



Neue Generation der „Physikalischen“ im Überblick

Alles nano oder was?

*Dr. Dietmar Ende**

Eine neue Generation der physikalischen Wasserbehandlungsgeräte erobert gerade den Markt. Die verschiedenen Wirkweisen der nach DVGW Arbeitsblatt W 512 erfolgreich getesteten Verfahren sind in diesem Beitrag zusammengefaßt.

Nach dem Ende der ersten Testrunde beim DVGW in Karlsruhe stand fest, daß mit einem klassischen physikalischen Wasserbehandlungsgerät (PWG) die Hürde W 512 nicht zu schaffen ist. Erfolgreich absolvierten den Test nur Neukonstruktionen, die mit dem klassischen Verfahren der reinen Feldwechselwirkung nichts mehr gemein haben. Das Zauberwort heißt „Nanokristalle“, abgeleitet von nanus, lateinisch der Zwerg.

Rufen wir uns kurz das Prüfverfahren nach W 512 in Erinnerung: Man arbeitet mit vier elektrisch beheizten 10-l-Boilern und relativ hoher Heizflächenbelastung bei 80 °C. Pro Tag wird 22mal Wasser mit einem Volumenstrom von 5 l/min. nachgespeist. Betrieben werden die vier Boiler (bei zwei ist ein PWG in der Zulaufleitung eingebaut) zeitgleich parallel. Nach der Prüfzeit von 21 Tagen wird die gesamte Steinbildung in Säure aufgelöst und die Härtebildner Calcium und Magnesium bestimmt. Bezogen auf

die beiden Vergleichsstrecken wird dann ein Wirksamkeitsfaktor berechnet. Die Hürde liegt bei 0,8, d. h. durch das Behandlungsgerät muß sich die Kalkmenge auf ein Fünftel vermindern.

Mechanismus der Kalkabscheidung

Wird kalkhaltiges Wasser erwärmt, so nimmt mit steigender Temperatur die Konzentration an Kohlensäure ab und das sog. Kalk-Kohlensäuregleichgewicht verschiebt sich von der Seite des „löslichen Kalks“ (Calciumhydrogencarbonat, KL = 850 mg/l) auf die Seite des „schwer-löslichen Kalks“ (Calciumcarbonats, KL = 14 mg/l).



* Dr. Dietmar Ende ist wissenschaftlicher Leiter der Permatrade Wassertechnik GmbH in Leonberg, Telefon (0 71 52) 9 39 19 44; eMail: ende@perma-trade.de

Auch wenn die Löslichkeitsgrenze überschritten wird, kommt es nicht sofort zu einer Ausscheidung von Kalk, da der Prozeß der homogenen Kristallkeimbildung ohne Behandlung stark gehemmt verläuft. Befinden sich allerdings Fremdoberflächen in der Nähe, so wirken diese als Keimbildungszentren und die Kalkabscheidung findet bevorzugt dort statt. Dies sind in der Regel die Oberflächen der Heizelemente sowie Rohr- und Behälterwände. Die Keimbildungsgeschwindigkeit und damit auch die Verkalkungsneigung ist deutlich abhängig vom Werkstoff und der Oberflächenstruktur. Die glatte Oberfläche von Kunststoffrohren beispielsweise verzögert die Ablagerung von Kalk zunächst deutlicher als die raue Oberfläche von verzinkten Stahlrohren. Bei Letzteren wird durch Korrosionsprozesse an der Zinkoberfläche die Kalkabscheidung zusätzlich begünstigt. Im verzinkten Rohr bleibt die Kalkschicht dafür haften und fällt nicht halbschalenförmig ab, was gelegentlich zur Störung der bestimmungsgemäßen Funktion des Installationsnetzes führt.

