Prof. Dr. Peter M. KunzBIO-LOGIK-CONTROL

Am Oberen Luisenpark 2 D-68165 Mannheim 2: 0621/318804-70

≞: 0621/318804-71

 \boxtimes : peter.m.kunz@t-online.de



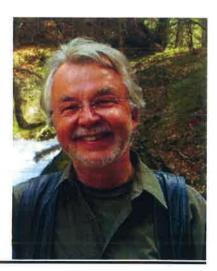
BIO-LOGIK-CONTROL ◆

Am Oberen Luisenpark 2 ◆ D-68165 Mannheim

An Herrn Geschäftsführer Marc Flettner ION Deutschland GmbH Gesellschaft für Umwelttechnik Hirschburgweg 5 40629 Düsseldorf 03.07.2018

Zink im Wasser – ein Metall mit interessanten Effekten für die Calciumcarbonat-Ausfällung





Prof. Dr. Peter M. Kunz

Gliederung

- Ausgangssituation
- Zink das Metall in verzinkten Wasserleitungen und auch sonst wo
- Calciumcarbonat Formen im Wasser, insbesondere wenn das Wasser erwärmt wird (Aragonit-Bildung versus harte Kalk-Ablagerungen)
- Korrosion von Metallen speziell von Zink und entlang der Spannungsreihe
- Wasserkreislauf-Systeme –Scaling-Prozesse
- Das Prinzip des AQUABION®
- Untersuchungsergebnisse zur Zink-Herauslösung beim AQUABION®
- Bilanzierungsüberlegungen (Gewichtsabnahme des AQUABION®)
- Gesundheitliche Aspekte von Zink im Wasser, wenn es konsumiert wird (WHO und Trinkwasser-Verordnung)
- Zusammenfassende Kernaussagen Ausblick

1 Ausgangssituation

Die Firma ION Deutschland GmbH vertreibt ein Zink-Opferanodensystem (AQUABION®) zur galvanischen Wasserbehandlung gegen Korrosion und Kalkablagerungen. Auf die Inhalte in der schwedischen website www.aquabion.se reagierte Prof. Kenneth M. Persson von der Technischen Universität Lund (https://www.lunduniversity.lu.se/lucat/user/73fa053aff3d26a31e6e4ae893da9d9e) öffentlich mit Einschätzungen zum Thema galvanische Wasserbehandlung mit Zink, zu denen hier eine wissenschaftliche Diskussion angeregt wird.

2 Zink das Metall in verzinkten Wasserleitungen und auch sonst wo

Auf <u>www.chemie.de</u> liest man, dass "Zink ein chemisches Element mit dem Symbol "Zn" und der Ordnungszahl "30" ist. Zink wird zu den Übergangsmetallen gezählt, nimmt aber darin eine Sonderstellung ein, da es wegen der abgeschlossenen d-Schale in seinen Eigenschaften eher den Erdalkalimetallen ähnelt. Es ist ein bläulich-weißes sprödes Metall und wird unter anderem zum Verzinken von Eisen- und Stahlteilen sowie für Regenrinnen verwendet."

Die Zinkgehalte im Boden liegen nach (www.initiative-zink.de/) zwischen 10 und 300 mg/kg. In Erzlagerstätten kommt Zink durch natürliche geologische und geochemische Prozesse zwischen 5 bis 15 % angereichert (50.000 bis 150.000 mg/kg) vor. Das Erz enthält Zink meist als Sphalerit oder Wurtzit, es heißt auch Zinkblende (ZnS). Das auf etwa 55 % an Zink angereicherte Zinkerz enthält im Konzentrat noch circa 20 % Schwefel. Außerdem bringen Zinkkonzentrate immer Eisen, Blei und Silber in unterschiedlichen Anteilen mit, weil diese Elemente in den Erzen oft gemeinsam vorkommen (www.initiative-zink.de/basiswissen/das-metall-zink/zinkerzeugung/). Daneben kommen auch nicht unerhebliche Mengen an Cadmium vor, da Zink und Cadmium miteinander vergesellschaftet sind [Kunz, P.M., E. Böhm, U. Hauser: Bericht zum Cadmium-Hearing Berlin (Nov. 1991)].

Aus WIKIPEDIA [https://de.wikipedia.org/wiki/Zink] übernommen: "Ein weiteres Zinkerz ist Galmei womit sowohl Smithsonit (auch Zinkspat) ZnCO₃ (ca. 52 % Zink) als auch Willemit Zn₂[SiO₄] bezeichnet werden. Daneben existieren noch seltenere Zinkmineralien wie unter anderem Zinkit (auch Rotzinkerz) ZnO (ca. 73 % Zink), Hemimorphit Zn₄(OH)₂[Si₂O₇] (54 % Zink), Adamin Zn₂(AsO₄)(OH) (ca. 45 % Zink), Minrecordit CaZn[CO₃]₂ (ca. 29 % Zink) und Franklinit (Zn,Fe,Mn) (Fe₂Mn₂)O₄ (16 % Zink). Insgesamt sind zurzeit (Stand: 2010) über 300 Zink-Minerale bekannt."

Rohre aus verzinktem Stahlrohr wurden in der Sanitär- und Heizungstechnik lange Jahre eingesetzt, heute sind sie überall dort häufig anzutreffen, wo das Wasser sich nicht über 60 °C erwärmt oder erwärmt wird, bspw. in der Klimatechnik. Je nach Zusammensetzung der im Wasser enthaltenen Mineralien bildet sich nämlich an der Zinkauflage in Verbindung mit Sauerstoff in der Regel eine Oxidschicht, die das Rohrmaterial vor Korrosion schützt. Die Wirksamkeit und Haltbarkeit des Zinküberzuges hängt im Wesentlichen vom Herstellungsverfahren und der Wasserbeschaffenheit, jedoch auch vom Kontakt zu anderen Metallen ab (Stichwort "Elektrolyse", http://www.meisinger-

ingenieurleistungen.de/trinkwasserinstallation-rohrleitungsmaterialien-im-vergleich/). Wenn das Wasser heiß wird, wird diese Oxidschicht chemisch instabil, wodurch zunächst die Zinkschicht und dann der Stahl korrodieren.

Alle Metalle unterliegen bekanntlich in wässrigen Systemen der Korrosion, somit sind, wenn auch nur in Spuren alle Metalle im Wasser wiederzufinden, die in den Legierungen der Rohrleitungen, Armaturen und sonstigen metallischen Körpern enthalten sind. Das Regelwerk der WHO und in Europa sieht dazu Grenz- und Richtwerte vor, die in Kapitel 9 widergegeben sind: Für Zink gibt die WHO einen für Verbraucher akzeptierbaren Richtwert von 3 mg/L an, in Europa ging es seit 1972 zwischen 0,1 (EU) und 5 mg/L (TrinkwV) hin- und her: 1990 sah die TrinkwV als Richtwert 5 mg/L nach 12 stündiger Stagnation nach 2 Jahren und bis 2 Jahren nach der Installation vor. Aktuell haben die Recherchen ergeben, dass es seitens der EU keine Grenz- und Richtwerte für Zink im Trinkwasser gibt.

Die Elution von Metallen aus Metalloberflächen durch Korrosion (elektrochemische Metall-Auflösung) ist mindestens allen Fachleuten bekannt; insofern verwundert es niemanden, dass nicht auch aus "rostfreien" Edelstählen, wie dem V4A-Stahl "WNr. 1.4401 (X5CrNiMo17-12-2), AISI 316", der im DVGW Arbeitsblatt W541: Grundlage für die Anforderungen an Rohre aus nichtrostenden Stählen für die Trinkwasser-Hausinstallation (neben 1.4404, 1.4521 und 1.4571) gelistet ist, Spurenelemente eluiert werden, die in Grafik 2.1 gelistet sind. Dieser Edelstahl ist auch häufig in Wasserkochern als Heizfläche verwendet.

chädlich:	ini, Spureneieni	ente, Im Allgemeinen nicht
ement	bis %	
AJ	0,10	
B	0.007	
Ca	0.02	
Cu ti	0.8	
Мо	0.7	
N	0.11	MaxWerte sonstiger Spuren:
Nb	0.10	As. Sn, Sb, Zr, Te, Ce, Cd Se, Zn
Ti	0.10	max. je 0.01 %
V	0.20	
Co	0.50	
W	0.20	

Grafik 2.1 Spurenelemente in austenitischem Edelstahl (Ingrid Hofmann, Deutsche Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH & Co. KG <u>www.dew-stahl.com</u>

3 Calciumcarbonat – Formen im Wasser, insbesondere wenn das Wasser erwärmt wird (Aragonit-Bildung versus harte Kalk-Ablagerungen

Calciumcarbonat (CAS-Nr 471-34-1) kommt in der Natur vorwiegend in drei Modifikationen vor:

- o als Calcit (Kalkspat, Doppelspat, Kreide) → trigonal,
- o als Aragonit (in Coccolith: Schalen von Algen, fossil in Kreide) → orthorhombisch
- o als Vaterit → hexagonal

ist es Element in sedimentär gebildetem Kalkstein, metamorphem Marmor, Tropfstein, Kalkschiefer, Kreidefelsen sowie den Sedimentgesteinen Oolith und Stromatolith. In der belebten Natur kommt Calciumcarbonat im u.a. im Außenskelett von Krebsen, Korallen, Muscheln und Schnecken vor. Weitere Modifikationen sind

- o Monohydrocalcit (Monohydrat von Calciumcarbonat) und
- Ikait (Hexahydrat von Calciumcarbonat)

Calcit

Calcit (Kalzit, Kalkspat, Doppelspat) ist ein sehr häufig vorkommendes Mineral aus der Mineralklasse der Carbonate und Nitrate, CaCO₃ – chemisch Calciumcarbonat. Die Molmasse beträgt 100,087 g/mol, die Wasserlöslichkeit von Calcit wird mit 0,00066 g/100 g H₂O bei 20 °C angegeben. [http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_caco3.htm (08.06.2018)]

Calcit kristallisiert trigonal und entwickelt verschiedene Kristall- bzw. Aggregatformen. In reiner Form ist Calcit farblos und durchsichtig. Durch vielfache Lichtbrechung aufgrund von Gitterbaufehlern oder polykristalliner Ausbildung kann er weiß erscheinen, wobei die Transparenz entsprechend abnimmt, und der Kristall durch Fremdbeimengungen eine gelbe, rosa, rote, blaue, grüne, braune oder schwarze Farbe annehmen kann (siehe Tabelle 3-1).

Entstehung magmatisch, sedimentär und metamorph; als Kristalle in Klüften fast aller Gesteine; als Absatz bei Quellen (Kalksinter-Terrassen); in Höhlen (Stalagmiten und Stalaktiten). [http://www.seil-nacht.com/Minerale/calcarag.htm (08.06.2018)]. Calcit kann sowohl massiv (Kesselstein) als auch körnig, faserig oder in Kristallen auftreten und zeigt in Kristallform den höchsten Formenreichtum aller Minerale. Kalkstein ist ein Sedimentgestein. Es tritt allein oder vergesellschaftet mit anderen Mineralien auf. Häufig entstand/entsteht Calcit durch Biomineralisation. Die Kapseln von Seeigeln sind aus Calcit-Einkristallen aufgebaut. Die weitaus größten Calcit-Vorkommen gehen auf Meeresablagerung zurück. Auch Korallenriffe bestehen teilweise aus Calcit. [www.seilnacht.com/Minerale/calcarag.htm (08.06.2018)]

Exkurs zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und zur Wasserhärte

In Kohlensäure-haltigem Wasser wandelt sich Calciumcarbonat zu wasserlöslichem Calcium-hydrogencarbonat um

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2$$
 $Ca^{2+} + 2 HCO_3^-$ (Carbonat-Gleichgewicht)

Die dabei entstehenden Calcium-Ionen machen einen großen Teil der Wasserhärte in wässrigen Lösungen aus.

