

Alternativer Kalkschutz

Systeme mit Zertifikat ■ Kalk ist ein lästiger und hartnäckiger Belagsbildner. Er stört nicht nur die Effizienz von Wärmeerzeugern empfindlich, sondern ist auch für viele weitere Probleme verantwortlich. Um ihm zu Leibe zu rücken, bietet die Industrie verschiedene Lösungsmöglichkeiten an, die in diesem Beitrag genauer unter die Lupe genommen werden. Den Schwerpunkt der Betrachtung bilden dabei DVGW-zertifizierte Geräte zur alternativen Härtestabilisierung. → **Dr. Dietmar Ende**

Die Ursache lästiger Belagsbildung ist die Umwandlung vom verhältnismäßig leicht löslichen Kalziumhydrogenkarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) in das schwer lösliche Kalziumkarbonat (CaCO_3) unter Abspaltung von Kohlensäure. Von Kalziumkarbonat lösen sich in Wasser nur noch 14 mg/l, während Hydrogenkarbonat noch mit 850 mg/l im Wasser löslich ist. In der Konsequenz scheidet sich dann die überschüssige Menge an Kalziumkarbonat aus der Lösung aus. Dieser Vorgang läuft jedoch sehr gehemmt – andernfalls hätten wir oft trübes Wasser – und bevorzugt an passenden Oberflächen ab, an denen zusätzlich noch der größte Mangel an Kohlensäure herrscht. Dies ist zum Beispiel an den heißesten Stellen der Fall.

Verfahren zur Reduzierung der Steinbildung

Das Ausmaß der Belagsbildung auf Werkstoffoberflächen, verursacht durch Wasser aus dem Härtebereich „hart“, wird primär durch die Faktoren Kalzitabscheidkapazität und Temperatur beeinflusst. (Durch die Einfüh-

rung eines technischen Maßnahmenwerts für Legionellen ist mit der Trinkwasserverordnung (TVO) 11/2011 letztere wieder angestiegen.) Weniger bestimmend ist zunächst die Werkstoffoberfläche selbst. Diese Kalzitabscheidkapazität, eine Funktion von pH-Wert, Kalziumhärte und Karbonathärte, gilt es durch Wasserbehandlungsmaßnahmen abzubauen. Folgende Möglichkeiten stehen zur Verfügung:

- Stabilisierung durch Polyphosphatdosierung

- Enthärtung durch Ionenaustausch
 - Umhärtung durch Ionenaustausch
 - Entsalzung durch Membranverfahren
 - Stabilisierung mit alternativen Verfahren
- Grundsätzlich gilt für alle Verfahren, dass die Trinkwasserverordnung eingehalten werden muss. Die älteste Methode, Kalkablagerungen zu verhindern, ist die Zugabe von Polyphosphaten. Mittels volumenproportional arbeitenden Dosierstationen werden dem Trinkwasser maximal 6,7 mg/l Phosphat zugegeben. Diese kettenförmigen Phosphor-

Härtebereich	Härte [mmol/l]	Härte [°d]	Maßnahmen bei T < 60 °C	Maßnahmen bei T > 60 °C
weich	< 1,5	< 8,4	keine	keine
mittel	1,5 bis 2,5	8,4 bis 14	keine oder Stabilisierung oder Enthärtung	Stabilisierung oder Enthärtung empfohlen
hart	> 2,5	> 14	Stabilisierung oder Enthärtung empfohlen	Stabilisierung oder Enthärtung

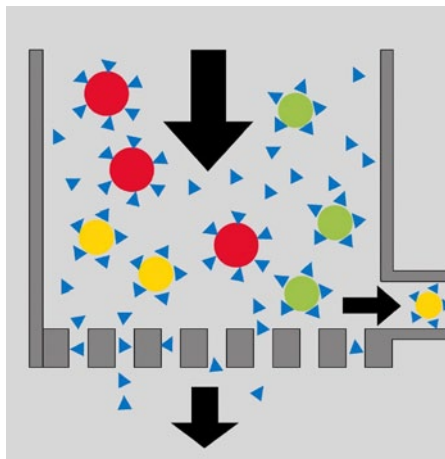
Kalkschutzmaßnahmen bei den drei unterschiedlichen Härtebereichen nach DIN 1988-200.

verbindungen blockieren das Kristallwachstum des Kalks dergestalt, dass dieser auch bei Erwärmung für einen gewissen Zeitraum in Lösung bleibt. Nachteilig für die Praxis ist, dass hier – aufgrund des gezielten Eintrags von Chemikalien in das Trinkwasser – neben der Deklarations- auch eine (wöchentliche) Aufzeichnungspflicht besteht. Zudem fördern Phosphate die unerwünschte Biofilmbildung.