Mechanismus der Kalksteinverminderung

Klassische physikalische Wasserbehandlungsgeräte wirken – je nach Typ – mehr oder weniger erfolgreich auf die Wasserstruktur ein und bewirken so ein anderes Kristallisationsverhalten des Kalks. Gleichzeitig wird die homogene Kristallkeimbildung im Wasser verzögert oder auch beschleunigt. Wirksamster

Überblick der Geräte mit erfolgreicher Prüfung nach W 512		
BWT	Aqa total (IQ)	Telefon (0 62 03) 7 31 43
Judo	Biostat 2000	Telefon (0 71 95) 69 21 64
Permatrade	Permasolvent Domo (IQ)	Telefon (0 71 52) 9 39 19 22
Sterff	Sterff-liquid (IQ)	Telefon (0 93 21) 2 10 60
Watercryst/Honeywell	Kaltec Pro (Kat)	Telefon (0 62 61) 8 14 28

Effekt ist die durch das PWG begünstigte Bildung von amorphem, wenig haftendem Kalk, der unter Rohrströmungsbedingungen nicht aufwächst. Warmwasserrohre bleiben frei und bei Wärmetauschern vergrößern sich die Wartungsintervalle deutlich, wenn das Wasser für die Behandlung geeignet ist. Weniger effizient sind diese PWG, wenn stehendes oder nur wenig bewegtes Wasser mit hoher Heizflächenbelastung erhitzt wird (Tauchsieder, Kaffeemaschine, Elektroboiler, W 512). Hier wird die Kalkabscheidung oft nicht ausreichend unterdrückt und der Effekt des Nichtanhaftens kann nicht ausgespielt werden.

Um auch solche Geräte, in denen wenig bewegtes Wasser schnell erhitzt wird, vor der Steinbildung zu schützen, ist es notwendig, dem ausfallenden Kalk eine sehr große Zahl von Kristallisationskeimen zur Verfügung zu stellen, damit dieser die Heizelemente nicht oder nicht so stark belegt. Die wirksame Oberfläche aller Kristallisationspunkte muß die Fläche der Heizelemente um das Millionenfache übersteigen, damit, statistisch gesehen, die Wahrscheinlichkeit für die

Abcheidung eines Calciumcarbonat-Moleküls auf dieser Oberfläche nahe Null ist. Anders ausgedrückt: Der ausfallende Kalk darf vor lauter Kristallisationskeimen, die im Wasser schweben, nicht mehr die Werkstoffoberflächen erreichen. Bei hohen Heizflächenbelastungen müssen das allerdings sehr viele sein, da in kurzer Zeit relativ große Mengen an Calciumcarbonat abzufangen sind.

Aus der Sicht eines Kristallografen kann dies durch effiziente „Kristallkeimbildungsmaschinen“ erreicht werden, die aus den Inhaltsstoffen des Trinkwassers die notwendige Anzahl an Keimbildungszentren (Nanokristalle) erzeugen. Die „Kriställchen“ müssen dabei in der geeigneten Größe und mit hinreichender Stabilität erzeugt werden. Am Markt bieten zur Zeit die Hersteller Permatrade, BWT, Sterff, Judo und Watercryst/Honeywell entsprechende Geräte an. Unter Ausnahme des letztgenannten Herstellers greifen die anderen Behandlungsgeräte mit Hilfe der Elektrolysetechnik an einer sehr großen Elektrodenoberfläche lokal in das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht ein.