Der Gehalt an gelösten Calcium- und Magnesiumverbindungen im Wasser bestimmt die Wasserhärte. Je höher deren Anteil ist, desto härter ist das Wasser. Calcium und Magnesium werden deshalb auch als Härtebildner bezeichnet. Die Härte wird in Millimol pro Liter (mmol/L) früher eher üblich in Grad deutscher Härte (°dH) angegeben. Nach § 9 des Waschmittelgesetzes (WRMG; Wasch- und Reinigungsmittelgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juli 2013 (BGBI. I S. 2538), das zuletzt durch Artikel 3 des Gesetzes vom 18. Juli 2017 (BGBI. I S. 2774) geändert worden ist) wird Wasser in drei Härtebereiche eingeteilt: über 2,5 mmol/L gilt Wasser als "hart".

Beim Erwärmen oder beim Verdunsten von hartem Wasser wird das Hydrogencarbonat wie im oben dargestellten Carbonat-Gleichgewicht wieder zum CaCO₃ zurückgebildet. In Wasserrohren oder an Heizstäben bildet sich Calcit, als **Kesselstein** bezeichnet. [www.seilnacht.com/Chemie/ch_caco3.htm (08.06.2018)]

Ab einer Meerestiefe von 3.500 Metern, der so benannten Calcit-Kompensationstiefe, löst sich Calcit vollständig in Wasser. Daher bleiben in dieser Tiefe weder calcithaltige Sedimente noch Muschelschalen oder Skelette erhalten. [www.seilnacht. com/Minerale/calcarag.htm (08.06.2018)]

Aragonit

Die nachfolgenden Ausführungen sind, wenn nicht anders vermerkt, am 08.06.2018 aus https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&mineral=Aragonit sowie https://www.steine-und-minerale.de/atlas.php?f=2&l=A&name=Aragonit übernommen: Aragonit ist ein häufig vorkommendes Mineral aus der Mineralklasse der Carbonate. Es kristallisiert in unterschiedlichen Formen (siehe Tabelle 3.1): Prismatische Kristalle kommen ebenso vor wie Mineral-Aggregate, die kugelig bzw. oolithisch gebändert, säulig und dendritisch (bäumchenartig) sowie parallelfaserig, radialstrahlig oder nadelig sein können.

In reiner Form ist Aragonit farblos und durchsichtig. Durch vielfache Lichtbrechung aufgrund von

Gitterbaufehlern oder polykristalliner Ausbildung kann er aber auch weiß erscheinen. Aragonit ist das namensgebende Mineral einer Gruppe von Mineralen ähnlicher Struktur und/oder Zusammensetzung, der Aragonitgruppe (erstmals gefunden in "Aragonien").

Vorkommen: In Hohlräumen vulkanischer Gesteine, in der Oxidationszone von Erzlagerstätten (Aragonit-Eisenblüte); als Ausfällung im Meerwasser (Rotes Meer); in Schwefel-Lagerstätten (Ätna); als Ausfällung bei Quellen; die Schalen vieler Muscheln und Schnecken bestehen aus Aragonit. [http://www.seilnacht.com/Minerale/calcarag.htm vom 08.06.2018]

Vom Aragonit existieren mehrere Farb- und Formvarietäten:

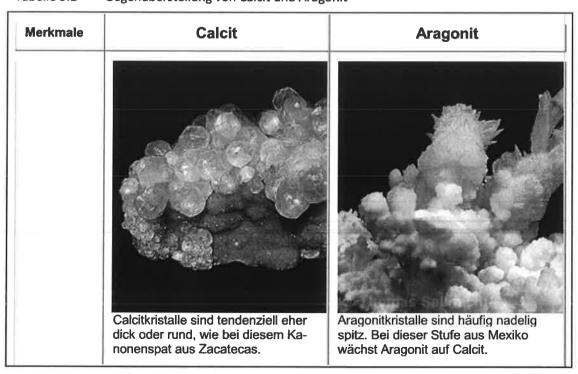
- Eisenblüte: korallenartiges Wachstum bei überwiegend weißer oder weiß-gräulicher Farbe; selten werden auch hellblaue bis blass-blaugrüne Eisenblüten gefunden
- Erbsenstein oder auch Pisolith: meist konzentrische Schalen bzw. radialstrahlige Kugeln bei überwiegend weiß-gräulicher Farbe
- Nicholsonit: durch Beimengungen an <u>Smithsonit</u> (Zn[CO₃]) meist weiß, gelblich, grünlich oder schwach rosafarben
- Sprudelstein: wellenförmiger, meist weiß, grau, gelblich oder rötlich gebänderter Kalksinter
- Sr-Aragonit: strontiumhaltiger Aragonit
- Tarnowitzit: durch feinverteilte Einschlüsse von Cerrusit (Pb[CO₃]) meist weiß, grau bis schwarz oder gelb gefärbt

Aragonit ist unter gewöhnlichen Umständen (20 °C und Atmosphärendruck) metastabil, die stabile Phase ist das Calcit. Es genügen die Anwesenheit von Lösungsmittel oder die Ausübung eines verhältnismäßig geringen Druckes, zum Beispiel in einem Mörser, um Aragonit in Calcit umzuwandeln.

Aragonit wird in Süßwasser wenig abgeschieden, die einzelnen Vorkommen sind charakteristisch für marine Milieus. Da Magnesium die Bildung von Aragonit gegenüber derjenigen von Calcit begünstigt, entsteht heute im marinen Milieu bevorzugt Aragonit. Neben Magnesium verschieben auch Spuren anderer Metalle wie Strontium, Blei, Barium und Calciumsulfat sowie Temperaturen über 50 Grad Celsius das Gleichgewicht auf die Seite des Aragonits.

Aragonit ist Hauptbestandteil des Perlmutts und daher der Perlen. Auch das Skelett der Steinkorallen besteht aus Aragonit.

Tabelle 3.1 Gegenüberstellung von Calcit und Aragonit



Wachs- tums- bedingun- gen	Beim Ausgasen von CO ₂ aus der wässrigen Calciumhydrogencarbo- nat-Lösung bildet sich Calcit.	Magnesium-Ionen in der Kristallisati- ons-Lösung verhindern das Calcit- Wachstum und begünstigen das Wachsen des Aragonits.	
Zusam- men- setzung	Calciumcarbonat (CaCO₃) Oft Mangangehalte, aber auch Mischreihen mit anderen Carbonaten, häufig Spuren von Blei, Eisen, Zink, Barium, Strontium oder Cobalt	Calciumcarbonat (CaCO ₃) Es sind nur sehr geringe Verunreinigungen anderer Elemente vorhanden.	
Löslichkeit in Säuren	In Säuren wie Salzsäure unter Aufbrausen und Entwicklung von Kohlenstoffdioxid CO ₂ :	Bildet ebenfalls mit Säuren CO ₂ ; löst sich in kohlesäurehaltigem Wasser aber besser als Calcit. Die bessere Löslichkeit des Aragonits ermöglicht einen chemischen Nachweis.	
Kristall- System	Trigonales System	Orthorhombisches System	
	Kristalle kommen sehr häufig vor, die drei Grundformen Rhombo- eder, Skalenoeder und Prismen sind typisch, es existieren zahlrei- che Trachten:	Ausgeprägte Kristalle mit gut erkenn- baren Prismen, Pinakoiden und Dipy- ramiden sind sehr selten, meist finden sich nadelige oder stalaktitische Ag- gregate.	
Kristalle	Rhombo- Skaleno- eder eder Prisma	k b	
Zwillinge	Zwillinge kommen beim Calcit in vielen Formen vor und sind bei Sammlern begehrt:	Aragonit ist oft verzwillingt, wie bei diesem Drilling aus Minglanilla in Spanien:	

Vaterit

Die nachfolgenden Ausführungen sind wie oben, wenn nicht anders vermerkt, am 08.06.2018 aus https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Vaterit auszugsweise übernommen: Vaterit ist ein eher selten vorkommendes Mineral eben auch aus der Mineralklasse der Carbonate. Es kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem und entwickelt nur kleine, faserige bis prismatische Kristalle mit hexagonalem Habitus bis etwa 0,1 mm oder sphärolithische Aggregate. Vaterit bildet sich durch hydrothermale Abscheidung bei niedrigen Temperaturen in mineralreichen Quellen, aber auch in organischen Geweben: Bestandteil von Gallen- und Nierensteinen. Begleitminerale sind neben Calcit und Aragonit unter anderem noch Tobermorit und Kaolinit.

Weitere Carbonat-Mineralien

Dazu zählen außer den oben ausführlicher dargestellten Calciten, Aragoniten und dem Vaterit

- ➤ Smithsonit: ZnCO₃ (Zink-Carbonat),
- ➤ Dolomit: (CaCO₃·MgCO₃) und
- Cerrusit: PbCO₃.(Blei-II-Carbonat; Weißbleierz)

Smithsonit

Die nachfolgenden Ausführungen sind, wenn nicht anders vermerkt, am 08.06.2018 aus <u>www.steine-und-minerale.de/atlas.php?f=2&l=S&name=Smithsonit</u> auszugsweise übernommen: Smithsonit (ZnCO₃, Zink-Carbonat) wird auch als Zinkspat oder Edelgalmei bezeichnet. Er kristallisiert trigonal, in reiner Form ist er farblos und durchsichtig. Durch vielfache Lichtbrechung aufgrund von Gitterbaufehlern oder polykristalliner Ausbildung kann er aber auch durchscheinend weiß sein.

Smithsonit wurde neben anderen Galmei-Mineralien bis Ende des 18. Jahrhunderts als Zink-Lieferant zur Herstellung von Messing über eine Zementation (das bei Erwärmung gasförmig aus dem Galmei dissoziierende Zink diffundiert in Kupferplättchen und es bildet sich Messing als Legierung).

Dolomit

Die Ausführungen sind aus http://www.steine-und-minerale.de/atlas.php?f=3&l=D&name=Dolomit%20(Gestein) am 08.06.2018 übernommen: Dolomitstein besteht zu mindestens 90 Prozent aus dem Mineral Dolomit: chemische Formel CaMg(CO₃)₂, (CaCO₃·MgCO₃). Bei geringeren Dolomit-Gehalten liegt ein dolomitischer Kalkstein vor. Dolomitstein ist im Idealfall weiß, häufig elfenbeinfarben, hellgrau, graugelb oder grüngrau. Dolomitgesteine entstanden entweder durch die primäre Ausfällung von Dolomit oder durch die sekundäre Dolomitisierung von Kalkschlamm. Neuere Forschungen zeigen an rezenten Beispielen von Lagunen in Brasilien die Bedeutung von Schwefelbakterien und Fäulnis für die Dolomit-Genese. [Krause et al.: Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic modern seawater salinity. New insight into an old enigma. In: Geology 40. Nr. 7, 2012].