Stehen technische Anforderungen oder Komfortansprüche im Vordergrund, bietet sich der klassische Ionenaustausch an. Hier werden die Härtebildner Kalzium und Magnesium mithilfe von Kunstharzkügelchen gegen Natrium ausgetauscht, welches mit dem Karbonat im Wasser ein leicht lösliches Salz bildet. Logischerweise erhöht sich dadurch der Natriumgehalt in einem Liter Trinkwasser und zwar um 8,2mg/l je Grad reduzierter Härte. Es muss also die Gesamtkonzentration an Natrium im aufbereiteten Trinkwasser berücksichtigt werden, da diese von der TVO auf 200mg/l begrenzt ist. Durch diese Aufbereitung wird das Wasser als weich empfunden und es bilden sich weniger Rückstände, z. B. an Brauseköpfen. Auch kann an Wasch-

„Aktuell bieten sechs Hersteller Technologien mit DVGW-Prüfzeichen zur Kalksteinverminderung an.“

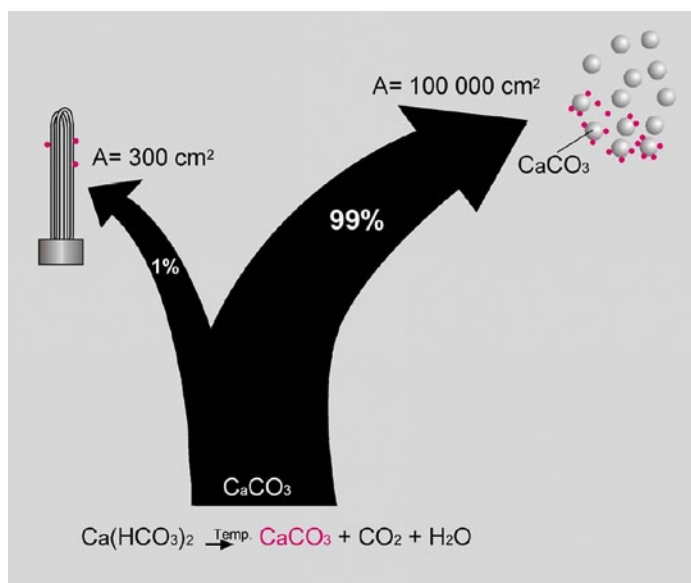
und Spülmaschinen eine andere Dosierung bzw. Härteeinstellung vorgenommen werden. Erkauft wird dies mit dem Einsatz von Regeneriersalz und, im Falle verzinkter Installationen, einer nachgeschalteten Dosierung von Orthophosphat zum Schutz vor wasserseitiger Korrosion.



Bei den Membranverfahren wird das aufzubereitende Wasser mit hohem Druck durch eine feine Membran gedrückt, durch die nur kleine Wassermoleküle hindurchtreten können.

Eine interessante Möglichkeit stellt die Umhärtung dar, bei welcher das Kalzium nicht gegen Natrium, sondern gegen das physiologisch günstigere Magnesium ausgetauscht wird. Die Härte des Trinkwassers wird dadurch nicht verändert. Jedoch lassen sich die Beläge deutlich reduzieren, da Magnesiumkarbonat mit 250mg/l weit besser im Wasser löslich ist als Kalziumkarbonat mit seinen 14 mg/l. Nachteilig sind hier unter anderem

der höhere Preis für das Regeneriersalz sowie das fehlende DVGW-Zeichen. Die nicht nur energetisch aufwendigste Anlagentechnik erfordern die Membranverfahren (Nanofiltration, Umkehrosmose), die das Wasser nicht nur enthärten, sondern auch (teil)entsalzen. Diese Verfahren werden bei der zentralen



Das Prinzip der alternativen Härtestabilisierung besteht im Abfangen der Kalkabscheidkapazität mittels Bildung vieler Kristallisationszentren aus Kalziumkarbonat. An deren Oberflächen scheidet sich dann der bei Erwärmung ausfallende Kalk hauptsächlich ab.



