

UNTERSUCHUNGSBERICHT

Nr. WT / P – IVT-120705

vom 18.08.2005

Untersuchungsgegenstand:

Kalkablagerungen aus Leitungswasser nach Verdunstung mit und ohne Anwendung des Kalkschutzgerätes „IVT Multi-Kalkschutz Typ 18203“

Auftraggeber: IVT GmbH
Dienhof 14
D - 92242 Hirschau

Berichtersteller: ATZ Entwicklungszentrum
Dipl.-Ing. Gerhard Wolf
stellv. Abteilungsleiter Werkstofftechnik
Kropfersrichter Straße 6 – 10
D – 92237 Sulzbach-Rosenberg

Bericht zur Untersuchung von Kalkablagerungen aus Leitungswasser

I. Aufgabenstellung

Die Aufgabe bestand darin, zu untersuchen, ob und in welcher Weise ein Kalkschutzgerät der Marke / des Typs „IVT Multi-Kalkschutz Typ 18203“ die Ablagerung von Kalk aus Leitungswasser beeinflusst. Unterschiede waren photographisch zu dokumentieren. Die Kalkablagerungen sollten mittels Rasterelektronenmikroskopie und röntgenographischer Phasenanalyse (Röntgendiffraktometrie) weiter untersucht werden.

II. Erläuterung der Gerätefunktion gemäß Herstellerangaben

Das auf seine Wirkung zu testende Gerät basiert auf der Einwirkung elektromagnetischer Felder auf das in Rohrleitungen strömende / stehende Wasser und wird direkt an Wasserleitungen betrieben. Die durch das Gerät erzeugten elektromagnetischen Felder arbeiten im kHz-Bereich. Laut Hersteller soll die Wechselwirkung dieser Felder mit strömendem / stehendem Wasser den im Wasser gelösten Kalk so modifizieren, daß u.a. dessen Ablagerung an Rohrwandungen vermieden bzw. reduziert wird.

III. Vorgehensweise

Die Ablagerung von Kalk in Rohrleitungen oder an Gebrauchsgegenständen ist ein zeitabhängiger Prozeß, der sich, je nach Wasserqualität, über mehrere Monate oder Jahre erstrecken kann, bis sich massive Ablagerungen ausbilden. Da diese langen Zeiträume für eine Untersuchung nicht zur Verfügung standen, wurde seitens ATZ vorgeschlagen, die Kristallisation von Kalk nach einer Verdunstung von Leitungswasser zu untersuchen.

Diese Vorgehensweise barg das Risiko, daß ein eventuell vorhandener, positiver Effekt des Kalkschutzgerätes, der die Freihaltung von Rohrleitungen ermöglicht, durch die lange Standzeit während der Verdunstung wieder aufgehoben wird und nicht mehr nachweisbar ist. Sollte sich also nach Verdunstung des Wassers ein Unterschied zwischen behandeltem und unbehandeltem Wasser feststellen lassen, wäre dies ein Nachweis für eine bleibende Veränderung der Kalkabscheidungscharakteristik. Die vorgeschlagene Vorgehensweise wurde daher vom Auftraggeber trotz dieser Einschränkung akzeptiert.

III.1 Ansatz der Proben:

Zur Untersuchung der Kalkablagerungen wurden vier Proben zu je 500 ml Wasser in Bechergläsern angesetzt.

Die Bechergläser wurden vorher in gleichartiger Weise gereinigt.

Die Wasserentnahme erfolgte aus einer Trinkwasserleitung, jeweils nach 2 Minuten Wasservorlauf.

Je zwei Wasserproben wurden mit Betrieb des Kalkschutzgerätes entnommen (im Folgenden als KS-Proben bezeichnet), zwei Vergleichsproben ohne den Betrieb des Kalkschutzgerätes (im Folgenden als V-Proben bezeichnet).

Die Verdunstung der entnommenen Trinkwasserproben wurde bei Raumtemperatur und bei einer Wassertemperatur von 75°C (typische Boiler-Temperatur), jeweils an einer KS- und einer V-Probe, vorgenommen. Die Beheizung der Proben erfolgte über einen thermostatgeregelten Labor-Heiztisch IKAMAG RET (ohne Betrieb der magnetischen Rührfunktion).

- Verwendete Wasserqualität:

Trinkwasser (Leitungswasser) des Härtebereichs 3, entsprechend 16 deutsche Härtegrade (2,85 mmol/l Gesamthärte; Quelle: Stadt Sulzbach-Rosenberg, <http://www.stadtwerke-suro.de>)

- Betriebsdaten des Kalkschutzgerätes während der Entnahme der KS-Proben:

Installation des Gerätes gemäß Bedienungsanleitung, Betrieb bei 3 kHz

III.2 Untersuchungsmethodik und Analytik:

Die zur Verdunstung an Luft plazierten Proben wurden in regelmäßigen Abständen kontrolliert. Auffällige Veränderungen wurden photographisch dokumentiert.

Nach vollständiger Verdunstung des Wassers wurden die entstandenen Ablagerungen mittels Pinsel von den Glaswänden abgelöst und für die weitere Analyse entnommen. Die entnommenen Ablagerungsproben liegen als pulverförmiges Gut vor.

Es erfolgte eine optische Begutachtung der herausgelösten Ablagerungen mittels photographischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen.

Mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen Messungen (Siemens D500, Cu K_{α} -Strahlung) erfolgte eine Bestimmung der in den Ablagerungen entstandenen kristallinen Phasen.

Das Bildmaterial zu den vorgenommenen Untersuchungen befindet sich im Anhang.

IV. Ergebnisse

IV.1 Proben aus Verdunstung bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur (ca. 18 – 30°C über den gesamten Versuchszeitraum) benötigten die 500 ml – Wasserproben 43 Tage bis zu ihrer vollständigen Verdunstung.

Beobachtungen während des Verdunstungszeitraumes

Bereits während des Verdunstungszeitraumes ließen sich Unterschiede zwischen den beiden Vergleichsproben erkennen. Abbildung 1 zeigt die beiden Glasbehälter nach einer Standzeit von 11 Tagen:

Im Probenglas, das mit unbehandeltem Wasser gefüllt worden ist (V-Probe), hat sich ein deutlich sichtbarer Belag an den vom Wasser benetzten Glasflächen gebildet. Die stärksten Ablagerungen finden sich am Boden des Glasgefäßes (Abb. 1a).

Im Probenglas des mit dem Kalkschutzgerät behandelten Wassers ist keine Belagbildung erkennbar. Das Wasser und die Gefäßwandungen sind klar (Abb. 1b). Dagegen beobachtet man die Ausbildung feiner Gasbläschen (ähnlich einem Mineralwasser), die in der unbehandelten V-Probe zu diesem Zeitpunkt nicht zu sehen ist. Die Gasbildung kann infolge der zum Beobachtungszeitpunkt (14.00 Uhr) vorhandenen, höheren Temperatur entstanden sein (Abnahme der Gaslöslichkeit mit zunehmender Temperatur). Während sich die feinen Gasbläschen in der KS-Probe halten können, führt die im V-Gefäß bereits vorhandene Belagbildung zu einer rauheren Oberfläche, wodurch es zu einem früheren Ausperlen der Gasbläschen kommt (Keimbildung für größere Gasbläschen, die dann zur Oberfläche aufsteigen).

Mit weiterem Fortschreiten der Verdunstung bildet sich auch im KS-Gefäß ein feiner, weißlicher Belag. Das Aussehen des V-Behälters verändert sich kaum mehr. Die schon relativ früh gebildeten Ablagerungen an der Wandung zeigen eine leicht gelbliche Färbung. In beiden Behältern ist die Belagbildung an der Seitenwandung der Gefäße jedoch nicht geschlossen sondern lokal begrenzt.

Belagscharakterisierung nach vollständiger Verdunstung

Nach vollständiger Verdunstung zeigen die beiden Gefäße deutliche Unterschiede im Aussehen der entstandenen Ablagerungen (Abb. 2):

Am Boden des V-Gefäßes (Abb. 2a), das mit Wasser ohne Betrieb des Kalkschutzgerätes befüllt war, hat sich ein wesentlich stärkerer Belag gebildet als im KS-Gefäß (Abb. 2b). Dagegen ist die Seitenwandung des KS-Gefäßes stärker belegt als die des V-Gefäßes. Offensichtlich erfolgt im V-Gefäß durch die wesentlich früher einsetzende Bildung der Kalkkristalle (Calciumcarbonat CaCO_3) eine bevorzugte Ablagerung am Gefäßboden. Das Wasser verarmt an CaCO_3 und die Ablagerung an der Wandung bei weiterer Verdunstung ist reduziert.

Im KS-Gefäß des mit Betrieb des Kalkschutzgerätes behandelten Wassers erfolgt die Ablagerung verzögert und gleichmäßiger über den gesamten Zeitraum des Verdunstungsprozesses. Wie die (in Abschnitt IV.4 noch näher beschriebenen) REM-Aufnahmen nahelegen, gibt es auch Unterschiede in der Ausbildung der Kristallitformen und -größen. Auch dies könnte mitverantwortlich für das bevorzugte, frühzeitige Absetzen der Kristalle am Boden des V-Gefäßes sein.

Abbildung 3 und 4 zeigen anhand von Stereomikroskopaufnahmen einen Vergleich der Kristallablagerungen am Boden der beiden Gefäße:

In beiden Gefäßen haben sich vereinzelt große Kristallite (ca. 0,5 – 1,2 mm) ausgebildet, in deren Umgebung die Belagsbildung reduziert ist (Verarmungszone durch das bevorzugte Wachstum der großen Kristallite). Die Kristalle haben eine nadelige Struktur. Häufigkeit und Abmessungen der Kristallite sind im V-Behälter größer (vgl. Abb. 3a und 4a). Die in der Umgebung der Verarmungszonen erkennbaren feineren Kristallite haben in beiden Fällen Größen um ca. 50 µm.

Außerhalb der Verarmungszonen bilden sich dichtere Schichten aus (Abb. 3b und 4b). Im KS-Gefäß erscheinen diese optisch rauher und poröser als im V-Gefäß. Im V-Gefäß bilden sich dichte Beläge mit glatt erscheinender Oberfläche, während im KS-Gefäß auch an Stellen starker Ablagerung eine poröse, körnige Struktur erhalten bleibt.