Granulierter Dolomit wird als kieselsäurefreies (SiO_2 -freies) Filtermaterial in der Wasseraufbereitung verwendet. Für verschiedene weitere Einsatzbereiche in der Wasseraufbereitung wird Dolomit bei ca. 900 °C aus Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) zu gebranntem Dolomit ($CaMgO_2 = CaO \cdot MgO$). Bei niedrigerer Brenntemperatur entsteht halbgebrannter Dolomit ($CaCO_3 \cdot MgO$) auch Magno genannt, der in der Trinkwasseraufbereitung zur Entsäuerung (Bindung von überschüssigem CO_2) eingesetzt wird. Dabei reagiert vorzugsweise die MgO-Komponente.

Cerrusit

Die nachfolgenden Ausführungen sind wie oben, wenn nicht anders vermerkt, am 08.06.2018 aus https://www.edelsteine-mineralien-gemotion.at/mineralien/cerrusit/ übernommen: Cerussit, auch Weißbleierz genannt, ist chemisch gesehen Blei-II-Carbonat. Cerussit kristallisiert orthorhombisch und entwickelt meist prismatische, plattige oder pyramidale Kristalle, aber auch feinkörnige und pulvrige Aggregate.

Cerussit ist ein typisches Mineral in der Oxidationszone von karbonathaltigen Blei-Lagerstätten und entsteht unter anderem aus Galenit (Bleiglanz). Hier tritt es in Gesellschaft mit Mineralien wie Smithonit (s.o.), aber auch Anglesit, Malachit, Hemimorphit, und Pyromorphit vermengt. In Verbindung

mit letzterem bildet er weißlich-graue bis braune Überzüge, die Bleierde genannt werden. Durch feinverteilten Bleiglanz schwarz gefärbter Cerussit (s.o.) wird Schwarzbleierz genannt.

Weitere bekannte Carbonate sind:

- Ammonium-Carbonat: (NH₄)₂CO₃, bekannt als Hirschhornsalz
- ➤ Kalium-Carbonat: K₂CO₃, bekannt als Pottasche
- Magnesium-Carbonat: MgCO₃, bekannt als Magnesia (Bitterspat)
- Natriumcarbonat: Na₂CO₃, bekannt als Soda oder Waschsoda
- Natriumhydrogen-Carbonat: NaHCO3, bekannt als Natron (Speisenatron)

Exkurs zur Entstehung von wasserlöslichen Carbonaten – Ausgang für hartes Wasser

Die Alkali-Carbonate sind relativ gut wasserlöslich, während die anderen nur schwer löslich sind. Die wässrigen Lösungen reagieren stark alkalisch: Das Carbonat-Ion CO₃ ²⁻ reagiert als Base mit einem Wasser-Molekül zu einem Hydrogencarbonat-Ion und einem Hydroxid-Ion:

Mit starken Säuren zersetzen sich die Carbonate und Hydrogencarbonate unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und der entsprechenden Salze. Natriumcarbonat reagiert zum Beispiel mit Salzsäure zu Natriumchlorid, Wasser und Kohlenstoffdioxid:

Calcit und Aragonit-Bildung bei der Erwärmung bzw. beim Verdunsten von Wasser

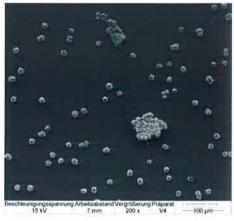
Während bisher vorwiegend betrachtet wurde, wie die Abscheidung von CaCO₃ geo-morpho-logisch, (bio-)chemisch in der Vergangenheit abgelaufen ist, soll nun betrachtet werden, was aus den (rückgelösten) Carbonaten im Trink- und Brauchwasser entsteht, wenn Calzium-haltiges Wasser erwärmt wird, in dem sich die rückgelösten Hydrogencarbonate (wie oben skizziert) befinden:

Beim Erwärmen oder beim Verdunsten von hartem Wasser wird wie im oben dargestellten Carbonat-Gleichgewicht dargestellt CaCO₃ gebildet. In Wasserrohren oder an Heizstäben bildet sich im Regelfall Calcit, auch als **Kesselstein** bezeichnet [http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_caco3.htm (08.06.2018)].

Dies ist die gängige Betrachtung in allen Lehrbüchern. Weitgehend unberücksichtigt geblieben ist, was Coetzee et al., [Coetzee P.P., M. Yacoby, S. Howell (1996) *The role of zinc in magnetic and other physical water treatment methods for the prevention of scale,* Water SA 22 p. 319-326] zum Einfluss von Metallen im Wasser publiziert haben, als sie sich mit den beobachteten Effekten von physikalischen – und darunter auch speziell magnetischen – Wasserbehandlungssysteme beschäftigt haben: Die Autoren stellten damals fest, dass Spuren von Zink, die aus den Magneten und metallischen Oberflächen der Gehäuse herausgelöst worden waren, ausreichten, um "the nucleation rate of calcium carbonate slow down and also promote its crystallisation in the aragonite rather than the calcite form even under conditions where calcite would be the preferred crystal form."

1998 quantifizierten Coetzee et al. vom Department of Chemistry and Biochemistry, Rand Afrikaans University, PO Box 524, Johannesburg 2006, South Africa [Coetzee P.P., M. Yacoby, S. Howell and S Mubenga (1998) Scale reduction and scale modification effects induced by Zn and other metal species in physical water treatment, Water SA Vol. 24 No. 1 January 1998 p. 77-84] "a minimum Zn/Ca mass ratio of 0.06×10^3 was required for Zn to cause measurable effects. At Ca > 300 mg/L addition of Zn of up to 100 mg/L had a negligible effect on nucleation rate and crystal morphology. Cu was found to be only half as effective as Zn while Mg required to be present at concentrations 1.000 times more than Zn to produce comparable effects. Colloidal Fe₂O₃ caused a decrease in induction time. The direct effect of Zn on scale reduction in laboratory tests amounted to about $77 \pm 6 \%$ and was achieved with 300 mg/L Ca solutions to which 200 mg/L Zn was added.

Werner, A. untersuchte 2008 den AQUABION° AB-S15 in Kalk-haltigem Trinkwasser [*Untersuchungen zur Wirksamkeit der chemischen und physikalischen Wasserenthärtung*, Facharbeit Alexander-von-Humboldt-Gymnasium, Schweinfurt, Kollegstufe 2008] und fand nach 30 Minuten Zirkulation durch den AQUABION° AB-S15 in REM-Aufnahmen deutliche Veränderungen in der Morphologie der Kristalle (Abb. 3.1a und b): "Anstatt mehrerer kleinerer Aggregate sind nun viele kleine Aggregate sowie einige besonders große Kalkkristallaggregate vorhanden, die einen Durchmesser von nahezu 100 μm besitzen.



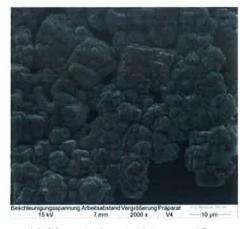


Abbildung 3.1a 200x vergrößert

Abbildung 3.1b 2.000x vergrößert

Ähnliche Beobachtungen kann man im Haushalt machen, wenn man sich einen neuen Wasserkocher kauft: Die Heizplatte aus Edelstahl eluiert anfänglich genügend Metall-Ionen (siehe oben Grafik 2.1), dass sich das Calciumcarbonat in Plättchen-artiger oder kugeliger Form abscheidet und nicht als Kesselstein (Calcit) auf der Tauscherfläche inkrustiert, so dass sie abgewischt oder mit dem Wasserfluss aus Rohrleitungen ausgetragen werden kann.

Nimmt man die oben angegebene Zahl von Coetzee et al. (1998) von 0,00006 Zn-Ionen im Verhältnis zu 1 Ca-Ion als gegeben an, dann heißt das im Umkehrschluss, dass ein Zn-Ion dazu führt, dass 16.000 Ca-Ionen in die Aragonit-Form des Calciumcarbonats gewandelt werden.

Freij et al. [Freij, S. J., A. Godelitsas, A. Putnis: *Crystal growth an dissolution processes at the calcitewater interface in the presence of zinc ions*, Journal of Crystal Growth 273 p. 535-545 (2005) beschreiben, dass durch Anlagerung von Zink an Calcit-Oberflächen ebenfalls die Aragonit-Bildung verstärkt wird.

4 Korrosion von Metallen speziell von Zink und entlang der Spannungsreihe

"Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt … . In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer oder metallphysikalischer Natur sein. [nach DIN EN ISO 8044 Korrosion von Metallen und Legierungen- Grundbegriffe: www.din.de/de/norm-entwurf/din-en-iso-8044/224898155 (Stand 02-2015)]. Bei Korrosion handelt es sich immer um ein Korrosionssystem, das sich wechselseitig beeinflusst (s. Grafik 4.1).



Grafik 4.1 Korrosionssystem [Vorlesung Galetz, 2014, www.metalle.uni-bayreuth.de/de/download/teaching_downloads/Vorl_Metalle2/Vorlesung-Bayreuth_WS2014_waessrige-Korrosion.pdf]

Wasser auf metallischen Oberflächen führt also immer zu chemischen und elektrochemischen Reaktionen, bei denen Metallionen in Lösung gehen, abhängig von der Temperatur, dem pH-Wert, dem Chlorid-Gehalt und anderen anwesenden Metallen, mit denen sich ein galvanisches Element bildet. Hier kommt die "Spannungsreihe der Metalle" ins Spiel: Grafik 4.2.

Die elektrochemische Spannungsreihe (RedOx-Reihe) ist eine Auflistung von RedOx-Paaren nach ihrem Standardelektrodenpotenzial (= RedOx-Potenzial unter Standardbedingungen. Aus der elektrochemischen Spannungsreihe lässt sich das RedOx-Verhalten eines Stoffes ableiten. Jede RedOx-Reaktion wird durch zwei Paare beschrieben; aus der elektrochemischen Spannungsreihe kann man die Richtung von Reaktionen voraussagen.

Bei Metallen bildet das Metall selbst und sein zugehöriges Ion ein RedOx-Paar:

zum Beispiel

Cu
$$Cu^{2+} + 2e^{-}$$

ist Cu die reduzierte Form ("Red...") und Cu²+ die oxidierte Form ("...ox"). Das RedOx-Potenzial gibt das Maß für die Bereitschaft der Ionen an, die Elektronen aufzunehmen. Die Ionen von Edelmetallen nehmen bereitwilliger Elektronen auf als die Ionen unedler Metalle, weshalb unter Standardbedingungen das RedOx-Potential des Cu/Cu²+-Paares mit +0,35 V deutlich positiver ist, als das des Zn/Zn²+-Paares mit -0,76 V. Das bedeutet, dass Zn (unedler) ein stärkeres Reduktionsmittel ist, also seinen Reaktionsteilnehmer reduziert und selbst oxidiert wird und Elektronen abgibt (taucht man also beispielsweise einen Zn-Stab in eine Cu²+-Salzlösung, werden die Zink-Atome unter Elektronenabgabe zu Zink²+-Ionen oxidiert, die in Lösung gehen, während die Kupfer²+-Ionen in der Lösung mit Hilfe der freigesetzten Elektronen reduziert werden und sich auf dem Zinkblech abscheiden. Die Kupferschicht kann aber nicht verhindern, dass sich der Zinkstab weiter auflöst.