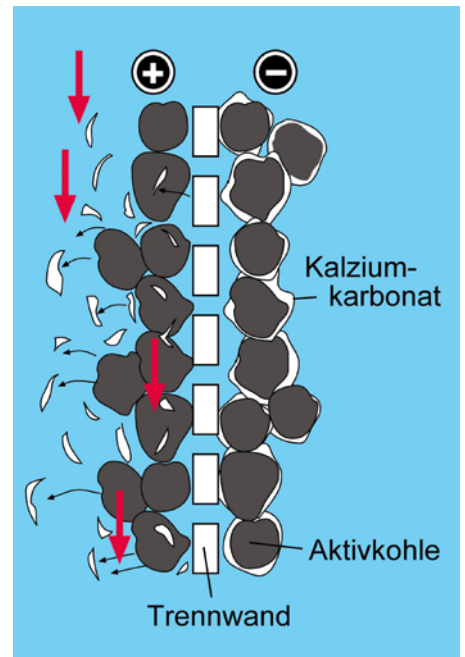
INFO

Verkalkungsphänomen kathodische Steinbildung

Dieses Verkalkungsphänomen tritt immer im Zusammenhang mit kathodisch geschützten, i.d.R. emaillierten Trinkwasserspeicherbehältern auf. Wird die Beschichtung des Boilers verletzt, hat die Schutzanode die Aufgabe, den freigelegten Stahl zu immunisieren, sodass keine Eisenionen in das Wasser übertreten können. Dabei kommt es in einer Nebenreaktion zur Kalkabscheidung auf der Metalloberfläche. Leider tritt diese Kalkabscheidung auch gerne im Anschlussbereich der Boiler an den metallisch blanken Fittings auf, sofern sich diese im „Sichtbereich“ der Anode befinden. Enthält nun das Wasser Kupferionen (Zirkulationsleitung aus Cu), so werden diese zusammen mit dem Kalk abgeschieden und halten den Belag elektrisch leitend. Auf diese Weise kann die Belagsbildung bis zum kompletten Verschluss des Anschlussbereiches weiter anwachsen. Die bestmögliche Lösung für dieses Phänomen der elektrochemischen Kalkabscheidung schafft das Einführen einer Tauchhülse aus Kunststoff an der betroffenen Stelle.



Verschluss im Anschlussbereich eines kathodisch geschützten Trinkwasserspeicherbehälters. Der dunkle Belag besteht vorwiegend aus Kalziumkarbonat mit eingelagertem Kupfer, welches die Ablagerung elektrisch leitend hält.



Das elektrisch kontaktierte Kohlegranulat bildet eine riesige Anzahl von Mikroelektroden, auf welchen die Nanokristallkeimbildung stattfindet.

Enthärtung in Stadtwerken oder auch Hotels in Urlaubsgebieten eingesetzt. Alle bisher genannten Verfahren verändern die Wasserzusammensetzung mehr oder weniger stark, sei es durch Zugabe von Phosphaten, der Erhöhung des Natrium-/Magnesiumgehalts oder der Entfernung von physiologisch wertvollen Mineralien.

Prüfung alternativer Kalkschutzmethoden

Sollen die physiologisch wertvollen Mineralien im Wasser enthalten bleiben und darf dem Wasser nichts aktiv zudosiert werden, sind andere Techniken anzuwenden. Diese Technologien wurden Mitte der 90er-Jahre mit dem Ziel einer natürlichen Härtestabilisierung entwickelt.