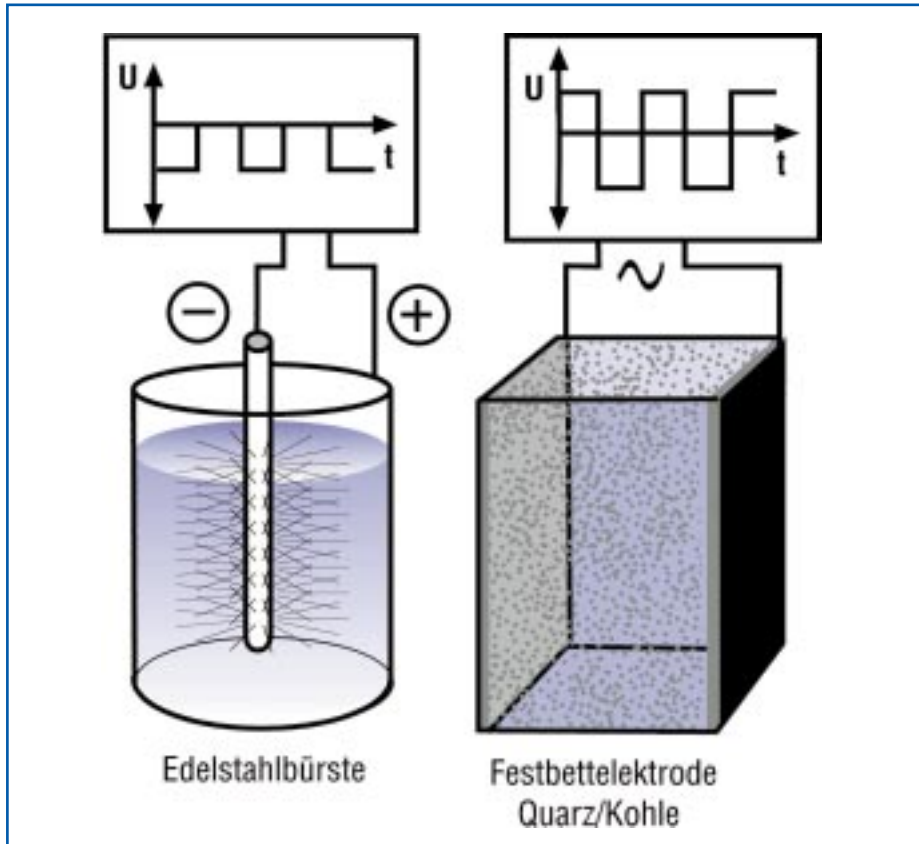
Elektrodentechnik

Mit der dazugehörigen IQ-Technik arbeiten der Permasolvent DOMO, der AQA-total (BWT), und der Sterff-liquid. Zentrale Einheit ist die sogenannte Festbettelektrode, eine dreidimensionale Elektrode, bestehend aus einer Mischung von Quarz und Kohlegranulat. Da jedes einzelne Kohlekörnchen als Mikroelektrode wirkt, erhält man eine sehr große reaktive Oberfläche.

Abcheidung eines Cal-



W 512 bestanden: Das Zauberwort heißt „Nanokristalle“ abgeleitet von nanus, lateinisch der Zwerg



Schematischer Aufbau der inneren Funktionseinheiten von Biostat 2000 (links) und IQ (rechts)

Der Quarz hat die Rolle eines Statisten und dient als Distanzhalter zwischen den Kohleteilchen. Bei Wasserfluß wird über die Kontaktelektroden eine Gleichspannung mit aufgesetzten Spannungsimpulsen angelegt. Die Vielzahl der Mikroelektroden wird dadurch polarisiert, d.h. es bildet sich ein positiver und ein negativer Pol. Am Minuspol kommt es durch den Elektrolyseprozeß zu einer Alkalisierung in Elektrodennähe und es fällt Kalk aus. Werden Elektrolysebedingung und -dauer geeignet gewählt, erhält man den Kalk in Form von Nanopartikeln, die mit ihrer spezifisch großen Oberfläche wirkungsvolle Kristallkeimbildungszentren darstellen. Durch periodischen Spannungswechsel wird die Oberfläche der Elektroden immer wieder aktiviert und so vor einer frühzeitigen Passivierung durch Verkalken geschützt.

Ebenfalls über den Eingriff in das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht mittels der Elektrotechnik arbeitet der Biostat 2000 von

Judo. Diese parallel entwickelte Technik enthält als Wirkeinheit ein Elektrolysegefäß mit einer zentral angeordneten, negativ gepolten Edelstahlbürste und einer Gegenelektrode aus Kohle/Titan. An der großen Oberfläche der Stahlbürste wird nach dem gleichen Mechanismus wie bei der IQ-Technik, durch Alkalisierung, Kalk abgeschieden. Anders als beim Festbettsystem, wo optimale Strömungsverhältnisse vorliegen und zur Neuaktivierung der Elektrodenoberfläche umgepolrt werden kann, muß hier der Kalk mechanisch abgestreift werden. Versucht wird dies mit einem elektrisch angetriebenen Rotor. Daß hier auf die Polumkehr der Elektroden verzichtet wird bzw. werden muß, rührt von der Materialauswahl her. Nur Edelmetalle wie Gold, Palladium und Platin sowie Kohlenstoff und Titan sind unter Spannungen – der Elektrochemiker spricht von Potentialen – von +30 V in wäßrigen Medien korrosionsbeständig. Die verwendete Edelstahlbürste würde sich unter diesen Bedingungen in Kürze elektrochemisch auflösen.