Elektrochemische	Me/Me ^{r+}	Standardelektrodenpotentia 1 U ⁰ für a = 1 mol/1 [V]	Potential U für a = 10 ⁻⁶ mol/l [V]
Spannungsreihe	Na/Na	-2,71	-3,06
Spannungsrenie	Mg/Mg ²	-2,38	-2,55
	Al/Al ³⁺	-1,66	-1,78
A	Ti/Ti ²⁺	-1,63	-1,80
T	Mn/Mn ²	-1.19	-1,36
	Zn/Zn ² '	-0,76	
Unedel	Cr/Cr ³⁺	-0.74	-0.86
z.B. Eisen in 10 ⁻⁶ -	Fc/Fc ²⁺	-0.44	-0,61
molarer Lösung geht	Ni/Ni ²¹	-0,23	-0,40
dann in Lösung,	Sn/Sn ²	-0,14	-0,31
wenn das	Pb/Pb ²⁺	-0,13	
Elektrodenpotential	Fe/Fe ' '	-0,04	-0.15
größer-0.614 V ist:	н/н .	0,00	0,00
	13% Cr-Stahl(1.4021, 1.4006)	+0.28	,
->Korrosion findet	Cu/Cu ²	+0,34	+0.16
statt	Cn/Cn -	+0,52	+0,17
	Ag/Ag	+0,80	+0,45
Edel	Sauerstoffoxidation (pH = 7)	+0,82	
Luei	Cr-Ni-Stahl (1,4301), passiv	+0,83	
	Cr-Ni-Mo-Stahl (1.4401), passiv	+0,86	
V	Pt/Pt ^{4 ii}	+1,20	
3.0	Αυ/Λυ ³⁺	+1,50	+1.38

Normalpotentiale ausgewählter Metalle bei 25°C und 1 bar Druck in einmolarer und in

10⁻⁶-molarer Lösung.

Grafik 4.2 Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle [Vorlesung Galetz (2014)] Die Spannungsreihe verkürzt gefasst kann man für die ausgewählte Reihe:

^{-&}gt; Es gibt eine Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares (Me²⁺ + z* e-)

aus Grafik 4.2 ablesen, dass Zink vor Blei und vor Kupfer in Lösung geht und folgern, wenn man ein galvanisches Element aus Zink und Kupfer aufbaut, Zink in den gelösten Zustand übergeht.

Im gelösten Zustand liegt Zink also als $ZnOH^{+}(aq)$ oder als $Zn^{2+}(aq)$ vor. Auch die Form des nichtionischen $ZnCO_{3}$ (Löslichkeit 0,21 g/L) ist anzutreffen.

Die Wassertemperatur verstärkt den Oberflächenangriff (es gilt die "Faustregel": Bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 Kelvin (10 °C) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um das Doppelte).

Für feuerverzinkte Stahlrohre ist der pH-Wert von großer Bedeutung: Niedrige pH-Werte unter 6,9 führen zu schnellerem Zinkabtrag während höhere pH-Werte ab 7,9 neben geringeren Korrosionsraten die Ausbildung wirksamer Schutzschichten begünstigen [Rückert, J.: Einfluss des pH-Wertes, des Sauerstoffgehaltes und der Strömungsgeschwindigkeit von kaltem Trinkwasser auf das Korrosionsverhalten und die Schutzschichtbildung bei feuerverzinkten Stahlrohren, Werkstoffe und Korrosion 30, S. 9-34, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1979)].

Im Korrosionssystem "Zink in Wasser" spielen weiterhin hohe Sauerstoff- und Kohlensäure-Konzentrationen und hohe Salzkonzentrationen von Chloriden, Sulfaten und Nitraten eine korrosionsverstärkende Rolle. An einem Schulversuch mit Wasserstoff-abspaltenden Mineralsäuren, im Beispiel verdünnte Salzsäure (HCl) mit 1 mol/L zeigt sich an der Reaktion (in Abb. 4.1), wie schnell und wieviel Wasserstoff (H₂) gebildet wird, wenn man Zinkbleche in die verdünnte HCl-Lösung legt [www.seilnacht.com/Lexikon/reaktge.htm vom 12.06.2018]:

Die Konzentration der Salzsäure nimmt dabei anfänglich mit 0,2 mol/L*min ab. Die H₂ −Produktion steht stöchiometrisch im Verhältnis zur Zink-Auflösung. Sie hängt von den Konzentrationen der Reaktionspartner ab (bei Zinkpulver wegen der größeren Oberfläche im Vergleich zu Zinkblech wird sie höher sein).

Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion von HCl mit Zink in Abhängigkeit von der Zeit

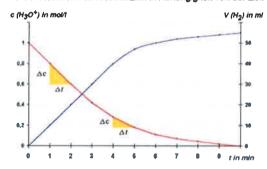


Abbildung 4.1 Wasserstoffbildung aus HCl-Lösung bei eingelegtem Zinkblech [http://www.seilnacht.com/Lexikon/reaktge.htm vom 12.06.2018]

Das Alter der verzinkten Rohre (Dauer des Einbaus) und die Stagnation des Wassers in verzinkten Rohren hat Einfluss auf die Zink-Konzentration im Wasser. Einerseits kommt es zur Korrosion, andererseits zu einer Deckschichtbildung: Rückert (1979) stellte fest, dass pH-unabhängig Sauerstoffgehalt und Strömungsgeschwindigkeit zur Anfangskorrosion führt, in sehr kurzen Zeiten es aber dann zu einer mikroskopischen Schicht aus Zinkhydroxid kommt, die zu einem starken Rückgang der Korrosionsgeschwindigkeit führt. Die Wiederauflösungsgeschwindigkeit einer Zinkhydroxid-Schicht und damit die Korrosionsgeschwindigkeit wird später vom pH-Wert und der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt, und je nachdem durch eine Carbonatisierung dieser Zinkhydroxid-Schicht stabilisiert, so dass eine weitere Auflösung von Zink an der Phasengrenze Zinkhydroxid-Schicht / Wasser unterbleibt.

Ein Abtransport von Zink-lonen in die wässrige Umgebung erfolgt über den sogenannten "Porenmechanismus" [Rückert (1979)]. Die durch die Porendiffusion in der makroskopischen Schicht bestimmten Austauschvorgänge sind hochkomplex, da sie von den Konzentrationen u.a. an Wasserstoff und

Hydrogenkarbonat-lonen dynamisch abhängt. Mit zunehmender Zeit nimmt aber die Korrosionsgeschwindigkeit ab. Für eine langfristig gute Schutzwirkung der endgültigen Deckschichten wird als Voraussetzung angenommen, dass die Umwandlung, d. h. der Zinkabbau in der makroskopischen Primärschicht so langsam erfolgt, dass ein sukzessiver Ersatz der aufgelösten zinkhaltigen Substanz durch Verbindungen der Wasserinhaltsstoffe Calcium, Silicium, Phosphor und durch aus dem Rohrwerkstoff stammendes Eisen erfolgen kann und damit eine weiterhin dichte, festhaftende Deckschicht erhalten bleibt - ein Fall, der allerdings bei niedrigen pH-Werten nicht gegeben ist [Rückert (1979)]. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn durch Ablagerungen von Wasserinhaltsstoffen und Einbau von Eisenverbindungen die Poren verschlossen werden, insbesondere beobachtet bei höheren Ausgangs-pH-Werten.

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Korrosionsvorgänge, die Deckschichtbildung und - umwandlung geht im Verlauf der Zeit in dem Maße zurück, wie Porentransportvorgänge mit wachsender Deckschicht geschwindigkeitsbestimmend werden, da Änderungen der Flüssigkeitsdiffusionsschicht im Vergleich zu den wesentlich größeren Hemmungen in der Deckschicht nur geringe Rückwirkungen auf die Transportvorgänge haben.

Fallbeispiel (Tabelle 4.1):

Für die Untersuchung der Zink-Herauslösung aus Zinkrohren benutzte Rinck [Rinck, A.: Über die Brauchbarkeit massiver Zinkrohre für Wasserleitungszwecke, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, siehe auch Angewandte Chemie, Volume 27, p. 72-75, published online: 18. Januar (2006)] ein abgeschnittenes Stück Zinkrohr, das eine Länge von 48 cm, eine lichte Weite von 26 mm und einen Durchmesser des Mantels von 3 mm besaß. Das Zinkrohr wurde auf der Außenund Innenseite mechanisch so lange gereinigt, bis es eine metallglänzende Oberfläche aufwies und dann in einen mit Glasstopfen verschließbaren Standzylinder von einem Liter Inhalt gebracht und mit Wasser übergossen. Die Zeit, während der das Wasser mit dem Zinkrohr in Berührung kam, betrug 1, 2 und einmal 8 Tage. Vor jedem Versuch wurden die Außenflächen wieder bis zum Metallglanz poliert, um mögliche Deckschichten zu entfernen (bei einem Versuchsansatz unterblieb das Abreiben, um feststellen zu können, ob sich eine gebildete Schicht auf das Herauslöse-Verhalten auswirkt).

Tabelle 4.1 Z	ink-Herauslösung:	aus Zinkrohr ((colorimetrisch	bestimmt)	[Rinck.	A. ((2006)]
---------------	-------------------	----------------	-----------------	-----------	---------	------	---------

Untersuchung	Art des verwendeten	Dauer in Tagen	Zink [mg/L]
	Wassers		
1	destilliertes Wasser	1	20
2	Leitungswasser des	1	12
	städtischen Wasserwer-		
	kes (7,4 dH)		
3	kohlensäurehaltiges	1	150
	Wasser		
4	destilliertes Wasser	2	50
5	Leitungswasser des	2	14
	städtischen Wasserwer-		
	kes (7,4 dH)		
6	kohlensäurehaltiges	2	280
	Wasser		
7	Leitungswasser des	8	20
	städtischen Wasserwer-		
	kes(7,4 dH)		

Aus Tabelle 4.1 ist Folgendes erkennbar:

- 1. Die Menge des gelösten Zinkes nimmt mit der Dauer der Einwirkung zu, jedoch nicht proportional.
- 2. Mit der Zunahme der freien Kohlensäure nimmt auch die Zink-Herauslöslichkeit zu.
- 3. Bei längerer Einwirkung bildet sich ein Deckschicht-System, das die Zink-Herauslöslichkeit vermindert.

4. destilliertes Wasser löst größere Mengen Zink als Leitungswasser, obgleich es zunächst keine Kohlensäure enthält und einen pH-Wert von 7 aufweist. Allerdings nimmt destilliertes Wasser sofort im Kontakt mit Umgebungsluft CO₂ auf und der pH-Wert sinkt rasch auf um 5.

Ab einem Zinkgehalt von etwa 50 mg/L wies das Wasser ein opalisierendes bis milchig trübes Aussehen auf. Im Verlauf eines Jahres war die Zinklöslichkeit bei längerem Stehen des Wassers im Rohr auf 2-3 mg pro Liter abgesunken [Rinck, A. (2006)].

