

Schutz vor Kalk durch Impfkristalle

Dr. Gerhard Walder und Dr. Klaus Leiter

Watercryst chemiefreie Wasserbehandlung GmbH
Kurt-Schwarzkopfstraße 1
A-6175 Kematen

Tel.: +43/5232/2244-0; e-mail: office@watercryst.com

Kalk im Trinkwasser

Ein erheblicher Anteil der deutschen Haushalte befindet sich in Gebieten mit mittelhartem bis sehr hartem Wasser. Für den einzelnen Haushalt hat die Wasserhärte nicht nur eine Bedeutung bei der richtigen Dosierung des Waschmittels für die Wäsche; die Wasserhärte ist im allgemeinen auch ein Indikator für die Kalkproblematik, die man insbesondere im Warmwasserbereich erwarten kann.

Calcium- und Carbonationen, die gelösten Bestandteile von Kalk, sind die wichtigsten mineralischen Inhaltsstoffe in vielen natürlichen Gewässern; diese Ionen tragen wesentlich zum "Geschmack" und Qualität eines Trinkwassers bei und sind aus der Sicht des Trinkwassers durchaus erwünscht. Fallen diese Ionen jedoch als Kalk in Rohrleitungen, auf Heizstäben von Boilern oder auf den Oberflächen von Badarmaturen aus, so stellt man die unerwünschten Eigenschaften von Kalk fest.

Dem Kalkproblem versuchen Wasserversorger in Hartwassergebieten mit zum Teil erheblichen technischen Aufwand zu begegnen (Verschneiden von Gewässern, Entcarbonisierung, Phosphatierung). Trotzdem bleibt in vielen Gebieten genügend Kalkausscheidopotential über, das beim Endkonsumenten zu Kalkproblemen führen - spätestens bei der Warmwasserbereitung. Dieser Umstand bedingt eine erhebliche Nachfrage nach Kalkschutzeinrichtungen und der offensichtliche Bedarf läßt viele seriöse und weniger seriöse Hersteller mit unterschiedlichen Verfahren um diesen Markt kämpfen. Neben den von der Fachwelt anerkannten Technologien, wie z.B. Ionenaustauscher und (Phosphat-, Mineralstoff-) Dosiergeräte, findet man immer mehr Verfahren, deren Wirkungsweise umstritten sind. Diese, oft als "physikalische" oder "chemiefreie Wasserbehandlung" bezeichneten Verfahren, versprechen aufgrund der Einwirkung von elektrischen und magnetischen Feldern, mit Stromimpulsen oder mechanischen Verwirbelungen entsprechenden Kalkschutz. Einen Erklärungsansatz und einen Nachweis der Wirksamkeit bleiben die meisten dieser Verfahren aber schuldig – trotzdem sind sie auf dem Markt sehr erfolgreich. Die anerkannten Technologien, deren kalkvermindernde Wirkung unbestritten ist, haben dagegen das Problem als sogenannte „chemische Verfahren“ gegen den Trend der Zeit – zunehmendes Umwelt- und Gesundheitsbewußtsein - bestehen zu müssen.

Mit der technischen Regel nach dem DVGW-Arbeitsblatt W512 /1/ wurde 1996 eine Prüfnorm verabschiedet, um die Wirksamkeit steinbildungsvermindernder Wasserbehandlungsanlagen für den Trinkwasserbereich einem objektiven Beurteilungskriterium unterziehen zu können. Nachdem öffentlich bekannt wurde, daß es chemiefreie Verfahren gibt, die die Prüfnorm bestehen, erhielt die Diskussion um physikalische bzw. chemiefreie Wasserbehandlungsverfahren einen neuen Auftrieb, insbesondere die Diskussion um deren Wirkprinzip.

Kalkschutz durch Kristallisationszentren

Schon Jahre bevor das DVGW-Arbeitsblatt W512 erarbeitet wurde, versuchten Wagner /2/ und Wögerbauer /3/ die Diskussion um physikalische Wasserbehandlungsgeräte zu versachlichen und auf einen seriösen, naturwissenschaftlichen Boden zu bringen. Beide machten den Vorschlag, daß ein Erklärungsansatz für die Funktion dieser Geräte, die Möglichkeit der Bildung von Kalkkristallkeimen durch diese Geräte sein könnte.