Die Beläge wurden im Anschluß für die weiteren Untersuchungen mit einem Pinsel aus den Gefäßen herausgelöst. Sie liegen dann in Form eines Pulvers vor. Das Pulver aus dem V-Gefäß ist gelblich gefärbt, das aus dem KS-Gefäß ist hellgrau bis weiß.

IV.2 Proben aus Verdunstung bei 75°C Wassertemperatur

Das Wasser verdunstete bei den eingestellten 75°C Dauertemperatur innerhalb von 4 Tagen vollständig.

Beobachtungen während des Verdunstungszeitraumes

Während der Verdunstung konnten keine wesentlichen Unterschiede zwischen der KS- und der V-Probe festgestellt werden. Ähnlich wie bei den Raumtemperaturproben erscheint der Bodenbelag bei der nicht behandelten V-Probe leicht gelblich und dicker aufbauend als bei der mit Kalkschutzgerät abgefüllten und verdunsteten KS-Probe.

Belagscharakterisierung nach vollständiger Verdunstung

Nach Herauslösen der Ablagerungen sind die am Belag und auch schon bei den Raumtemperaturproben beobachteten Unterschiede noch deutlicher erkennbar (Abb.5):

- 1) Das KS-Pulver erscheint im Vergleich zum V-Pulver heller. Zugleich wirkt es körniger als das V-Pulver

- 2) Trotz Befüllung der Behälter mit gleich großer Wassermenge ergibt sich ein Unterschied im Schüttvolumen der (nach Herauslösen pulverförmigen) Ablagerungen, wodurch der Eindruck entsteht, daß die bei der KS-Probe entstandene Menge an Ablagerungen geringer ist als bei der unbehandelten V-Probe.

Beide beobachteten Phänomene legen nahe, daß es Unterschiede in der Partikelgröße und / oder in der Partikelform zwischen den beiden Pulvern, respektive den Ablagerungen, geben muß. Beides kann die Schüttdichte eines Pulvers (und dementsprechend das sich aufbauende Schüttvolumen) sowie die optischen Eigenschaften (Lichtbrechung / Farbeindruck) beeinflussen.

IV.3 Röntgenmessungen

An den beiden bei 75°C Wassertemperatur eingedunsteten Proben wurden röntgendiffraktometrische Messungen durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden die Pulverproben unter unterschiedlichen Einstrahlwinkeln mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Die Kristallite beugen die Röntgenstrahlung in bestimmten Richtungen, die abhängig von der Struktur der Kristallite ist. Diese Beugungsreflexe können detektiert werden. Anhand der für jede Kristallphase charakteristischen Beugungswinkel und Anzahl der Reflexe können Art und Kristallstruktur der vorhandenen Phasen bestimmt werden. Kalk (CaCO_3) kann in unterschiedlichen Modifikationen kristallisieren. Die Messungen sollten zeigen, ob sich Unterschiede in den Kristallphasen der Ablagerungen ergeben.

In Abbildung 6 sind die Beugungsspektren der beiden 75°C-Proben aufgetragen. Die Hauptphase kristallisiert in beiden Proben in der Form des Aragonit (CaCO_3). Daneben scheinen geringfügige Anteile der Phasen Calcit und Calciumcarbonat enthalten zu sein. In dieser Beziehung sind beide Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Es lassen sich jedoch zwei Unterschiede zwischen den gemessenen Spektren feststellen:

- 1) Die Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe der mit Kalkschutzbetrieb erzeugten Probe sind etwas größer als diejenige der V-Probe. Eine Verbreiterung der Reflexe kann zum Einen durch eine Verzerrung des Kristallgitters (z.B. durch den Einbau von Fremdatomen) hervorgerufen werden, zum Anderen eine Folge zunehmender Feinheit der Kristallite sein. Letzteres ist in diesem Fall anzunehmen, begründbar auch durch die nachfolgend noch beschriebenen Beobachtungen im REM.
- 2) Die mit Kalkschutzbetrieb erzeugte Probe weist im Bereich von Beugungswinkeln zwischen 23° und 35° eine leichte Überhöhung des Untergrundes auf. Dieser Kurvenverlauf ist charakteristisch für Stoffe, die (röntgen-)amorphe, d.h. ultrafeine Kristallite oder glasartige, ungeordnete Phasen, enthalten.

IV.4 REM-Untersuchungen

Die aus den insgesamt vier Versuchsansätzen gewonnenen Pulver wurden im Rasterelektronenmikroskop eingehend begutachtet. Die charakteristischen Erscheinungsbilder der jeweiligen Proben sind in den Bilderserien der Abbildungen 7 – 15 dokumentiert.

Im Wesentlichen entstehen bevorzugt zwei charakteristische Kristallformen, die sich allgemein wie folgt beschreiben lassen:

Typ 1:

Kristallite mit stängelartigem Wachstum, häufig ausgehend von einem einzelnen Keim (Abb. 7a), die schließlich eine igelartige Form annehmen.

Typ 2:

Feinste, zu größeren Konglomeraten zusammengewachsene, überwiegend globulare Kristallite (Abb. 7b)

In allen Proben sind beide Formen an Kristallmodifikationen nebeneinander zu beobachten. Im Anhang 2 sind eine Reihe vergleichender REM-Aufnahmen von den Pulvern

Die geringsten Unterschiede weisen in Bezug auf die sichtbaren Kristallmodifikationen die bei Raumtemperatur verdunsteten Proben auf (Anhang 2, Abb. 8 – 11). Soweit der (statistisch) begrenzte Überblick, den die REM-Proben bieten, es zuläßt, kann man jedoch feststellen, daß die durchschnittliche Kristallitgröße in der KS-Probe kleiner ist als diejenige der V-Probe.