Woon, K.H. und C.X. Qi untersuchten 2007 [A Study of Effectiveness of Galvanic Water Treatment, Singapore Polytechnic School of Building Environment Diploma Work] Zink-Gehalte über 9 Wochen in zwei Wasserkreislauf-Systemen (mit und ohne AQUABION®) und stellten fest, dass die Zink-Konzentrationen mit dem Opferanoden-System immer höher lagen als im Vergleichssystem (s. Abb. 4.2).

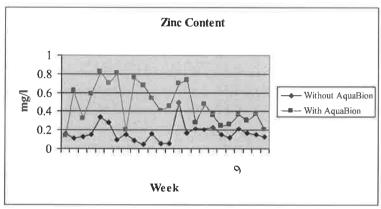


Abbildung 4.2 Verlauf der Zink-Konzentrationen in zwei identischen Wasserkreislauf-Systemen ohne und mit Opferanoden-System (AQUABION®) [Woon, Qi (2007)]

5 Wasserkreislauf-Systeme – Scaling- und Bio-Fouling-Prozesse

Kühlwasser-Kreislaufsysteme sind dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei determinierende Inputs aufweisen (siehe Abbildung 5.1):

- 1. den Input Nachspeisewasser und
- 2. den Input Umgebungsluft.

Kühlwasserkreislaufsysteme mit offenen Rückkühlwerken darf man übrigens als Luftwäscher der Umgebungsluft auffassen [Kunz, P.M.: Legionellen, TAE-Seminar Rückkühlwerke (Jan. 2017).

Kühlung ist ein thermodynamischer Vorgang, bei dem einem System Wärme also thermische Energie entzogen wird – ihm entsteht daraus Kälte. Die Wärme geht auf die Umgebungsluft (den Wärmeträger) über. Bei sehr vielen Bearbeitungsprozessen in der Industrie wird die Prozess-Wärme auf den Wärmeträger Wasser übertragen und dieses dann in einem Rückkühlwerk mittels Luft gekühlt, um den Wärmeträger Wasser im Kreislauf mehrfach zu nutzen. Das Rückkühlsystem wird häufig aus Kostengründen offen über einen Kühlturm betrieben.

Die Qualität des verwendeten Wassers bestimmt den Aufwand, den man hat, um das offene Rückkühlsystem betreiben zu können; allerdings hat das System noch einen weiteren Input: die Umgebungsluft. Ein Kühlturm ist "leider" eben auch ein Umgebungsluftwäscher. Und von daher werden ständig gasförmige und feste Substanzen aus der Umgebungsluft in das Rückkühlsystem eingetragen. Der Betreiber eines offenen Rückkühlwerks muss also immer eine Kühlwasser-Behandlung vornehmen. Über die Verdunstung des Wassers konzentrieren sich die nicht Wasserdampf-flüchtigen Substanzen im Wasser auf. Häufig werden deshalb Substanzen zu dosiert, die das Scaling (= Bildung von Krusten auf den Wärmetauscher-Flächen) verhindern sollen. Meistens wird deshalb auch ein bestimmter Teil des Kühlwassers abgeschlämmt (abgesalzen) und durch frisches Nachspeisewasser

ersetzt. Daneben werden Korrosionsschutzmittel, um die metallischen Rohrleitungen zu schützen, und Konservierungsstoffe zu dosiert, um das Biofilm-Wachstum an den Wärmetauscherflächen zu begrenzen, weil dieses den Wärmeübergang behindert.



Abbildung 5.1: Bestand-Input-Output-Analyse für einen Kühlturm [Kunz, P.M. (2017)]

Wo immer Wasser mit Spuren organischer, aber auch anorganischer Substanzen beladen ist, kommt es unvermeidbar durch Chemo- und Photo-Synthese-Prozesse zu lebhaften Mikroorganismen-Entwicklungen, wie man an offenen Kühlwassersystemen in schönem "grün-braun" optisch gut als "Biofilm" erkennen kann: man spricht dann von Bio-Fouling (siehe Abbildungen 5.2 a und b).



Abbildungen 5.2 a und b: Bio-Filme am und im Rückkühlwerk [Kunz, P.M. (2017)]

Scaling und Bio-Fouling führen zu verminderten Wärmeübergangsleistungen, die Biofilme dienen als Nistplatz für Krankheitserreger, insbesondere für die gefährlichen Legionellen, die mit dem Brüden über Mitarbeiter-Arbeitsplätze ausgebreitet und in der Umgebung verteilt werden, wenn sie in großen Massen sich im Rückkühl-System angereichert haben.

Voraussetzung für die Biofilm-Bildung ist, dass erstens Mikroorganismen vorhanden sind (sie stammen aus dem Nachspeisewasser, vorwiegend aber aus der Luft (siehe Abb. 5.1) und zweitens Energie- und Baustoffquellen (die ebenfalls aus der Luft stammen, aber auch aus dem verwendeten Wasser selbst und den Chemikalien zur Nachspeisewasser-Behandlung bzw. zur Kühlwasser-Kreislaufwasser-Behandlung. Drittens ist festzuhalten, dass die ökologischen Randbedingungen ein Wachstum zulassen müssen. In offenen Kühlwasser-Systemen sind meistens alle Komponenten vorhanden, um daraus Scaling und darin eine mikrobielle Besiedelung entstehen zu lassen:

In offenen Kühlwasserkreisläufen leben immer Mikroorganismen – sowohl in der strömenden Phase als auch in Toträumen und an den Wänden der Rohrleitungen in mehr oder weniger dicken Biofilmen, je nach Strömungsumlenkungen. Je nach Nährstoffangebot vermehren sie sich, je nach Art und Häufigkeit von Biozid-Einsätzen werden sie "stressresistenter" – und sind nicht "klein" zu kriegen. Wir alle, die uns die Zähne täglich (mehrmals) putzen, wissen, dass ein vorhandener Biofilm aus dem System nicht vollständig entfernt werden kann (wie beim Zähneputzen: auch nicht trotz Chemie (Zahnpasta) und Mechanik (Bürste) und Strömung (Ausspülen und Munddusche).

Ihren Energie- und Baustoffbedarf decken die autotrophen Mikroorganismen übrigens durch Absorption von Lichtenergie und Kohlendioxid-Assimilation bei der Photosynthese sowie die Heterotrophen durch die Aufnahme und Verwertung von organischer Nahrung, wobei es sich um komplexe, meist gekoppelte Umwandlungsprozesse handelt. Diese erfolgen bei den verschiedenen zellulären Lebewesen überwiegend nach gleichen oder ähnlichen Prinzipien. Grundsätzliche Unterschiede bestehen jedoch bezüglich ihrer Energie- und Baustoffversorgung, wie Tabelle 5.1 deutlich macht: Also auch ohne jegliche organische Substanz kann im Wasser Biomasse aufgebaut werden, sofern CO₂ vorhanden ist.

Tab. 5.1: Ernährungsweisen von Mikroorganismen

Ernährungsweise	Energiequelle	Wasserstoffquelle	Baustoffquelle
chemo-organo-heterotroph	organische Substanz	organische Substanz	organische Substanz
photo-litho-autotroph	Licht	H ₂ O, H ₂ S	CO ₂
chemo-litho-autotroph	anorganische Substanz	anorganische Substanz	CO ₂
photo-organo-autotroph	Licht	organische Substanz	CO ₂

Chemolitoautotrophe Bakterien nutzen als Energiequelle anorganische oxidierbare Verbindungen, wie Kohlenmonoxid, Sulfid, Ammonium und Nitrit, zweiwertiges Eisen und Wasserstoff, während sie Kohlendioxid zu organischen Kohlenstoff-Verbindungen mit der daraus gewonnenen Energie reduzieren. Die Endprodukte dieses Stoffwechsels sind Sulfat, Nitrat, dreiwertiges Eisen und Wasser und organische Biomasse. Die so aufgebauten organischen Verbindungen können dann wieder von heterotrophen Mikroorganismen verwertet werden, so dass ein stetiger Zuwachs an Biomasse zu erwarten ist. Interessanterweise gibt es neben den heterotrophen und autotrophen Organismen auch Arten, die mixotroph CO₂ und Acetat verwerten können (*Nitrobacter, Desulfovibrio vulgaris*). Allerdings können nicht alle Organismen alle für das Wachstum notwendigen Verbindungen (Vitamine, Purine oder Pyramidine) selbst aufbauen; diese sind dann auf die Anwesenheit anderer Organismen angewiesen. Limitiert wird dieser Prozess eigentlich nur dadurch, wenn eine wesentliche Nährstoff-Komponente (Kohlenstoff, Stickstoff oder Phosphor) ins Minimum gerät.

Die Bildung von Biofilmen auf Oberflächen ist allerdings nicht durch einen einzigen Mechanismus zu erklären. Das Aufwachsen wird durch drei Komponenten determiniert:

- Mikroorganismen (Spezies, mikrobielle Zusammensetzung, Anzahl Zellen, Wachstumsphase, Ernährungszustand, Oberflächenladung, Hydrophobizität).
- Oberfläche (chemische Zusammensetzung, Oberflächenspannung, -ladung, Rauhigkeit, Hydrophilie).
- Wasser (Temperatur, pH-Wert, Sauerstoff-Konzentration, Redox-Potential, organische und anorganische Inhaltsstoffe, Viskosität, Oberflächenspannung, Strömungsverhältnisse).

Um nun die mikrobielle Besiedlung von Wasserkreislaufsystemen zu verhindern, zu behindern oder zumindest einzugrenzen, wurden und werden Mikroorganismen heute bekämpft; es werden eine Vielzahl von antimikrobiellen Stoffen dem Wasser – teils kontinuierlich, teils stoßweise – zu dosiert [siehe schon KUNZ, P.M. und G. FRIETSCH. Mikrobizide Stoffe in biologischen Kläranlagen. Springer-Verlag (1986)]. Hat sich einmal ein Biofilm in einem System ausgebildet, wird man ihn nicht wieder los. Biofilm-Organismen sind wesentlich unempfindlicher gegen Biozide, vor allem sind die Zellen im Innern bzw. in Konsortien geschützt.

- Die Mikroorganismen sind im Biofilm geschützt.
- Überlebende Mikroorganismen infizieren das System erneut.
- Abgetötete Mikroorganismen bilden eine Nahrungsgrundlage für andere Mikroorganismen und Aufwuchsgrundlage.

Von den Legionellen weiß man inzwischen, dass sie in Makrophagen (anaerob) gut wachsen und sich vermehren können, weil sie von den lysierenden Verdauungssubstanzen der Makrophagen nicht angegriffen werden. Die Temperaturen in Kühlwasser-Kreislaufsystemen liegen häufig so, dass die Legionellen gut wachsen können (um die 45°C).