Das Hineinbringen von Kalkkristallen in Brauchwasser zum Kalkschutz ist eine durchaus bekannte Technologie und wird als Impfkristall oder "seeding" Technik in der Literatur beschrieben. Die Grundidee dieser Technik ist, daß in übersättigtem Wasser der Überschuß an Calcium- und

Carbonationen an den hineingegebenen Kalkkristallen ausfällt - in Konkurrenz zu Prozessen, die ansonsten an der Wand stattfinden. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen, welche die Verwendung von Impfkristallen zum Schutz vor Verkalkung zum Gegenstand haben. Im Gmelin /4/ findet man beispielsweise beschrieben, daß das Beimengen von Kalkschlamm in das Zulaufwasser von Meerwasserentsalzungsanlagen die Standzeit der Wärmetauscher deutlich verlängert.

Um die Möglichkeiten und Grenzen der Seedingtechnik besser abwägen zu können, wird im folgenden ein kurzer Überblick über Grundlagen der Kalkabscheidung gegeben.

Löslichkeit von Kalk in Wasser

Kalk (CaCO_3) ist in kohlesäurefreiem Wasser mit ca. 14 mg/l (bei 20°C) nur schwer löslich. In mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser (im Gleichgewicht mit der Atmosphäre) kann dagegen bei 20°C ca. 0.85 g Kalk pro Liter Wasser gelöst werden, bei 0°C sogar 1.56 g/l /5/. Für das Vorhandensein von gelöstem Kalk in natürlichen Gewässern ist fast ausschließlich Kohlendioxid verantwortlich.

Das Kohlendioxid gelangt aus der Luft ins Wasser und bildet mit Wasser teilweise den Kohlensäurekomplex, H_2CO_3^* .



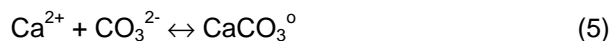
Der Kohlensäurekomplex dissoziiert einerseits nach dem Schema



in das Hydrogencarbonation und letzteres weiter in das Carbonation



Andererseits reagiert die Kohlensäure mit festem Kalk und löst dieses auf; es bilden sich neben Ca^{2+} -Ionen auch die Calcium-Komplexe $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ und CaCO_3^0 :



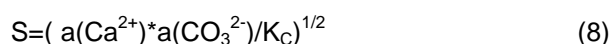
Bei der Beschreibung der Löslichkeit des Kalkes müssen alle oben angeführten Ionen und Komplexe mit den Teilreaktionen (1) bis (5) berücksichtigt werden; dazu kommt noch das Löslichkeitsprodukt von Calcit in Wasser und Eigenheiten des Lösungsmittels Wassers selbst wie Löslichkeitsprodukt des Wassers und die Neutralitätsbedingung:



a(..) steht für die „Aktivität“ des entsprechenden Ions in der Lösung; diese ist in erster Näherung gleich der Konzentration des jeweiligen Ions in der Lösung. Eine genaue Berechnung erfordert aber die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten.

In natürlichen Gewässern müssen auch Reaktionen mit anderen gelösten Ionen, z.B. Mg^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen und deren Komplexe, berücksichtigt werden. Zudem sind alle Teilreaktionen stark temperaturabhängig.

Der thermodynamische Zustand der wässrigen Lösung selbst wird mit dem Begriff Sättigung, S, beschrieben; dieser ergibt sich im wesentlichen aus dem Verhältnis des Ionenproduktes der Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen der jeweiligen Lösung zum Löslichkeitsprodukt von Calcit:



$S=1$ entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht der Lösung bzw. dem gesättigten Zustand; $S<1$ entspricht dem untersättigten bzw. kalkaggressiven Zustand und $S>1$ bezeichnet den übersättigten bzw. kalkabscheidenden Zustand.

In der Literatur findet man häufig anstelle der Sättigung, den sogenannten Sättigungsindex SI angeführt; dieser ist als dekadischer Logarithmus des Quadrates der Sättigung definiert:

$$SI = {}_{10}\log(S^2) \quad (9)$$

Alle oben angeführten Teilreaktionen beschreiben in Summe das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht. Es ist ersichtlich, daß die detaillierte Beschreibung der Löslichkeit von Kalk in Wasser komplex ist. Andererseits muß man festhalten, daß das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht auch gut untersucht ist und es dazu umfangreiche Literatur gibt /6-9/; des weiteren gibt es kommerziell erhältliche Programme, die einem die aufwendige Rechenarbeit abnehmen /10/.