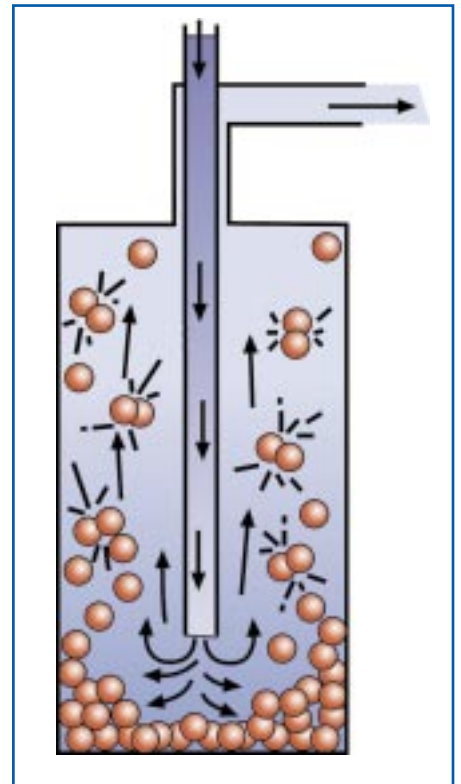
Für beide Bauarten gilt es, in der Zeit des Wasserflusses so viele Kristallisationkeime wie möglich zu erzeugen, diese möglichst klein (Nanopartikel) und stabil (Zetapotential) zu halten. Das Zetapotential ist ein indirektes Maß für die Oberflächenladung der

Teilchen im umgebenden Medium, die dafür sorgt, daß die Teilchen einander nicht zu nahe kommen (gleiche Ladungen stoßen sich ab), sich zusammenlagern und schließlich als Kalkschlamm absetzen.

Katalysator Technik

Das gleiche Ziel, die Bereitstellung von vielen Kristallisationskeimen, erreicht man bei Watercryst/Honeywell mit dem kaltepro über die Katalysatorstechnik. Dabei werden dem ausfallenden Kalk über ein Fremdmaterial energetisch günstige Plätze angeboten, um sich zunächst dort abzuscheiden. Mit sogenannten maßgeschneiderten Oberflächen kann dies relativ leicht bewerkstelligt werden. Die Oberfläche ist dabei im molekularen Maßstab so gestaltet, daß diese der zu bildenden mineralischen Phase möglichst genau entspricht und effektiv eine heterogene Kristallkeimbildung ausgelöst wird.

Damit ist es allerdings noch nicht getan, da die Fremdkörper – es handelt sich um Kunstharzkügelchen wie bei einem Ionen-



Schematischer Aufbau der Katalysatoreinheit von Watercryst/Honeywell

austauscher – nicht beliebig von Kalk umhüllt werden dürfen und sonst als „Perle“ enden. Theoretisch kann die Kunstharzoberfläche so intelligent gestaltet werden, daß diese nur ein eingeschränktes Kristallwachstum erlaubt und nach Erreichen einer Größe von wenigen Nanometern die Kristalle sich wieder ablösen können. Technisch muß dieser Prozeß mechanisch unterstützt werden. Man löst das Problem mit Hilfe eines sogenannten Wirbelbetts. Im Inneren der Reaktionskammer bewegen sich die Kunstharzkügelchen frei in der turbulent gehaltenen Wasserströmung, stoßen beliebig oft aufeinander, die dünne Kalkschicht sprengt sich ab und versorgt das Wasser mit Kristallisationskeimen. Aber auch dieses System kommt nicht ohne Energiezufuhr aus, da einmal die Kristallkeimbildungsarbeit aufzubringen ist und die Wachstumsrate der Kalkabscheidung akzeptabel sein muß. Deshalb funktioniert die Sache nur im Warmwasserbereich mit einer Zirkulation.

Ist das noch physikalisch?