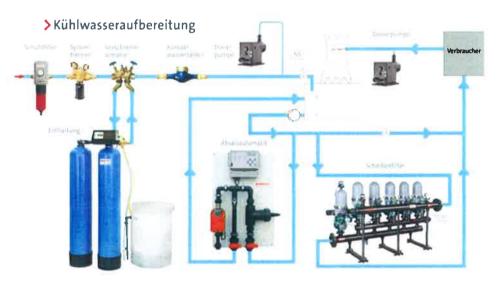


Abb. 5.3: Schema Kühlkreislauf mit Kühlwasserbehandlung [http://www.veoliawatertechnologies.de/wasseraufbereitung/anwendungen/kuehlwasser_klimawasser/ vom 22.06.2018]

Ursache der Welle von Legionellose-Erkrankungen in "Warstein" mit mindestens zwei Todesfällen ist nach den bisherigen Erkenntnissen ein Rückkühlwerk eines Warsteiner Metallbau-Unternehmens, das mit Flusswasser aus der Wester gespeist wurde, und in die Aerosole aus der örtlichen Brauerei-Kläranlage gelangt waren [https://www.wp.de/staedte/warstein-und-umland/legionellen-experte-exner-hofft-auf-erkenntnisse-fuer-die-wissenschaft-id8484786.html vom 22.06.2018]. Untersuchungen ergaben eindeutig, dass die Legionellen aus der Rückkühl-Anlage genetisch identisch sind mit denen, die die Erkrankung ausgelöst haben. Offensichtlich waren also kontaminierte Aerosole aus dem Rückkühlwerk Ursache für die Krankheitsfälle. Interessant für alle Beteiligten dürfte sein, dass das Rückkühlwerk des Unternehmens sowohl über die Umgebungsluft (siehe oben) als auch über das Flusswasser als Nachspeisewasser mit Legionellen infiziert wurde. Im Kühlsystem wurden die Legionellen vermehrt und dann über die Aerosole in den Brüden verteilt.

Es gibt sehr wohl Möglichkeiten, Rückkühlwerke in den "Griff" zu bekommen:

- 1. Man macht sich die VDI 2047-2 zu eigen und befolgt sie.
- 2. Und man vermindert das Biomasse-/Biofilmbildungspotenzial durch Bio-Verfahrenstechnische Maßnahmen [Kunz, P.M.: Mikrobiologische Aspekte bei mehrfach verwendeten Betriebswässern im Handwerk, Gewerbe und in der Industrie. DWA-Hygienetag 2016]

6 Das Prinzip des AQUABION®

Der AQUABION ® ist eine stromlos funktionierende Rohrleitungs-Armatur mit einem Innen-liegenden galvanischen Element, das im Kern aus einer Zink-Opferanode in das durchströmende Wasser Zink-Ionen abgibt (s. Abb. 6.1).

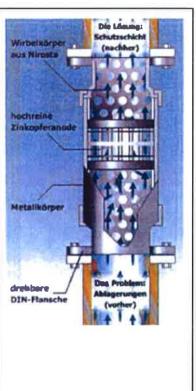
Das Prinzip, nachdem es wirkt, basiert auf dem Mechanismus des kathodischen Korrosionsschutzes ohne Fremdstrom. Man verfolgt damit meistens das Ziel (wie beispielsweise in Wasserboilern), ein Metall, das in Kontakt mit Wasser kommt, vor Rost zu schützen. Dabei bedient man sich wie oben grundsätzlich betrachtet eines unedleren Metalls, das für das wertvollere Metall geopfert wird.

Wenn man zwei so unterschiedliche Metallkörper über einen Wasserkörper in Kontakt bringt, fließt ein Strom, der aus der RedOx-Reaktion der Oxidation der sich opfernden Anode gespeist wird. Der Strom beträgt nur wenige Milliampere.



Abbildung 6.1a AQUABION® im Schnitt (links)und in der Mitte in einer Einbau-Ansicht [Flettner, M.: Kekse vertragen keinen Kalk, www.tga-praxis.de Moderne Gebäudetechnik 5 (2008)

Abbildung 6.1b AQUABION® im Schnitt (rechts mit Details) Schilte, M.: Funktionsüberprüfung AQUABION® zur Wasserbehandlung, LANXESS (o.J.)]



Die Reaktion läuft wie folgt ab (am Beispiel Zn-Fe erläutert): Sobald Zink bzw. Eisen mit dem Wasser in Kontakt kommt, wird es zu Zn^{2+} bzw. Fe^{2+} oxidiert. Dabei entsteht entsprechend der oben wiedergegebenen Spannungsreihe (s. Abb. 2) ein Potenzialunterschied zwischen dem Zink und dem Eisen von 1,9 V (Standardpotentiale bei 25 °C; 101,3 kPa; pH = 0; Ionenaktivitäten = 1). Da das Zink mit einem Potenzialunterschied zum Wasserstoff von -2,38 V ein wesentlich negativeres Potenzial als Eisen mit -0,44 V aufweist, wird Zink an der Anode oxidiert und das Eisen unter Elektronenaufnahme reduziert. Die Elektronen spalten nun Wasser in H_2 und 2 OH^- auf. Das Eisen verändert sich nicht, da es die vom Zink abgegebenen Elektronen wieder aufnehmen kann. Das Zink hingegen löst sich langsam auf.

Beim AQUABION® wird die leitende Verbindung zwischen Messinggehäuse und der Zink-Opferanode mit dem durchfließenden Wasser hergestellt: hier entsteht ein galvanisches Element mit einer Zellspannung von ca. 0,7 bis 1,0 Volt, abhängig von der Beschaffenheit des Wassers [Werner, A. *Untersuchungen zur Wirksamkeit der chemischen und physikalischen Wasserenthärtung*, Facharbeit Alexander-von-Humboldt-Gymnasium Schweinfurt, Kollegstufe 2008].

Der Zink-Opferanode vor- bzw. nachgeschaltet sind wie in Abbildung 6.1b rechts gezeigt Verwirbelungskörper aus Nirosta (nicht rostender Stahl). Sie sollen Schwebstoffe im Wasser aufwirbeln und die Zink-Opferanode abschleifen. Dadurch soll eine große Kontaktfläche geschaffen und erhalten werden.

Es ist nicht auszuschließen, dass auch die Verwirbelungskörper ein galvanisches Element mit der Zink-Opferanode aufbauen.

7 Untersuchungsergebnisse zur Zink-Herauslösung beim AQUABION®

Im Folgenden werden eigene Untersuchungsergebnisse mit dem AQUABION® wiedergegeben und durch Arbeiten anderer Forschungsgruppen ergänzt.

- **7.1** Untersuchungsergebnisse am IBV zur Zink-Herauslösung beim AQUABION® [Kunz P.M., I. Sommer: "Untersuchungen zur Zink-Abgabe eines Opferanodensystems, Ergebnis-Bericht STZ-IBV (vom 28.03.2008)]
 - Es kann zusammengefasst werden, dass der AQUABION® in erheblichem, in dieser Größenordnung nicht erwartetem Umfang, Zink in das Medium abgibt: nach 4 Monaten Betriebsdauer waren es noch rund 0,9 mg/L*d in ein Umlaufwasser.
 - Es kann bestätigt werden, dass die Härtebildner (hier CaO) so beeinflusst werden, dass sie sich nicht wesentlich auf Heizflächen abscheiden.
 - Es scheint so zu sein eine definitive Aussage ist aufgrund der mit der Zeit ablaufenden Passivierung der Oberflächen und damit gegenläufiger Entwicklungen im Medium nicht möglich –, dass mit steigender Härte und steigendem pH-Wert mehr Zink ins Medium abgegeben wird.

Um eine Basis für die Zinkabgabe des AQUABION [®] unter verschiedenen Prozessrandbedingungen zu bekommen, wurden die in Tabelle 7.1-1 in einer Übersicht widergegebenen Untersuchungsreihen zur Ermittlung des Einflusses möglicher Zink-Eintragsquellen (Metallachse der Pumpe, metallisches Thermometer der pH-Mess-Sonde, Zink-Gehaltsschwankungen im VE-Wasser, usw.) gemacht. Einige quantitative Ergebnisse sind im Anschluss daran skizzenhaft widergegeben.

Tabelle 7.1-1 Übersicht über die Voruntersuchungen [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

Untersuchungs- nummer	Untersuchung	Ergebnis
U-1	VE-Wasser auf Zink-Gehalt und Härte analysieren	Basislinie Zink-Gehalt und Härte des eingesetzten VE-Wassers.
U-2	Untersuchungen zum künstlichen Einstellen des Härtegrades	Das künstliche Einstellen eines Härtegrades mit CaO ist möglich. Das CaO muss durch Einblubbern von CO ₂ gelöst werden.
U-3	Zink-Eintragung bei Einbau des AQUA- BION®s mit Stahlrohranschlüssen	Es kommt durch Stahl zu einem massiven Eintrag von Zink in das System.
U-4	Untersuchung der Zink-Eintragung bei Verwendung von Kupferrohren und Kunststoffen ohne AQUABION®	Durch die Verwendung von Kupferrohren anstelle von Stahlrohren konnte der perip- here Zink-Eintrag reduziert werden.
U-5	Einfluss der Entnahmedauer des VE- Wassers auf den Zink-Gehalt	Die Entnahmedauer hat keinen Einfluss auf den Zink-Gehalt des VE-Wassers.
U-6	Einfluss des metallischen Thermome- ters und der Pumpe auf den Zink- Eintrag	Über die Inbetriebnahme (Benutzung eines metallischen Thermometers und Laufzeit der Pumpe vor Untersuchungsbeginn) wird eine beträchtliche Menge Zink in das System eingetragen. Dies macht es erforderlich, auf jeden Fall den Ausgangsgehalt an Zink vor jeder Untersuchung zu bestimmen.
U-7	Zink-Eintrag des AQUABION®s bei An- schluss mit Kupferrohren	Der Zink-Eintrag liegt im mg-Bereich, so dass die Zink-Konzentrationsbestimmung mit Küvettentests möglich ist.

Untersuchung der Zink-Herauslösung bei Einbau des AQUABION® mit Stahlrohranschlüssen

Abbildung 7.1-1 zeigt den Untersuchungsaufbau: der AQUABION® war mit Hilfe zweier kurzer Stahlrohrstücke und einiger Messing-Anschlussstücke installiert. 10 L aufgehärtetes VE-Wasser wurden unterschiedlich lange (s. Tab. 7.1-2) im Wärmebad für eine definierte Zeit im Kreis gepumpt. Danach wurde der Zink-Gehalt des Wassers mit Küvettentests von HACH-LANGE bestimmt.

Tabelle 7.1-2 Ergebnisse der Untersuchung des Zinkeintrages des AQUABION® bei Einbau mit Stahlrohrabschnitten [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

Ctaring in appearance in [Marie] 1 mmg	12227
Untersuchungsdauer	Zink (mg/L)
1 Tag bei pH 6, 40°C und 9,6°dH	9,69
1 Tag bei pH 6, 40°C und 13,6°dH	10,9
1 Tag bei pH 6, 40°C und 19,2°dH	7,86
1 Tag, nur VE-Wasser	3,07
4 Tage, nur VE-Wasser	6,17

Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass es durch den Anschluss des AQUABION® mit Stahlrohren und Messinganschlussstücken zu einem massiven Eintrag von Zink in das umgepumpte Wasser kommt, der nicht unbedingt allein aus dem AQUABION® stammt.