An den bei 75°C verdunsteten Proben werden die Unterschiede offensichtlicher (Anhang 2, Abb. 12 - 15). Zunächst ist im Vergleich zu den Raumtemperaturproben eine Zunahme an Anteilen stängelartiger / igelförmiger Kristallite festzustellen. Die zunächst inselförmig entstehenden Kristallite wachsen zu geschlossenen Schichtstrukturen zusammen, wobei die igelförmige Ausprägung der einzelnen Kristallite jedoch weitgehend erhalten bleibt.

Bei den beiden 75°C-Proben ist deutlich zu erkennen, daß die durchschnittliche Kristallitgröße bei der KS-Probe feiner ist als bei der V-Probe. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der unter IV.3 beschriebenen Röntgenmessung. Weiterhin beobachtet man, daß bei der mit Kalkschutzgerät behandelten Probe die Zwischenräume der igelartig gewachsenen Kristallite häufiger mit scheinbar unstrukturierter (amorpher ?) Phase ausgefüllt sind.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden Kalkablagerungen untersucht, die durch die Verdunstung von je 500 ml Trinkwasser des Härtebereiches 3 bei Raumtemperatur und bei 75°C Wassertemperatur erzeugt wurden. Die Probenahme erfolgte jeweils an einer mit Kalkschutzbetrieb und einer ohne Kalkschutzbetrieb entnommenen Vergleichsprobe des Leitungswassers. Das sich ablagernde CaCO_3 wurde während seiner Entstehung beobachtet und nach vollständiger Verdunstung des Wassers mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und Röntgenmessungen charakterisiert.

Die Ergebnisse zeigen daß der Betrieb des Kalkschutzgerätes sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 75°C warmem Wasser den Prozeß der Kalkablagerung selbst und die Charakteristika der entstehenden Ablagerungen verändert.

Die Entstehung der Kalkablagerung erfolgt bei den mit Kalkschutzbetrieb entnommenen Wasserproben verzögert.

Es kommt zu einer Ausbildung feinerer Kristallitformen in den mit Kalkschutzgerät entnommenen Proben. Die Kristallite selbst scheinen dichter zu sein, im Schichtverbund zusammengewachsener Kristallitverbunde dagegen allerdings poröser als diejenigen der unbehandelten Vergleichsproben.

Die Kristallstruktur selbst wird offensichtlich nur geringfügig beeinflusst. In beiden Fällen entsteht die Kristallmodifikation des Aragonit.

Die bei 75°C mit Betrieb des Kalkschutzgerätes gewonnene Probe enthält u.U. glasartige (amorphe) Phasenbestandteile. Diese Phasen sind metastabil, so daß zu deren weiteren Nachweis DSC-Messungen (differential scanning calorimetry) herangezogen werden könnten.

gez.

Dipl.-Ing. Gerhard Wolf
Berichterstatter

Anhang: Abbildungen

Anhang 2 (PowerPoint): Vergleichende REM-Aufnahmen der untersuchten Ablagerungen (Abb. 8 - 11 (RT-Proben), Abb. 12 - 15 (75°C-Proben))

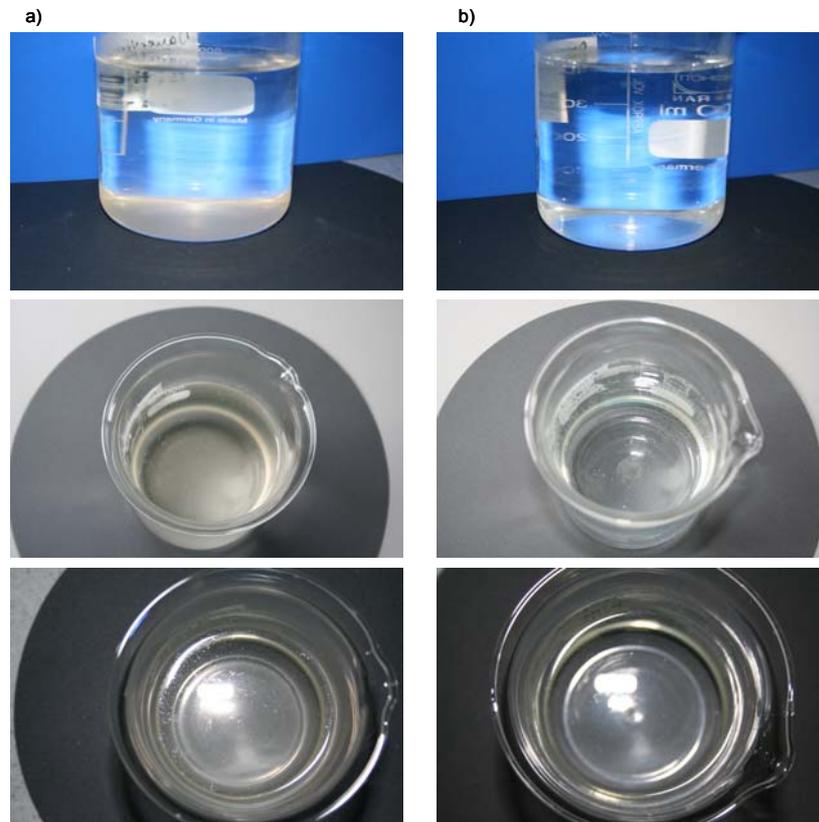


Abb. 1: Probengefäße der bei Raumtemperatur verdunstenden Wasserproben nach 11 Tagen Standzeit, a) Wasser der Vergleichsprobe ohne und b) Wasser der KS-Probe mit Betrieb des Kalkschutzgerätes.