Kennt man die Wasserzusammensetzung, so läßt sich aus der Kenntnis des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes der thermodynamische Zustand des Wassers bestimmen und man kann voraussagen, wie sich der Zustand in Abhängigkeit der Temperatur ändert.

Grundsätzlich gilt, daß der Grad der Sättigung mit der Temperatur steigt, bzw. die Löslichkeit von Kalk mit der Temperatur abnimmt.

Kinetik der Kalkfällung

Ein bezüglich Kalk untersättigtes Wasser löst im Kontakt mit Kalk, diesen so lange auf, bis der Calcium- und Carbonationengehalt dem des Gleichgewichtes entspricht.

Wasser im Gleichgewicht, scheidet im Mittel weder Kalk ab, noch löst es Kalk auf.

Übersättigtes Wasser muß den Überschuß an gelösten Calcium- und Carbonationen durch Ausfällen abgeben, um in sein Gleichgewicht zu kommen und tut es auch – allein es läßt sich nicht vorhersagen, wie schnell dieser Kalkausfall stattfindet. Spontaner, homogener Kalkausfall erfolgt nur bei sehr hoher Übersättigung. Im mittleren Bereich der Übersättigung erfolgt Kalkausfall fast ausschließlich durch heterogen induzierte Prozesse. Kunz und Stumm /11/ beispielsweise zeigten, daß im Wasser bei Raumtemperatur die homogene Keimbildung von Calciumcarbonat erst ab 20-facher Übersättigung ($S^2 > 20$) dominant ist, während bei Übersättigung $S^2 < 20$ heterogene Prozesse zum Kalkausfall führen.

Die Ursache für dieses Verhalten ist, daß Kalk erst ausfallen kann, wenn (kritische) Kalkkristallkeime vorhanden sind. Die Bildung eines kritischen Kristallkeimes bedarf der Überwindung einer Aktivierungsenergiebarriere: In der klassischen Kristallkeimbildungstheorie wird dies so beschrieben, daß beim Hinzufügen eines neuen Bausteins zu einem Komplex zwar Bindungsenergie gewonnen wird, die Vergrößerung der Oberfläche des Komplexes aber Energie verbraucht. Der Bindungsenergiegewinn wächst mit der dritten Potenz des Radius des Komplexes; der Energieverbrauch zur Vergrößerung der Oberfläche wächst quadratisch. Ab einer bestimmten Größe (kritische Keimgröße) übersteigt der Bindungsenergiegewinn den Energieverbrauch und das weitere Wachstum erfolgt spontan unter Energiegewinn. Die Bildungswahrscheinlichkeit eines kritischen Keimes ist wesentlich abhängig von der Zahl der Stöße der Bindungspartner untereinander und daher vom Grad der Übersättigung. Bei Wasser bedarf es offenbar bei Raumtemperatur wenigstens einer 20-fachen Übersättigung zur homogenen Keimbildung.

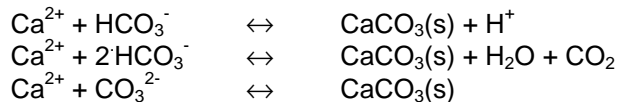
Das Vorhandensein einer heterogenen Oberfläche kann die Aktivierungsenergiebarriere deutlich verringern; dies ist der Grund, warum bei kleineren Übersättigungen lediglich heterogene Prozesse zu Kalkausfall führen. Die Aktivierungsenergiebarriere ist um so kleiner, je ähnlicher die Oberfläche des heterogenen Substrates der Oberfläche des zu nukleierenden Kristalls ist.

Sobald sich Kalkkristallkeime durch homogene oder heterogene Kristallkeimbildung gebildet haben, erfolgt der Kalkausfall an diesen Kalkkristallkeimen bis sich das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht eingestellt hat.