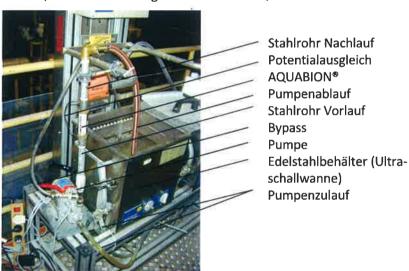


Abbildung 7.1-1: Untersuchungsaufbau mit AQUABION® + Stahlrohr-Anschlüssen [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

<u>Untersuchung der Zink-Herauslösung bei Verwendung von Kupferrohren und Kunststoffanschüssen</u> (ohne AQUABION®)

Als Behältnis wurde ein 20 L Glas-Aquarium genutzt, welches mit 10 L aufgehärtetem VE-Wasser gefüllt worden war. Der pH-Wert war mit HCl auf 6,0 eingestellt, das Wasser mit Hilfe eines externen Heizbades auf 40 °C geheizt und anschließend mit der Pumpe das Wasser für 23 h umgepumpt worden. Der Volumenstrom der Pumpe lag bei 2,5 L/min (150 L/h). Danach wurde der Zink-Gehalt des Wassers bestimmt.

Die Ergebnisse – widergegeben in Tabelle 7.1-3 – zeigen, dass der Untersuchungsaufbau keinen Einfluss auf die Wasserhärte hatte, der Zink-Gehalt hatte jedoch um 0,53 mg/L zugenommen. Die Leitfähigkeit ist um ca. 10 μ S/cm gestiegen, während der pH-Wert von 6,1 auf 4,8 gefallen war.

Tabelle 7.1-3 Ergebnisse der Untersuchung zur Zink-Eintragung bei Verwendung von Kupferrohren und Kunststoffanschlüssen ohne AQUABION®

- 65								
	Zeit-	pН	Leitfähigkeit	Temperatur	Zink [mg/L]	Härte	Ca	Mg
	punkt		[µs/cm]	[°C]		[,qH]	[mg/L]	[mg/L]

Prof. Dr. Peter M. Kunz: Zink im Wasser - ein Metall mit interessanten Effekten

[h]							
0	6,1	39,1	39,7	< NG (0,156)	0,85	6,0	< NG
0,5	5,7	39,4	41,2			3	le:
1,0	5,3	39,9	42,0	-		÷	199
1,5	5,2	40,5	42,0			8	1046
2,0	4,9	41,0	41,6	-			1943
22,0	4,8	49,7	39,8	-	· ·	- 4	. 6E9
23,0	4,8	49,7	39,5	0,688	0,86	6,1	< NG
				(Doppelbestimmung)			

Die Abnahme des pH-Wertes ist auf das Lösen von CO₂ aus der Luft zu erklären. Durch die Verwendung von Kupferrohren anstelle von Stahlrohren konnte der periphere Zink-Eintrag erheblich vermindert werden. Der Einfluss des metallischen Thermometers und der Pumpe auf den Zinkeintrag konnte mit 0,04 mg Zn/d ermittelt werden.

<u>Untersuchung der Zink-Eintragung bei Verwendung von Kupferrohren und Kunststoffanschlüssen mit AQUABION®</u>

Dann war der AQUABION® in das System mit den zwei Kupferrohr-Anschlüssen in das Leitungssystem in Verbindung mit dem 20 L Aquarium eingebaut und die Untersuchungsreihe fortgesetzt worden. (zu diesem Zeitpunkt war der AQUABION® bereits 2 Wochen in Betrieb gewesen, so dass die Anfangszinkabgabe durch die Anfangskorrosion abgeschlossen gewesen sein sollte. Weiterhin war noch bei dieser Untersuchungsreihe das Thermometer des pH-Messgerätes 23 h im Untersuchungsansatz gewesen. Ohne das Thermometer nach der pH-Wert-Einstellung wurden die in Tabelle 7.1-5 angegebenen Werte gemessen.

Tabelle 7.1-4 Ergebnisse der Untersuchung zur Zink-Eintragung bei Verwendung von Kupferrohren und Kunststoffanschüssen mit AQUABION® [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

Zeitpunkt	pН	Leitfähigkeit	Temperatur	Zink [mg/L]	Härte	Ca	Mg
[h]	[]	[µs/cm]	[°C]		(°dH)	[mg/L]	[mg/L]
0	6,1	39,1	39,7	< NG (0,156)	0,85	6,0	< NG
0,5	5,7	39,4	41,2		-	361	
1,0	5,3	39,9	42,0	9.	-		
1,5	5,2	40,5	42,0	ş	-	-	
2,0	4,9	41,0	41,6	4	2	-	:
22,0	4,8	49,7	39,8	2	-		- 2
23,0	4,8	49,7	39,5	0,688	0,86	6,1	< NG
				(Doppelbestimmung)			

Tabelle 7.1-5 Ergebnisse der Untersuchungen zum Zink-Eintrag des AQUABION®s bei Anschluss mit Kupferrohren bei minimaler Kontaktzeit mit dem Thermometer [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

Zeitpunkt [h]	pH []	Leitfähigkeit [µs/cm]	Temperatur [°C]	Zink (mg/L)	Härte [°dH]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]
0	6,0		42,6	0,051 < NG	360	26	781
23	5,4		39,3	1,11	¥3	100	343

Die Untersuchungen zeigen, dass durch den AQUABION® Zink-Mengen im mg-Bereich innerhalb von 23 h abgegeben werden. Der höhere Wert der ersten Untersuchungsreihe ist eindeutig auf das metallische Thermometer zurückzuführen.

Es wurde im Übrigen kein Zink-Komplex gefunden: Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass die Werte für das gelöste Zink identisch mit dem gesamten Zink-Gehalt waren.

Untersuchungen im Kreislaufsystem mit dem eingebauten AQUABION® mit Kupferanschlüssen

Auf Basis der in den Voruntersuchungen gemachten Erfahrungen wurde für die Untersuchungsreihen der Hauptuntersuchungen folgendermaßen vorgegangen:

- 6 L VE-Wasser aus der Institutseigenen Leitung wurden in einem Glas-Aquarium, das sich in einem externen Heizbad befand, auf die geforderte Temperatur aufgeheizt.
- 2) Parallel wurde in zwei 4 Liter-Ansätzen in VE-Wasser die erforderliche Menge an CaO, zur Einstellung der Härte, für die gesamte Charge aufgehärtetes VE-Wasser durch Einblubbern von CO₂-haltiger Luft gelöst und ebenfalls auf die geforderte Temperatur gebracht (vorher war das CaO fein vermahlen worden).
- 3) Nach Erreichen der geforderten Temperatur wurde die CaO-Lösung zu den 6 L VE-Wasser hinzugegeben und die Pumpe eingeschaltet (die Pumpe förderte ca. 150 L/h).
- 4) Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von NaOH bzw. HCl eingestellt. Hierzu wurde eine handelsübliche pH-Elektrode verwendet. Es wurde darauf geachtet, dass das für die pH-Messung notwendige Thermometer nur kurz in den Untersuchungsansatz eingetaucht wurde, da es ebenfalls Zink abgibt. Nach 10-Minuten wurde die pH-Einstellung aus diesem Grund jeweils abgebrochen, auch auf die Gefahr hin, dass der erreichte pH-Wert nicht dem Sollwert hundertprozentig entsprach.
- 5) Das Becken wurde mit einem Deckel gut abgedeckt, um einer Aufkonzentrierung durch Verdunsten von Wasser entgegen zu wirken.
- 6) Nach dem Einstellen des pH-Wertes wurde eine Anfangsprobe gezogen, die Anfangsparameter ermittelt und die Untersuchungsphase gestartet
- 7) Nach 1 h und 23 h wurden Proben gezogen und die nachstehenden Parameter ermittelt. Für die 23-Stunden-Probe wurde zuvor das Restvolumen durch Auslitern ermittelt und das verdunstete Wasser abzüglich des Volumens der 2x100 mL Probe mit VE-Wasser aufgefüllt.

Die Zink-Bestimmungen mittels HACH-LANGE Küvettentests wird – wie später erst aufgefallen war - durch Kupfer-Ionen über Konzentrationen > 50 mg/L gestört (Eintrag durch die Kupferrohre und dem Messing im AQUABION®). In einem Fall nach einem Wochenende hatten die Messergebnisse so eklatant von den übrigen abgewichen, dass dies aufgefallen war und die Untersuchungsreihe wiederholt wurde: ohne diesen Wochenendeffekt passten die Ergebnisse dann ins Bild.

Einige Erkenntnisse im Detail sind

- der AQUABION® gibt während der 23-stündigen Versuchszeit je nach Untersuchungsparametern zwischen 0,9 und 1,9 mg Zink/L an gelöstem Zink in das Medium ab (s. Abb. 7.1-2).
- Das Zink ist bei diesen Untersuchungsparametern nicht komplex gebunden.
- Die Leitfähigkeit und die Wasserhärte änderten sich während der Untersuchungen nicht wesentlich (Schwankungen bei der Wasserhärte können mit dem Nach-Lösen kleinster CaO-Partikel oder durch das Strippen oder Lösen von CO₂ erklärt werden).
- Die Zink-Abgabe ist bei höheren Wasserhärten (8°dH versus 16°dH) etwas höher.
- Die Zink-Abgabe war bei diesen Untersuchungsparametern bei geringeren pH-Werten geringer als bei höheren pH-Werten (s. Abb. 7.1-3)
- Die Ergebnisse weisen auf eine leichte Abnahme der Zink-Herauslösung mit zunehmender Untersuchungszeit hin.
- Die Härte ändert sich bei den Untersuchungsbedingungen während der Untersuchungen nicht.
- Mit der Härte steigt die Zinkabgabe (s. Abb. 7.1-4 und 7.1-5)

Nach einer Standzeit von rund 6 Wochen war der AQUABION® erneut in Betrieb genommen und zur Überprüfung der Zink-Herauslösung bei:

untersucht (s. Tab. 7.1-6 und Abb. 7.1-6). Die Ergebnisse zeigen, dass die Härte um 1,5 °dH gleich zu Beginn abgenommen hatte, während der pH-Wert annähernd konstant geblieben ist.

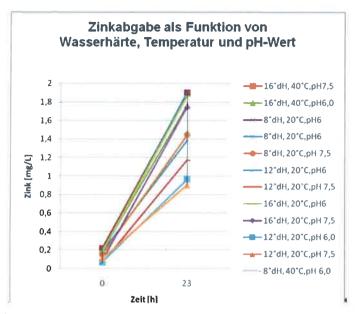


Abbildung 7.1-2: Zink-Herauslösung als Funktion von Wasserhärte, Temperatur und pH-Wert

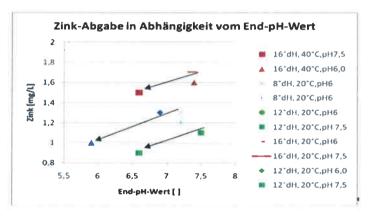


Abbildung 7.1-3 Zink-Herauslösung in Abhängigkeit vom End-pH-Wert [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

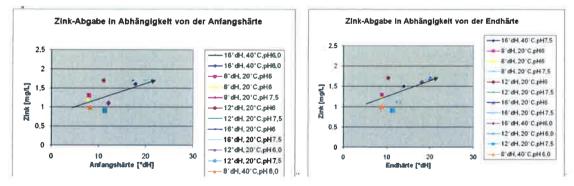


Abbildung 7.1-4+ 7.1-5 Zink-Herauslösung in Abhängigkeit von der Anfangs- und Endhärte

Die Härteänderung ist vermutlich durch das Problem des vollständigen Lösens des CaOs bedingt (kleinste ungelöste Teilchen können bei der Analytik zu höheren Befunden führen. Die Zink-Herauslösung über 11 Tage war nahezu konstant gleich und betrug pro Tag 0,9 mg/L gelöstem Zink. Vergleicht man diesen Wert mit vorangegangenen Untersuchungen bei gleichen Parametern Härte und pH-Wert erkennt man in Abbildung 7.1-7, dass mit wachsender Laufzeit der AQUABION® weniger Zink in das Medium abgibt.