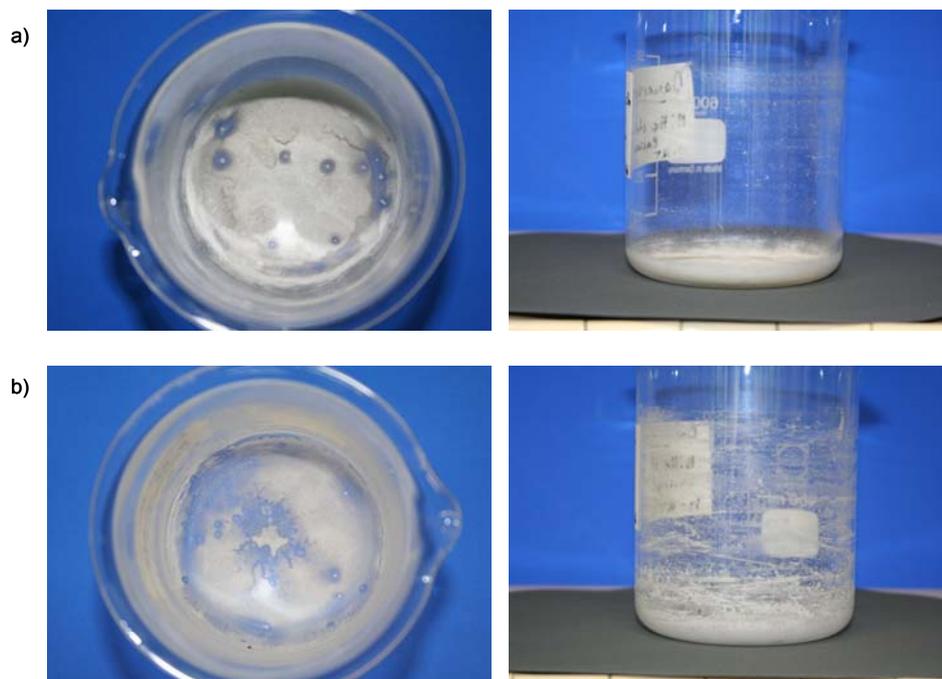


Abb. 2: Probengefäße nach vollständiger Verdunstung der Wasserproben bei Raumtemperatur, a) Vergleichsprobe ohne und b) KS-Probe mit Betrieb des Kalkschutzgerätes.