Die Kalkprobleme, denen man gemeinhin begegnet, sind größtenteils auf heterogene Prozesse zurückzuführen: die Anlagestellen sind elektronische Defekte im Gefüge von Rohrleitungen, Ablagerungen von eingeschwemmten Mineralstoffen, Korrosionsstellen bzw. -produkte, etc. Homogene Kristallkeimbildung findet man in Verwirbelungszonen infolge Kavitation, an heißen Oberflächen infolge der Zersetzung von HCO_3^- in OH^- und CO_2 (bei $T > 80^\circ\text{C}$, Heizkessel) und an kathodisch wirkenden Metalloberflächen (Elektrolyse, Lokalelemente).

Für die Beschreibung des Kalkkristallwachstums selbst sind folgende Punkte entscheidend:

- Wachstumsmechanismus



- Transport der Ionen aus der Lösung an die Oberfläche (Diffusion, Strömung)
- Transport der Ionen auf der Oberfläche zur Wachstumsstelle (Oberflächendiffusion)
- Art der Wachstumsstelle (Stufe, Schraubenversetzung)
- Abstreifen der Solvatisierungshülle
- Transport von Reaktionsprodukten (CO_2 , H^+) weg von der Wachstumsstelle

Es gibt eine Reihe von Arbeiten die theoretisch /12/ und experimentell /11,13,14/ das Kalkkristallwachstum beschrieben bzw. bestimmt haben. Im einfachsten Fall versucht man einen empirischen Ansatz der Art

$$G = k(S-1)^n \quad (10)$$

wobei G die lineare Wachstumsrate (Dimension: m/s) und S die Sättigung bezeichnet. Häufig findet man den Exponenten $n=2$; Nielsen /14/ erklärt diesen Reaktionstyp damit, daß der reaktionsbestimmende Schritt, der Einbau eines Ions beim Spiralwachstum (Schraubenversetzung) ist.

Besonders interessant sind im Zusammenhang mit der Seedingtechnik empirisch gefundene Wachstumsraten, welche die Temperaturabhängigkeit dokumentieren. Kralj et al. /15/ beispielsweise haben die Ausfallkinetik von Vateriten aus einer wässrigen Lösung zwischen 10°C und 45°C untersucht und haben gefunden, daß sich der Ausfall mit einem parabolischen Wachstumsgesetz nach (10) beschreiben läßt. Für die Proportionalitätskonstante k haben die Autoren eine Arrheniusabhängigkeit von der Temperatur, T, bestimmt. Insgesamt gilt:

$$G = 5.852 \cdot \exp(-6872 \text{ K}/T) \cdot (S-1)^2 \quad (11)$$

Die Beziehung (11) läßt sich benützen, um eine qualitative Aussage über die Temperaturabhängigkeit des Kalkwachstums zu machen (bei aller Vorsicht über die Übertragbarkeit dieser Beschreibung auf das Modellwasser): Für ein Modellwasser der Zusammensetzung $3.6 \text{ mmol/l CaCl}_2$ und $1.8 \text{ mmol/l NaHCO}_3$ wurde mit dem Programm BWASA /10/ die Sättigung S berechnet und daraus mit der Beziehung (11) die Wachstumsrate G (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1:

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	SI	S	$(S-1)^2$	G [nm/s]	D_c [mg/l] ¹⁾	$t_{10\mu\text{m}}$ [s] ²⁾
20	0.64	2.09	1.19	0.46	11	21740
60	0.78	2.45	2.10	13.6	20.7	735
80	0.83	2.60	2.56	53.1	28.2	188

¹⁾ D_c : Kalkabscheidepotential; ²⁾ $t_{10\mu\text{m}}$: Zeit zum Heranwachsen auf eine Größe von $10 \mu\text{m}$

Aus der Tabelle 1 entnimmt man, daß von 20°C auf 80°C der Wert für die Kalkwachstumsrate um mehr als 2 Größenordnungen ansteigt! Der Anstieg ist dabei nur zu einem verhältnismäßig geringen Teil auf die Erhöhung des Sättigungsgrades infolge der Temperaturerhöhung (Faktor 2) zurückzuführen; für den größten Teil des Anstieges ist der Proportionalitätsfaktor k verantwortlich (implizit beschreibt dieser Faktor den Transportmechanismus – Diffusion). Bezeichnet man mit dem Parameter $t_{10\mu\text{m}}$ jene Zeit, die ein gebildeter Kristallkeim braucht, um auf eine Größe von 10 μm heranzuwachsen (sedimentierbarer Kristall), so dauert dies bei 20°C ca. 6 Stunden, bei 80°C ca. 3 Minuten.