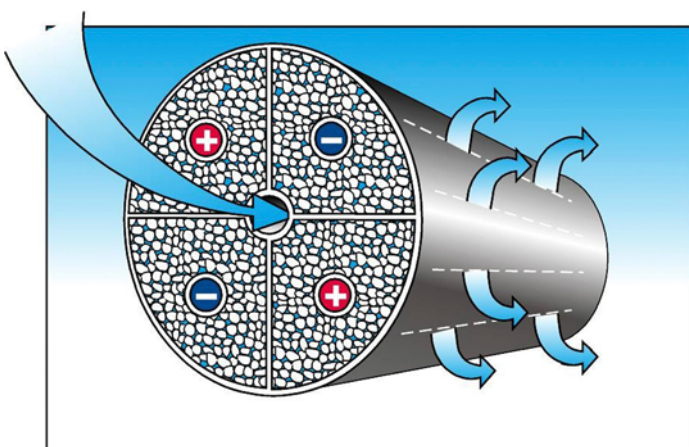
Vorausgegangen waren die klassischen physikalischen Kalkschutzgeräte, (Dauermagnete, Elektrosulen, Opferanoden und Hochspannungssysteme), welche in der Praxis zwar oft zufriedenstellende Ergebnisse zeigten, allerdings dann im neuen, einheitlichen DVGW-Prüfverfahren W512/W510 den Erwartungen nicht entsprachen. Im Sinne der Arbeitsblätter sind die Kalkschutzgeräte nur dann ausreichend wirksam, wenn diese die Kalkausscheidung – im Boiler mit elektrischen Heizelementen – reproduzierbar um mindestens 80%, also auf ein Fünftel, vermindern können. Während es sich bei W512 um einen prinzipiellen Wirksamkeitstest bei konstant niedrigem Volumenstrom handelt, stellt die zum DVGW-Zeichen führende Ge-

brauchstauglichkeitsprüfung W510 deutlich höhere Anforderungen. Geprüft wird neben dem Erhalt der Wasserqualität u. a. auch die Mikrobiologie.

Hier sei angemerkt, dass im Markt, bevorzugt bei Endkundenmessen, gelegentlich Kalkschutzgeräte auftauchen, die mit einer erfolgreichen Prüfung nach W512 beworben werden. Hier handelt es sich nicht um eine DVGW-zertifizierte Technologie, da – aus welchen Gründen auch immer – die Gebrauchstauglichkeitsprüfung W510 nicht bestanden wurde.

Alternative Härtestabilisierung

Alternative Kalkschutzanlagen schützen Boiler und Installation, indem gezielt eine interne Konkurrenzreaktion zur Kalkabscheidung auf den Heizelementen aufgebaut wird. Die Oberfläche, die bei der Kalkabscheidung mit der des Heizelementes konkurriert, wird von eigens erzeugten Kristallisationszentren gebildet. Die Kristallisationszentren bestehen aus jenem Salz, das sich im Trinkwasser am schlechtesten löst: Kalziumkarbonat. Übersteigt die Gesamtoberfläche dieser vielen Kristallisationszentren die Oberfläche der Heizelemente um mehrere Größenordnungen, so ist es nur eine Frage der Statistik, wo sich der beim Erwärmen des Wassers ausfallende Kalk primär abscheidet. So beladene Kristallisationszentren – die im Wasser unsichtbar schweben – transportieren bei jeder Wasserentnah-



Quadrupolzelle des alternativen Härtestabilisierungsgerätes Permasolvent Primus mit alternierend gepolten Zellsegmenten aus Aktivkohle.



Moderne Kalkschutzanlage Permasolvent Primus 2.0 mit Elektrodentechnik in Kompaktbauweise. Erhältlich für Spitzenvolumenströme von 2,0 bis 12 m³/h.

me Kalk aus dem Installationssystem ab. Bei entsprechendem Boilerumschlag kann durch diesen Kunstgriff die Kalkabscheidung auf Heizelementen deutlich reduziert werden. Die chemische Zusammensetzung des Wassers bleibt dabei unverändert, es wird lediglich eine kleine Menge vom zuvor gelösten Kalk ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) in partikulären Kalk (Nanokristalle aus CaCO_3) gewandelt. Eine Härtemessung nach dem Gerät wird also das gleiche Ergebnis zeigen wie vor dem Gerät.