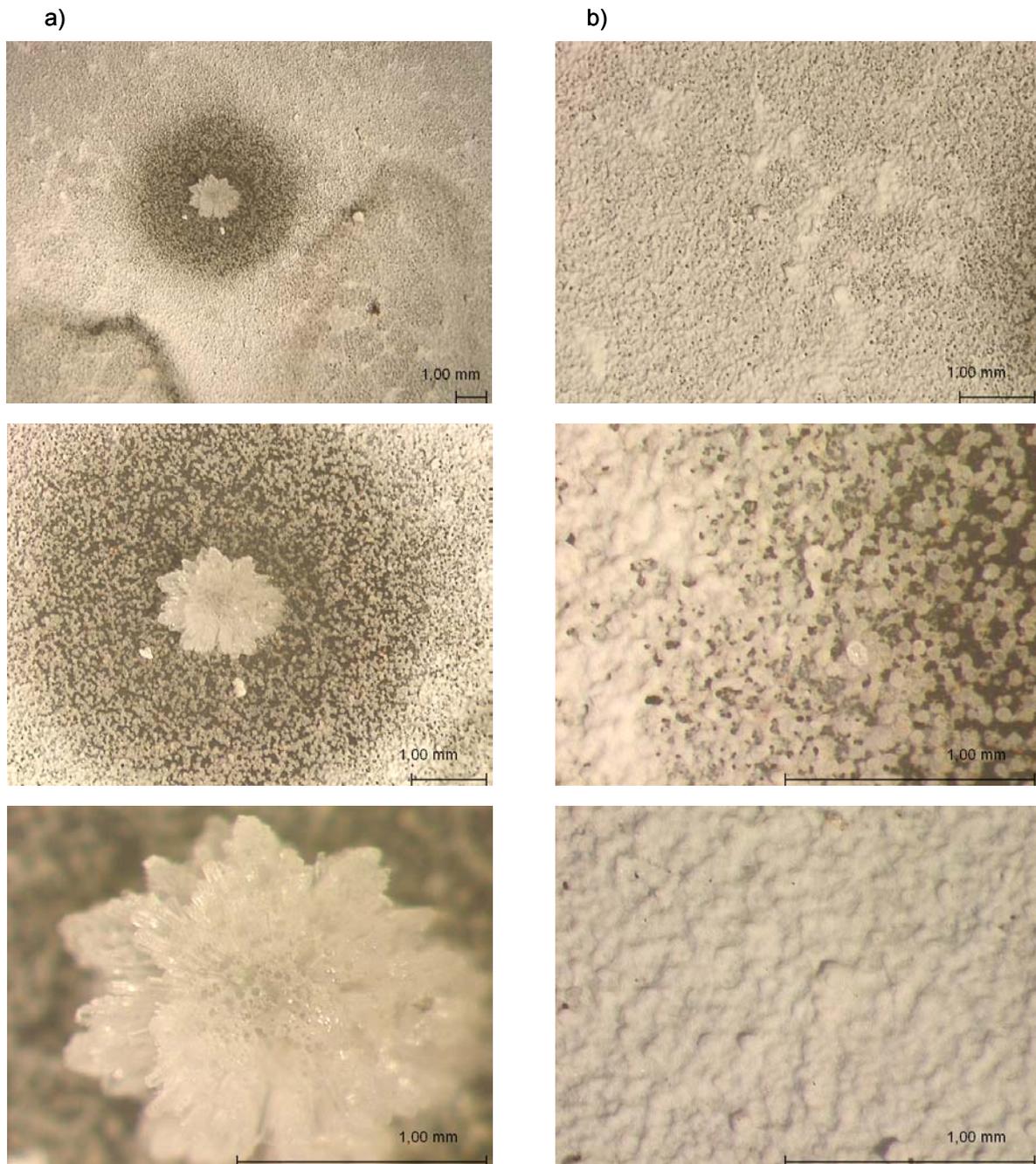


Abb. 3: Stereomikroskopische Aufnahmen des nach Verdunstung bei Raumtemperatur gebildeten Bodenbelages im Gefäß der V-Probe (ohne Betrieb des Kalkschutzgerätes).

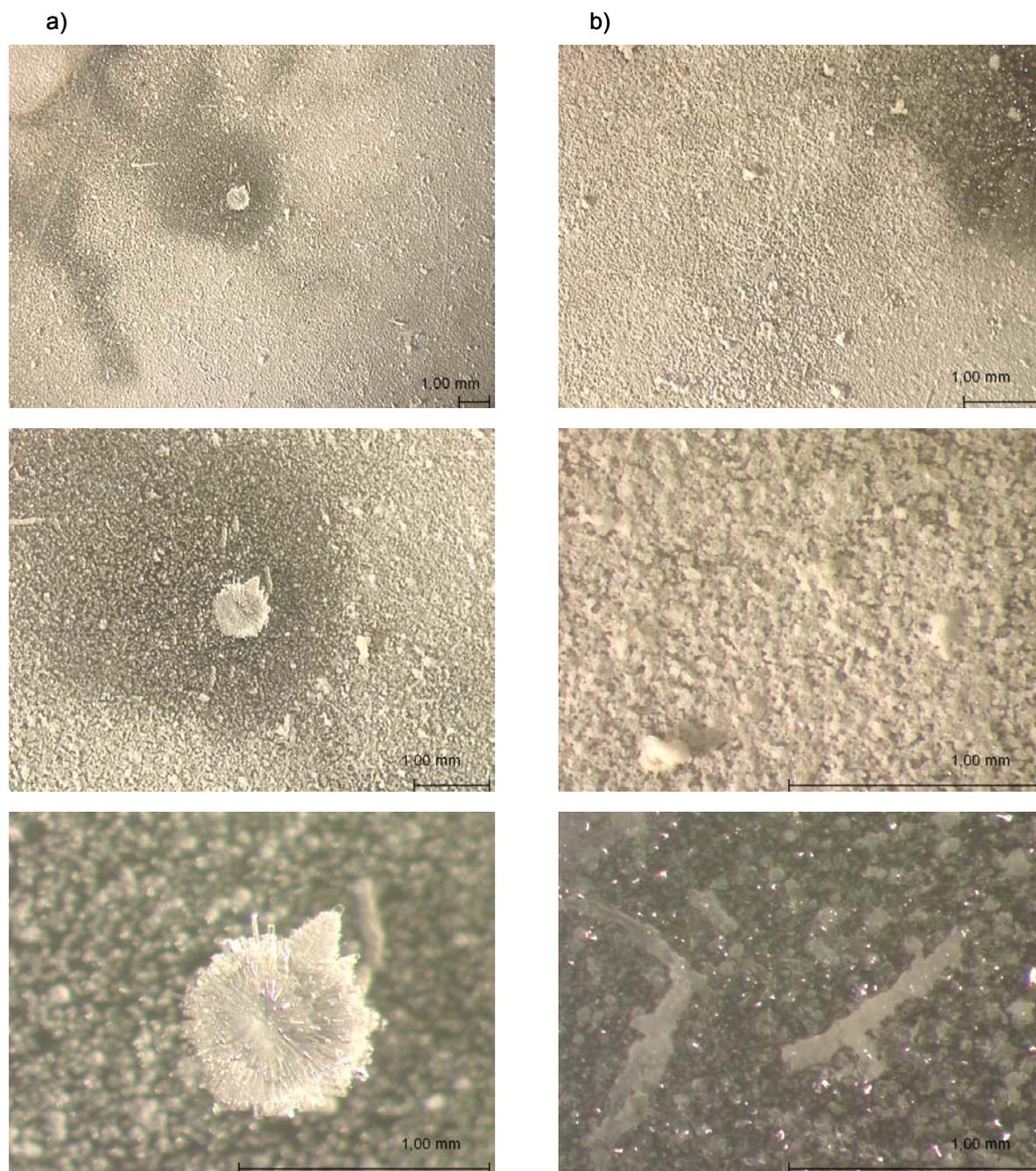


Abb. 4: Stereomikroskopische Aufnahmen des nach Verdunstung bei Raumtemperatur gebildeten Bodenbelages im Gefäß der KS-Probe (mit Betrieb des Kalkschutzgerätes).