Aus dieser Modellrechnung kann abgeleitet werden, daß die Ursache für die verschärfte Kalkproblematik im Warmwasser weniger der höhere Grad der Übersättigung und das höhere Kalkabscheidopotential darstellt, als die um Größenordnungen größere Kalkwachstumsrate; diese führt zu wesentlich schnellerem Kalkausfall.

Bilanzierung der Wirksamkeit von Impfkristallen

- Die Beziehung (11) läßt sich auch verwenden, um eine Bilanzierung der Wirksamkeit der Impfkristalltechnik durchzuführen: Wie schnell kann eine definierte Menge an Impfkristallen pro Volumseinheit eine gegebene Übersättigung in einem abgeschlossenen Behälter (Boiler) durch ihr Wachstum abbauen. Abbildung 1 zeigt die Simulation der Ausfallkinetik in einem Modellwasser der Zusammensetzung 3.6 mmol/l CaCl_2 und 1.8 mmol/l NaHCO_3 bei 20°C, 60°C und 80°C. Bei der Simulation wurde eine Kristallkeimdichte von 10^3 bzw. 10^4 Keime pro cm^3 angenommen. Die Berechnung wurde mit einem von den Autoren selbst geschriebenen Programm durchgeführt /16/.

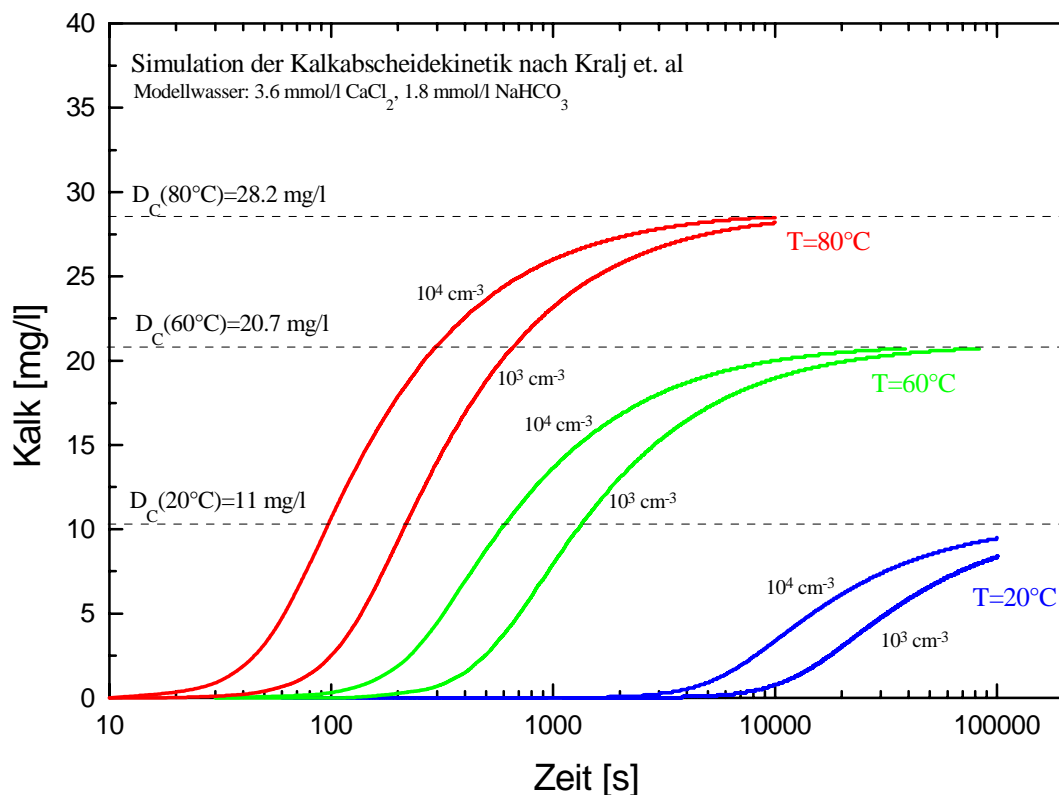


Abbildung 1: Simulation der Kalkabscheidetikinetik: Aufgetragen ist die Kalkmenge, die an die wachsenden Kristallkeime gebunden wird, gegen die Zeit (logarithmisch).