Die Gerätetechniken

Die Aufgabe eines Wasserbehandlungsgerätes zur alternativen Härtestabilisierung besteht somit darin, so viele Kristallisationszentren wie möglich aus dem im Wasser gelösten Kalk zu produzieren. Dabei müssen diese möglichst klein sein und dürfen sich auch nicht zusammenballen. Abgesehen von Biocat verfolgen die anderen Hersteller als Lösungsansatz den Eingriff auf das Wasser mittels großflächiger, dreidimensionaler Elektrodenysteme, vorzugsweise aus Kohlenstoff. Je nach Hersteller werden Kohleschüttungen,

SBZ-Marktübersicht



Hersteller	BWT	Grünbeck	Judo	Judo
Gerätetyp	AQA total Energy Typ 1500 – Typ 14000	GENO-K4 GENO-K4 duo	Biostat Typ 2050 – Typ 2200	i-balance
Technik	Elektrodentechnik	Elektrodentechnik	Elektrodentechnik	Elektrodentechnik
Q (max)	1,5 – 14 m³/h	2,5 + 5,0 m³/h	5,0 – 20 m³/h	1,5 – 2,5 m³/h
Standzeit	ca. 400 – 3000 m³	3 bis 8 Jahre*	ca. 1000 m³	Kein Kartuschenwechsel erforderlich**
Preis / €	2250 bis 13500	2754 bis 5508	5313 bis 14289	2263 bis 2970

* Nach Anzeige am Gerät

** Automatische Kathodenreinigung und Ableitung des überschüssigen Kalks in die Abflussleitung. Manuelle Spülung möglich

*** 2 bzw. 3 PT-P 40 vormontiert

**** Austausch des Granulats nach fünf Jahren, unabhängig vom Wasserdurchsatz

SBZ-Marktübersicht der zur Zeit mit dem DVGW-Zeichen zertifizierten Kalkschutzsysteme (Stand 08/2015).

Daten beruhen auf Angaben der Hersteller.

-Stäbe oder -Gewebe/Filze eingesetzt, die mit pulsierender elektrischer Spannung zwischen 2,5 und 28 Volt – teilweise alternierend – polarisiert werden.

Dort, wo gerade der Minuspol anliegt, wird Kohlensäure gebunden und Kalziumkarbonat scheidet sich an der Elektrodenoberfläche ab. Sowie kleine Kristalle aufgewachsen sind, werden diese von der Oberfläche durch rhythmische Umpolen immer wieder abgelöst. Durch entsprechende Strom-/Spannungssignale wird die Neubildung von Kristallen gegenüber dem Wachstum bereits gebildeter bevorzugt. Am Pluspol wird gleichzeitig – zumindest bei den meisten Geräten – etwas Sauerstoff gebildet, der einer Vermehrung von Mikroorganismen auf einfache Weise vorbeugt. Eine thermische Desinfektion oder Spülprozesse werden somit hier nicht benötigt.

Diese Technologien, wie beispielsweise Permasolvent Primus, bieten – unter Beachtung ihrer Einsatzgrenzen – Kalkschutz ohne signifikante Veränderung der Wasserqualität. Im technischen Bereich (z. B. Industripülmaschinen) mit klar definierten Härtegrenzen

und hohen Komfortansprüchen sollte den Enthärtungsverfahren der Vorzug gegeben werden. Aktuell bieten ausschließlich die Hersteller Biocat, BWT, Grünbeck, Judo, Permatrade und Syr entsprechende Technologien mit DVGW-Prüfzeichen zur Kalksteinverminderung an. Diese seit über zehn Jahren am Markt bewährten DVGW-W510-geprüften Kalkschutztechnologien stellen nach wie vor den neusten Stand der Technik dar. Viele Geräte befinden sich schon in der dritten Generation und sind sowohl im Design als auch bezüglich der Connectivity auf der Höhe der Zeit.



AUTOR



Dr. Dietmar Ende
ist Entwicklungsleiter
der Permatrade Was-
sertechnik GmbH,
71229 Leonberg,
Telefon (0 71 52) 9 39 19-0,
ende@perma-trade.de,
www.perma-trade.de



Permatrade	Syr	Watercryst
Permasolvent primus PT-P 25, PT-P 40, PT-P 40/2***, PT-P 40/3***	Multisafe KS 3000 – KS 6000	Biocat KS 3000 – KS 5D
Elektrodentechnik	Elektrodentechnik	Biomineralisation
2,0 – 12,0 m³/h	3,0 + 6,0 m³/h	2,5 – 13,5 m³/h
ca. 570 – 3420 m³	ca. 400 – 800 m³ bzw. 3 Jahre	5 Jahre****
1995,80 bis 12500	1855,30 bis 4056,85	1995 bis 33000