Die klassische physikalische Wasserbehandlung – galvanische Geräte ausgenommen – fügen dem Wasser nichts hinzu und entnehmen auch nichts. Es erfolgt lediglich eine Feldwechselwirkung mit dem Wasser, wobei der Energieaustausch kaum meßbar ist. Die Geräte mit Elektrodentechnik und erfolgreicher W 512-Prüfung arbeiten wie die klassischen Physikalischen ebenfalls chemiefrei, allerdings mit stärkerem Eingriff auf das Trinkwasser. Die zur Verhinderung der Steinbildung notwendige Vielzahl von Kristallisationskeimen wird aus den Wasserinhaltsstoffen selbst erzeugt. Dabei sind die einleitenden Schritte elektrolytisch. Durchgeführt wird die Reaktion an inertem Elektrodenmaterial, das keine Stoffe ins Wasser abgibt. Der Kalk bleibt nach wie vor im Wasser, nur wird ein Teil des vorher echt gelösten Kalks in partikulären überführt, der kolloidal (als Nanopartikel) im Wasser schwebt. Also ein physikalischer Prozeß, der elektrochemisch gestartet wird.

Die Geräte mit Katalysatorrentechnik arbeiten ebenfalls chemiefrei in Anlehnung an biomineralische Prozesse. Der notwendige Eingriff in das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht erfolgt hier thermisch, die Energie dazu liefert der Warmwasserbereiter. Setzt man voraus, daß diese Kunstharzkügelchen chemisch inert und abriebfest (Wirbelbett) sind, so ist diese Behandlungsmethode als rein physikalisch einzuordnen.

Merkmale der neuen Techniken

IQ-Technik	Judo-Technik	Kat-Technik
Hohe Wirksamkeit zur Kalksteinverminderung nach DVGW W 512 bestätigt	Hohe Wirksamkeit zur Kalksteinverminderung nach DVGW W 512 bestätigt	Hohe Wirksamkeit zur Kalksteinverminderung im modifizierten Testlauf nach DVGW W 512 bestätigt
DVGW Prüfzeichen (nur für Aqa total)		
Großer Einsatzbereich über unterschiedlichste Wasserzusammensetzungen hinweg	Großer Einsatzbereich über unterschiedlichste Wasserzusammensetzungen hinweg	Großer Einsatzbereich über unterschiedlichste Wasserzusammensetzungen hinweg
Recht stabiler Behandlungseffekt	Recht stabiler Behandlungseffekt	Recht stabiler Behandlungseffekt
Im Betrieb selbstdesinfizierend	Im Betrieb selbstdesinfizierend	
Energieverbrauch 55 W/h	Energieverbrauch 120 W/h (bei 1"-Ausführung)	Erhöhter Energieverbrauch für Desinfektion und Dauerzirkulation
Austausch der Wirkeinheit nach ca. 500 m ³ (ca. 2 bis 3 Jahre)	Gerät muß regelmäßig abgeschlammmt werden, da sonst Funktionsstörungen durch Ablagerungen drohen	Kartuschenwechsel nach 3 Jahren
Nur zur Behandlung von kaltem Trinkwasser (T _{Max} = 30 °C)	Nur zur Behandlung von kaltem Trinkwasser (T _{Max} = 30 °C)	Nur für die Warmwasserzirkulation (T = 50–80 °C)
Korrosionsprobleme können nicht behandelt werden	Korrosionsprobleme können nicht behandelt werden	Korrosionsprobleme können nicht behandelt werden

Techniken, die Maßstäbe setzen

Die Wasserbehandlungsgeräte der neuen Generation setzen bei der Kalksteinverminderung im Trinkwasser neue Maßstäbe. Sie werden in erster Linie viele chemische, aber auch zum Teil klassische physikalische Wasserbehandlungsgeräte vom Markt verdrängen. Bei vielen Korrosionsproblemen im Trinkwasserbereich, Prozeßwasser-

einsätzen oder gar für die Anwendung bei bestimmten chemischen Reaktanden sind klassische PWG – sofern ihre Einsatzgrenzen beachtet werden – nach wie vor erste Wahl.

Natürlich können die Physikalischen – ganz gleich ob neue oder alte Generation – die traditionellen chemischen Verfahren nicht bei allen Anwendungsfällen ersetzen. Soweit der gewünschte Erfolg jedoch ohne Chemie erzielt werden kann, sollte dies schon allein aus Gründen des Umweltschutzes mittels physikalischer Methoden geschehen. Erst wenn, aufgrund der physikalischen Einsatzgrenzen, der gewünschte Erfolg mit den PWG's nicht erzielt werden kann, sollten die klassischen chemischen Verfahren angewendet werden. □