Tabelle 2: Zeitspanne zum Abbau von 50 % des jeweiligen Kalkabscheidopotentials im Modellwasser in Abhängigkeit von Temperatur und Kristallkeimdichte (Ergebnisse aus Abbildung 1)

Kristallkeimdichte	T=20°C	T=60°C	T=80°C
10^3 cm^{-3}	10 h	23 min	5 min
10^4 cm^{-3}	5 h	12 min	2.5 min

Qualitativ lassen sich folgende Erkenntnisse aus dieser Simulation ableiten:

- Die Seedingtechnik lässt sich als Kalkschutz im Kaltwasserbereich dort sinnvoll einsetzen, wo Speichersysteme vorhanden sind, die das Wasser im Mittel in der Größenordnung von Tagen austauschen (Kühltürme, Wasserspeicher). Kristallkeime in einer ständig durchflossenen Kaltwasserleitung lassen dagegen nur einen geringen Effekt erwarten.
- Im Warmwasserbereich bauen Kristallkeime sehr schnell das Kalkabscheidopotential ab; folglich kann man mit der Seedingtechnik eine deutliche Reduktion der Kalkabscheideneigung an Heizstäben, Wärmetauschern und Wänden von Warmwasserbereitungssystemen mit Speichersystem erwarten.
- Eine Kristallkeimdichte, die eine Größenordnung größer ist, bedeutet eine Beschleunigung des Abbaus des Kalkabscheidopotentials um den Faktor 2 (siehe Tabelle 2).

Praktische Umsetzung der Seedingtechnik

Die klassisch angewandte Seedingtechnik bringt von außen Kristallkeime (bspw. Marmorpulver) in das zu behandelnde Wasser ein (vgl. /4/). Chemiefreie Wasserbehandlungsanlagen, welche die Wirksamkeitsprüfung nach dem DVGW-Arbeitsblatt W512 bestanden haben, erzeugen Kristallkeime aus den im Wasser vorhandenen, gelösten Calcium- und Carbonationen. Von den drei Verfahren, die bisher bestanden haben, funktionieren zwei auf elektrochemischer Basis und eines auf der Basis der heterogenen Katalyse.

Elektrochemische Verfahren

Die elektrochemischen Verfahren nützen die Wasserelektrolyse zur Kristallkeimproduktion. Legt man an ein in das Wasser tauchendes Elektrodensystem eine elektrische Spannung an, so beginnt ab einer Schwellspannung an der Kathode folgende Reaktion abzulaufen:



Das gebildete OH^- erhöht den pH-Wert im Bereich der Kathode und die Sättigung steigt bis homogene Kristallkeimbildung erfolgt. Durch geschickten Aufbau des Elektrodensystems und geeigneter Führung der Elektrolyse und der Wasserströmung gelingt es, die gebildeten Kristallkeime weg von der Kathode und hinein in den Volumenstrom zu bekommen

Der **Biostat 2000** von der Firma **Judo** /17/ verwendet ein Diaphragma zwischen Kathode und Anode und erzeugt damit in einem größeren Bereich einen basischen Raum; die Kathode ist als Metallbürste ausgeführt und durch die Bewegung der Bürsten werden die gebildeten Kalkkristalle abgelöst.

Das **Aqua total** der Firma **BWT** /18/ verwendet ein System bestehend aus zwei Graphitelektroden, die in einer Schüttung aus Quarzsand und Aktivkohle eingebettet sind. An die Graphitelektroden werden Gleichspannungspulse angelegt, die periodisch umgepolt werden. Laut Hersteller werden auf der Kathodenseite von Graphitelektroden und Schüttung Nanokristalle gebildet, die bei der Umpolung abgelöst werden.

Beide Verfahren haben jedenfalls die Prüfung nach dem DVGW-Arbeitsblatt W512 bestanden.

