wie möglich aus Wasserinhaltsstoffen zu generieren. Dabei müssen diese möglichst klein und stabil sein und dürfen sich auch nicht zusammenballen. Gelöst wird die Aufgabe mit Hilfe großflächiger Elektrodensysteme die in der Regel aus Kohlenstoff (Grafit) bestehen, wie Bild 4 beispielhaft zeigt. Je nach Hersteller werden Kohleschüttungen, -Stäbe oder -Gewebe

eingesetzt, die mit pulsierenden elektrischen Spannungen von 2,5 V bis 25 V polarisiert werden. Dort wo gerade der Minuspol anliegt, kommt es zu einer Alkalisierung an der Elektrodenoberfläche, Kohlensäure wird gebunden und Kalziumkarbonat scheidet sich auf der Kohleoberfläche ab, wie in Bild 5 gezeigt wird. Sind dann kleine Kristalle aufgewachsen, werden diese von der Oberfläche durch einen rhythmischen Polwechsel immer wieder abgelöst. Durch entsprechen-

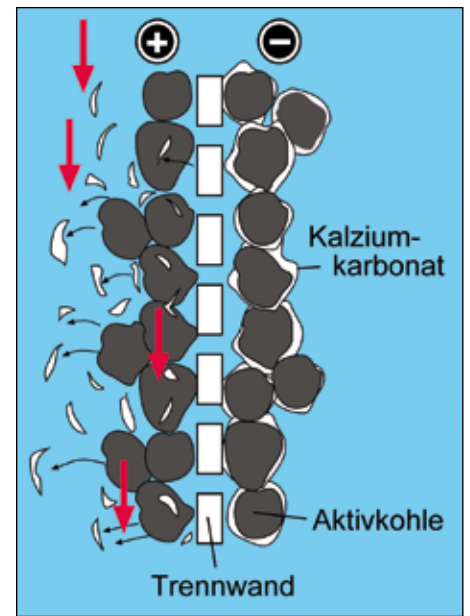


Bild 5 Das elektrisch kontaktierte Kohlegranulat bildet eine riesige Anzahl von Mikroelektroden, auf welchen die Nanokristallbildung stattfindet

Hersteller	Biocat*	BWT	Grünbeck	Judo
Gerätetyp	Biocat KS 1500 – KS 14000	AQA total Energy Typ 1500 – Typ 14000	GENO-K4 GENO-K4 duo	Biostat 2000 Typ 15 – Typ 50
Technik	Biomineralisation	Elektrodentechnik	Elektrodentechnik	Elektrodentechnik
Q (max)	1,5 – 14 m ³ /h	1,5 – 14 m ³ /h	2,5 + 5,0 m ³ /h	1,5 – 5,0 m ³ /h
Standzeit	5 Jahre**	ca. 400 – 2000 m ³	3 bis 8 Jahre***	Kein Wechsel erforderlich****
Preis/€	1649 bis 13 890	1937 bis 12 834	1980 bis 3998	1775 bis 4665

* Elga Berkefeld und JRG Gunzenhauser vertreiben die Biocat-Technologie als OEM-Produkt
 ** Austausch des Granulats nach fünf Jahren, unabhängig vom Wasserdurchsatz
 *** Nach Anzeige am Gerät
 **** Abschlämmlung mechanisch abgelöster Kalkpartikel möglich

Bild 7 Marktübersicht der zur Zeit mit dem DVGW-Zeichen zertifizierten Kalkschutzsysteme (Stand 02/07)

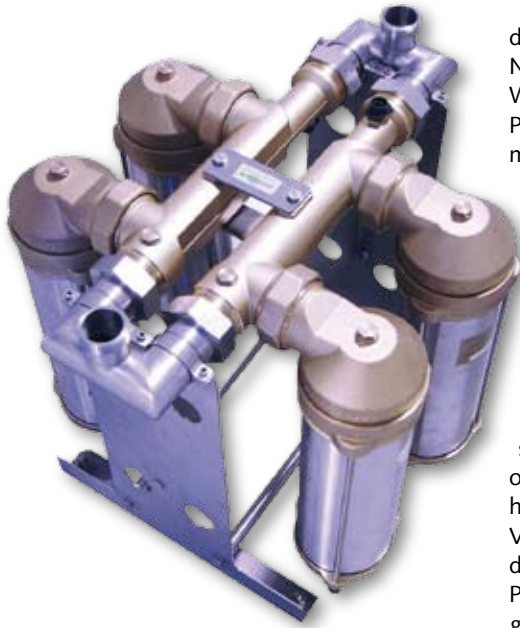


Bild 6 Moderne Kalkschutzanlage mit Elektrodentechnik in Kompaktbauweise (hier das System Permasolvent Primus in der Ausführung bis 8 m³/h)