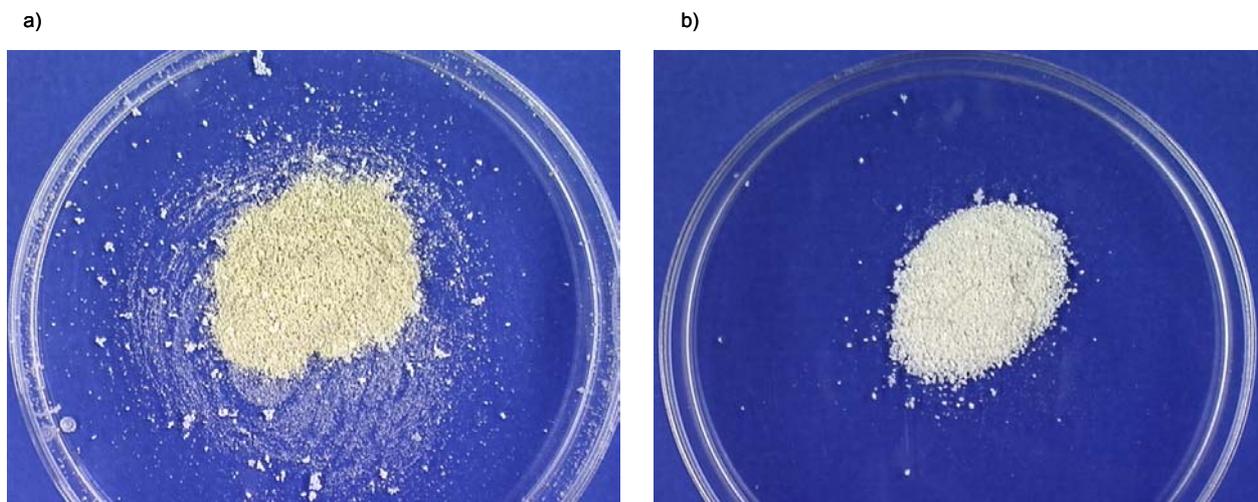


Abb. 5: Pulverförmige Proben von den Ablagerungen nach deren Herauslösen aus den 75°C – Gefäßen (nach vollständiger Verdunstung): a) Vergleichsprobe ohne und b) KS-Probe mit Betrieb des Kalkschutzgerätes.