Heterogene Katalyse an Oberflächen

Die beiden Autoren haben seit Jahren an Konzepten gearbeitet, durch heterogene Katalyse Kalkkristallkeime zu bilden. Die Umsetzung war von der Idee geleitet, diesen Prozeß durch Anwendung von bekannten Strategien aus dem Fachgebiet der Biomineralisierung initiieren zu können.

Als Biomineralisation bezeichnet man den Vorgang, mit dem Organismen Mineralien bilden. Man kennt bisher an die 60 biogene Mineralien, die in unterschiedlichen Kristallmodifikationen von Organismen gebildet werden. Dazu gehören die Kalkschalen von Muscheln und Schnecken, die Skelete von Korallen und Kieselalgen, letztlich auch unser Knochengerüst und der Zahnschmelz. Die Natur hat über die Jahrmillionen der Evolution bestimmte Strategien entwickelt, die Organismen in die Lage versetzen, Biomineralien zu bilden. Die erreichte Selektivität bezüglich Mineralienart, Kristallmodifikation, Ort des Wachstums, Größe des Wachstums, Ausrichtung des Kristalls ist unübertroffen.

Die hohe Selektivität erreichen diese Organismen durch eine "intelligente" Gestaltung der Oberflächen, auf denen die Mineralien aufwachsen: Bestimmte Biopolymere, die in definierter Weise funktionalisiert sind, sind die Mediatoren dieser Prozesse. Die Oberfläche ist auf molekularem Niveau so gestaltet, daß diese der zu bildenden mineralischen Phase möglichst entspricht. Einen einführenden Überblick über den Stand der Forschung findet man in der angeführten Literatur /19,20/.

Es ist den Autoren gelungen aus einem polymeren Grundmaterial mit geeigneter Funktionalisierung durch einen definiert geführten 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 eingeschränktes Wachstum der gebildeten Kalkkristalle erlaubt: Nach Erreichen einer Größe von wenigen Nanometer lösen sich die Kristalle ab und werden vom Wasserstrom mitgenommen. Nach Ablösen des gebildeten Kristalls ist die aktive Wachstumsstelle für die Bildung eines weiteren Kalkkristallkeimes wieder frei – der Keimbildungsprozeß läuft quasi katalytisch.

In der konkreten Anwendung hat es sich gezeigt, daß es besonders günstig ist, das Granulat direkt im zu behandelnden Warmwasser einzusetzen, beispielsweise in die Zirkulationsleitung von zentralen Wassererwärmungsanlagen. Das Granulat selbst ist einfach handzuhaben und überaus beständig; es erlaubt Dauereinsatztemperaturen von bis zu 80°C.

Der Einsatz des Granulates in der Zirkulationsleitung wurde nach dem DVGW Arbeitsblatt W512 geprüft und das Verfahren hat einwandfrei diesen Test bestanden. Aus umfangreichen Messungen mit Boilerprüfständen wurde ein Skalierungsgesetz ermittelt, daß das Upscaling dieser Technologie auf große Anlagen gestattet.

Die entscheidenden Vorteile dieser Technologie gegenüber den elektrochemischen Verfahren sind, daß der Kristallkeimbildungsprozeß ohne äußere Energiezufuhr erfolgt und keine unerwünschten Nebenreaktionen ablaufen. Das Upscaling für große Anlagen erfolgt einfach über das Vergrößern des einzusetzenden Granulatvolumens – man bedarf keine Steigerung der elektrolytischen Leistung mit allen Nebeneffekten der Elektrolyse.

Diese Technologie wurde unter der Marke „**Watercryst System**“ von der Honeywell AG (Braukmann Armaturen) /21/ als erstem Anbieter auf den deutschsprachigen Markt gebracht. Honeywell vertreibt die Technologie seit dem Herbst unter dem Namen **kaltec pro** zunächst in zwei Geräteausführungen; weitere Gerätetypen werden jedoch folgen (nähere Ausführungen zu diesen Produkten findet man an anderer Stelle in diesem Kompendium).

Zusammenfassung

Die Seeding- bzw. Impfkristalltechnik ist eine geeignete Kalkschutztechnologie für Warmwasserbereitungssysteme, die mit einem Warmwasserspeicher ausgerüstet sind.