de Strom-/Spannungssignale wird auch die Neubildung von Kristallen gegenüber dem Wachstum bereits gebildeter bevorzugt. Am Pluspol wird gleichzeitig – zumindest bei den meisten Geräten – etwas Sauerstoff gebildet, der dafür sorgt, dass die Geräte keimfrei bleiben und eine thermische Desinfektion oder Spülprozesse überflüssig werden. Diese Technologien, wie zum Beispiel Permasolvent Primus (Bild 6), bieten – unter Beachtung ihrer Einsatzgrenzen – Kalkschutz ohne signifikante Veränderung der Wasserqualität. Im technischen Bereich (z.B. Industriespülmaschinen), wo Härtegrenzen definiert sind, oder auch hohe Komfortansprüche bestehen, sollte den Enthärtungsverfahren der Vorzug gegeben werden. Derzeit bieten nur die Hersteller Biocat, BWT, Grünbeck, Judo, Permatrade und Syrentsprechende Technologien mit DVGW-Prüfzeichen zur Kalksteinminderung am Markt an. Elga Berkefeld und

JRG Gunzenhauser beziehen Geräte von Biocat und verkaufen sie unter ihren eigenen Namen. Diese, im DVGW Gebrauchtauglichkeitstest W 510 geprüften Kalkschutztechnologien stellen derzeit den neuesten Stand der Technik dar. Bisher ist es noch keinem weiteren Anbieter aus dem In- bzw. Ausland gelungen, ein vergleichbares Verfahren zur Verminderung der Steinbildung zu präsentieren.



Unser Autor Dr. **Dietmar Ende** ist wissenschaftlicher Leiter der Permatrade Wassertechnik GmbH, 71213 Leonberg, Telefon (0 71 52) 9 39 19 44, Telefax (0 71 52) 9 39 19 35,

E-Mail: ende@perma-trade.de, Internet: www.permatrade.de



Permatrade	Syr
Permasolvent primus PT-P 25 – PT-P 40/3	Multisafe KS 3000 – KS 6000
Elektrodentechnik	Elektrodentechnik
2,0 – 12,0 m ³ /h	3,0 + 6,0 m ³ /h
ca. 600 – 3600 m ³	ca. 400 – 800 m ³
1495 bis 10462	1360 bis 2960

Kalkschutz gegen infarktartige Verschlüsse

Mit dem zunehmenden Einsatz der modernen Installationswerkstoffe Kunststoff und Edelstahl tritt in Hartwassergebieten gelegentlich ein neues Schadensbild im Warmwasserbereich auf. Es handelt sich hier um infarktartige Verschlüsse im Installationsnetz – wie in Bild 8 gezeigt – welche bereits nach wenigen Jahren zum Ausfall der Anlage führen können. Hier handelt es sich nicht um eine klassische Querschnittsverengung, vielmehr lösen hier aufgestaute Abplatzungen einen Rohrinfarkt aus. Bei verzinkten Stahlrohren und auch Kupferrohren ist dieses Phänomen nahezu unbekannt.

Grund ist nicht nur die im verzinkten Rohr wesentlich größere Oberflächenrauheit, vielmehr spielt hier der Werkstoff eine entscheidende Rolle. Zink, Eisen und Kupfer bilden mit der im Wasser gelösten Kohlensäure Korrosionsprodukte, die einen guten Haftgrund (z.B. Zinkkarbonat) für abgeschiedene Kalkbeläge bilden. Die Kalkschicht platzt somit auch bei Temperaturschwankungen nicht ab. Edelstahl und vor allem Kunststoff verhalten sich anders. Zunächst sind beide Innenoberflächen sehr glatt und es bilden sich keine Korrosionsprodukte die haftvermittelnd wirken könnten. Beim Kunststoffrohr kommt noch hinzu, dass dessen thermische Bewegung bei Temperaturschwankungen wesentlich größer ist, als beim Metallrohr und der anorganische Kalk mit der organischen Oberfläche des Kunststoffes schon allein aus chemischen Gründen seine Probleme mit der Anhaftung hat. Damit Abplatzungen nicht mehr möglich sind, muss hier die Belagsbildung von vornherein durch Kalkschutzmaßnahmen unterdrückt werden. Hierfür sind DVGW-zertifizierte, alternative Kalkschutzsysteme eine zuverlässige Lösung.



Bild 8 Infarktartiger Rohrverschluss in einem Edelstahlrohr, verursacht durch abgeplatzte Beläge, die anschließend verkleben