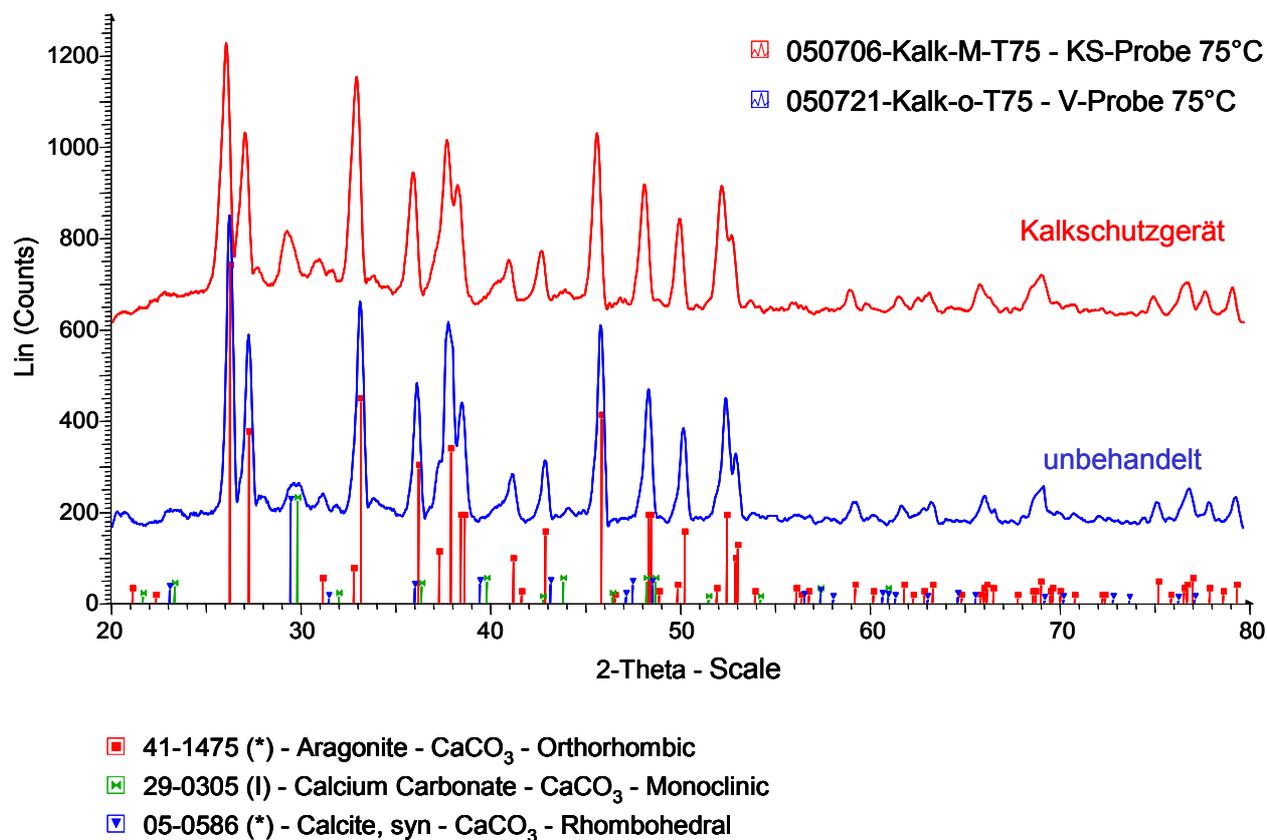


Abb. 6: Röntgenspektren von den bei 75°C verdunsteten Proben (blaue Kurve unten V-Probe ohne, rote Kurve oben KS-Probe mit Betrieb des Kalkschutzgerätes).

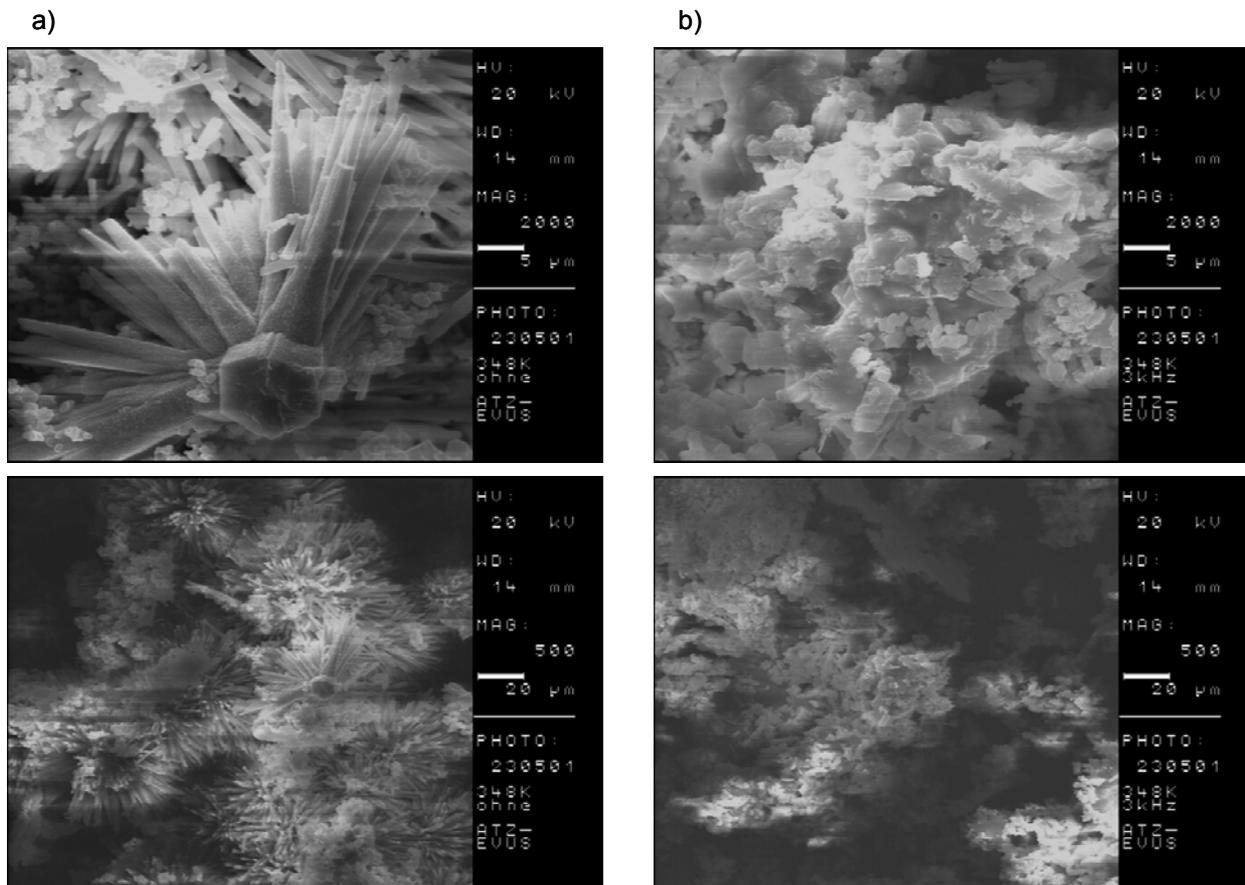


Abb. 7: REM-Aufnahmen von a) stängelartig erstarrten Kristallitformen (V-Probe 75°C) und b) überwiegend globular und feinstkristallin ertsarten Kristallen (KS-Probe mit Betrieb des Kalkschutzgerätes).

Weitere vergleichende REM-Aufnahmen finden sich im Anhang 2.