Die bisher nach dem DVGW Arbeitsblatt W512 geprüften chemiefreien Wasserbehandlungsgeräte, welche die Prüfung bestanden haben, beruhen auf dieser Technologie und funktionieren entweder auf elektrochemischer Basis oder bilden über heterogene Keimbildung Kristallisationszentren.

Letztere Technologie basiert auf Strategien der Biomineralisierung und bedarf zu seiner Funktion keiner äußeren Energiezufuhr.

Referenzen

- /1/ DVGW Regelwerk, Technische Regel Arbeitsblatt W512, „Verfahren zur Beurteilung der Wirksamkeit von Wasserbehandlungsanlagen zur Verminderung von Steinbildung, September 1996
- /2/ I. Wagner, gwf Wasser Abwasser; 130, No. 5, 251-254 (1989)
- /3/ R. Wögerbauer; Sanitär und Heizungstechnik Nr. 1/1991; 812-816
- /4/ Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Sauerstoff, Anhangband Wasser – Entsalzung, Springer Verlag
- /5/ Römpp Chemie Lexikon, Hrsgr.: Prof. Dr. Jürgen Falbe, Prof. Dr. Manfred Regitz, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- /6/ James N. Butler, „Carbon Dioxide Equilibria and their Applications“, Lewis Publishers Inc., 1991
- /7/ Laura Sigg, Werner Stumm, „Aquatische Chemie“, VDF Zürich und Teubner Verlag, Stuttgart, 1991
- /8/ P. Spindler, „Die Kalklösetendenz vom Trinkwasser“ in DVGW Schriftenreihe „Wasser“, Nr. 205, Kurs 5: Wasserchemie für Ingenieure, Kapitel 7, DVGW, Eschborn, 1989
- /9/ S.H. Eberle und D. Donnert, „Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung“, Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 24, (1991) 258-268, VCH, Weinheim
- /10/ S. Eberle, Programm BWASATW4, Universität Karlsruhe, Institut für Radiochemie (Abteilung Wassertechnologie)
- /11/ B. Kunz und W. Stumm, „Kinetik der Bildung und des Wachstums von Calciumcarbonat“, Vom Wasser, 62. Band, (1984) 279-293
- /12/ Pen-Pong Chiang and Marc D. Donohue, „A kinetic approach to crystallization from ionic solution“, J. of Colloid and Interface Science, Vol 122, No. 1, (1988) 230-249
- /13/ D. Verdoes et al., J. of Crystal Growth 118 (1992) 401-413
- /14/ A.E. Nielsen, „Theory of Electrolyte Crystal Growth. The Parabolic Rate Law“, Pure Appl. Chem. 53, 181 (2025-2039)
- /15/ D. Kralj, Ljerka Brecevic and A.E. Nielsen, „Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution“, J. of Crystal Growth 104 (1990) 793-800
- /16/ Bei der Berechnung wurde angenommen, daß zum Zeitpunkt $t=0$ (kubische) Kristallkeime gebildet werden und in der Folge wurde nachstehender Algorithmus angewandt:
 - im i -ten Schritt berechnet man zunächst den Sättigungswert S_i der Lösung aus den Beziehungen des Kalk-Kohlensäure Gleichgewichtes
 - mit dem Wert S_i wird anschließend die Wachstumsgeschwindigkeit mit (11) berechnet und man läßt die Kristallkeime ein Zeitintervall Δt lang mit dieser Geschwindigkeit wachsen
 - man berechnet dann die im Zeitintervall Δt ausgefallene Kalkmenge und korrigiert entsprechend die Calcium- und Carbonationenkonzentration in der Lösung
 - man berechnet den Sättigungswert S_{i+1} , usw.
- /17/ Judo Wasseraufbereitung, Hochreuschstraße 39-41, D-71 3 64 Winnenden
- /18/ BWT Zentrale, Walter-Simmer-Straße 4, A-5310 Mondsee
- /19/ S. Mann, „Molecular Recognition in Biomineralization“, Nature 322, (1988) 119-124
- /20/ „Biomineralization“, ed. S. Mann, J. Webb, R.J.P. Williams, VCH, Weinheim, 1989
- /21/ Honeywell AG Braukmann Armaturen, D-74821 Mosbach