Tabelle 7.1-6 Zink-Abgabe Einsatz des AQUABION® nach längerer Standzeit (Betriebsdauer 11 Tage, pH 6, 16°dH, 20°C) [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

Tag	рН	Zink [mg/L]	Härte [°dH]	Temp [°C]
0	6,1	0,312	0,312 18,3	
1	6,4	1,18	16,8	23,1
3	6,3	2,69	16,6	21
8	6,2	5,58	16,5	21,5
11	6,3	7,11	16,6	23,2

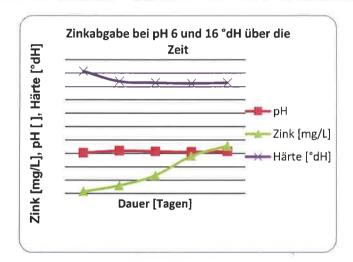


Abbildung 7.1-6 Verlauf Zinkabgabe und Härte mit zunehmender Betriebsdauer (Betriebsdauer 11 Tage, pH 6, 16°dH, 20°C) 6 Wochen nach den ersten Untersuchungsreihen [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

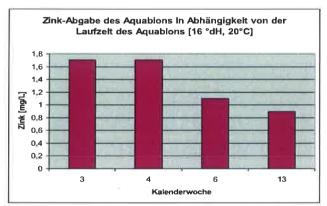


Abbildung 7.1-7 Zink-Abgabe des AQUABION® in Abhängigkeit von der Laufzeit des AQUABION® [16 °dH, 20°C] [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

Ergebnis aus dem Verdampfen von Wasser, das mit dem AQUABION® vorher behandelt worden war

 Beim Verdampfen des mit dem behandelten Wassers inkrustierte sich nahezu kein Kalk auf den festen Flächen ab.

Es waren jeweils 1,5 L des Ansatzes 1 mit 16°dH, pH 7,5, 20 °C und des Ansatzes 2 mit 16°dH, pH 6,0, 40 °C < mittels jeweils 2 neuen Tauchsiedern zur Simulation eines Wärmetauschers verdampft worden. Folgende Gewichtszunahmen konnten für den Tauchsieder ermittelt werden:

Ansatz 1: 0,08 g (20°C) Ansatz 2: 0,06 g (40°C) Eingewogen wurden ursprünglich 1,6 g CaO/10 L also insgesamt 0,24 g CaO auf je1,5 L

Die Ergebnisse zeigen, dass sich nur sehr wenig Kalk an den Tauchsiedern niedergeschlagen hat. Der größte Teil befand sich nach dem Verdampfen auf dem Boden des Becherglases. Es fiel auf, dass sich keine Kalkränder am Becherglas selber gebildet haben. [Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]



Abb. 7.1-8a: Tauchsieder



Abb. 7.1-8b: Untersuchungsanordnung vor dem Verdampfungsprozess



Abb. 7.1-8c: Tauchsieder nach dem Verdampfungsprozess



Abb. 7.1-8d+e:



Kalk-Reste auf dem Boden des Becherglases [alle Fotos: Kunz, P.M., I. Sommer (2008)]

7.2 Untersuchungsergebnisse LANXESS an Temperiergeräten mit dem AQUABION® [Schulte M., Funktionsüberprüfung Galvanisches Element zur Wasserbehandlung, LANXESS (o.J)]

An Spritzgussgeräten im praktischen Einsatz (halbes Jahr) wurden visuelle Vergleiche von optisch blanken Heizstäben angestellt. Die Heizstäbe mit dem AQUABION® zeigten weniger starke Beläge, die abgekratzten Beläge waren in Menge und Zusammensetzung optisch erkennbar deutlich unterschiedlich (Abb. 7.2-1).



LANXESS

Abbildungen 7.2-1 Ablagerungsmengen nach Reinigung Heizstäbe [Schulte, M. (o.J.)]

7.3 Untersuchungsergebnisse am Singapore Polytechnic zur Verminderung des Scalings an Wärmetauschern unter Einsatz des AQUABION® [Min, G.WH. und L.C. Yong: Study of Effectiveness of Galvanic Protection on reducing scaling at heat exchangers, Singapore Polytechnic School of Built Environment, Diploma Work (2009)]

Die Autoren fanden bei ihren Wasserkreislaufsystem-Untersuchungen, dass ohne AQUABION® die Heizstäbe zu 30% korrodiert waren versus nur 10 % bei Integration des AQUABION® in das System (s. optischer Vergleich in Abb. 7.3a und 7.3b).



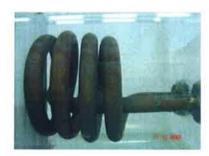


Abb. 7.3 Heizstäbe in Wasserkreislaufsystemen (a: links ohne und b: rechts mit AQUABION®) [Min, Yong (2009)]

7.4 Untersuchungsergebnisse am IWW in Kühlwasser-Kreislaufsystemen zur Verminderung des Biofilmwachstums unter Einsatz des AQUABION® [IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser: Bericht 10275/2009/21100, S. Schulte, (Jan. 2010)]

Um den Einfluss des AQUABION® Aktivanodensystems zu überprüfen, wurden zwei Drehkolbenreaktoren eingesetzt, die im geschlossenen Kreislaufverfahren anlehnend an Praxisbedingungen in ausgewählten Kühlkreislaufsystemen am IWW betrieben wurden. In den Kreislauf des einen Reaktors wurde das AQUABION® -System implementiert, der zweite Reaktor diente als Kontrolle. In der Wasserphase des Reaktorsystems mit AQUABION® wurden die Zink-Konzentrationen gemessen. Sie zeigten, dass das Aktivanodensystem über den gesamten Versuchszeitraum Zink (Zink in ionischer Form) freisetzte.

Bei der Charakterisierung des Biofilms wurde festgestellt, dass es nach vier Wochen zu einer Akkumulation von Zink im Biofilm aus dem AQUABION® System gekommen war. Die Wirkung des AQUABION® beeinflusste hauptsächlich die Biofilmbildung, weniger die Bakterienkonzentration in der Wasserphase. Es konnte gezeigt werden, dass der Schlauch, der in dem System mit AQUABION® eingebaut war, nach 5 Wochen Versuchsdauer sichtbar weniger belegt war als der Schlauch aus dem Kontrollsystem. Außerdem war deutlich, dass der Belag im Schlauch des Kontrollsystems gelblichbräunlich gefärbt, während der Biofilm im AQUABION® weißlich gefärbt war. Das macht deutlich, dass der Biofilm in beiden Systemen nicht nur unterschiedlich in der Biofilmdicke, sondern auch in der Zusammensetzung ist: in den ersten zwei Versuchswochen dominierten in beiden Versuchssystemen kurze Stäbchen, die homogen auf der Couponoberfläche adhäriert waren. Ab der dritten Versuchswoche bildeten sich bakterielle Aggregate und das Auftreten von Protozoen konnte nachgewiesen werden. Ein wesentlicher Unterschied war dann die Anwesenheit von fädigen Bakterien nur im Kontrollsystem. Durch die Vernetzung von fädigen Bakterien besitzen Biofilme, die diese enthalten, in der Regel eine höhere Stabilität,

- die Kultivierbarkeit der Kühlwasserbakterien im AQUABION® -System um mindestens den Faktor 10 (nach einer Woche Versuchsdauer sogar um den Faktor 1.000) niedriger war,
- die Anzahl kultivierbarer Legionella spec. im AQUABION® -System um mindestens den Faktor 10, nach 2 Wochen und 5 Wochen Versuchsdauer sogar um den Faktor 1.000 niedriger war als im Referenzsystem ohne AQUABION®,
- eine Verringerung der Kultivierbarkeit der Biofilmbakterien durch Zink-Ionen gegeben war.
 Diese Verringerung konnte auch in der Wasserphase für die Kultivierbarkeit von Legionella spec. gezeigt werden.

Beim Betrieb der beiden Reaktorsysteme fiel auf, dass in dem Ansatz mit dem AQUABION® sich mehr Flocken sedimentierten als im Kontrollreaktor. Die chemische Untersuchung des Präzipitates zeigte, dass die Flocken aus beiden Versuchssystemen sehr ähnlich zusammengesetzt waren. Die Calzium-Konzentrationen waren mit 56,6 und 56,7 mg/L gleich hoch (Anmerkung: es wurde seitens IWW nicht unterschieden, ob das Calcium in der Aragonit- oder Calcit-Form vorgelegen hatte). Ein großer Unterschied lag nur in der Konzentration von Zink im Präzipitat: Während Zink im Präzipitat aus dem Kontrollreaktor nicht nachweisbar war, enthielten die Flocken aus dem AQUABION® 14 mg/l Zink.

8 Bilanzierungsüberlegungen

Wie oben ausgeführt benötigt die Bildung von Aragonit anstelle von Calcit (Kesselstein) lediglich 1 Zink-lon, um rund 16.000 Carbonat-Moleküle mit dem Calcium des Wassers in ein Mineral zu überführen, das nicht auf den Wärmetauscherflächen inkrustiert. Das Zink ist stöchiometrisch nicht an der Reaktion der Aragonit-Bildung beteiligt.

Insofern ist nur interessant zu betrachten, inwiefern die Zink-Opferanode sich über die Jahre "verbraucht". Eine weitere Betrachtung muss darauf aufbauen, ob die "verbrauchten Opferanoden" noch wirksam im Sinne der Aufgabenstellung sind, nämlich zur Aragonit-Bildung anstelle von Calcit-Bildung beizutragen. Hierzu sind sicherlich noch Analysen im Technikumsmaßstab notwendig und insbesondere eine Auswertung der nachfolgenden Tabelle 8.1 zu den Betriebsparametern.

<u>Untersuchungsergebnisse zur Gewichtsabnahme des AQUABION®</u> [Flettner, M.: *Gewichtsabnahme diverser AQUABION® über mehrere Jahre im Einsatz*, persönliche Mitteilungen 12.06.2018]

Tabelle 8.1 zeigt aktuelle Untersuchungsergebnisse für verschiedene AQUABION®-Modelle nach unterschiedlichen Einsatzzeiten, ohne Nennung der Einsatzbedingungen (wie Durchfluss, Wasserhärte, pH-Werte und dergleichen).

Bemerkenswert ist, dass nur im Modell AB H50 nach 8 Jahren rund 10% der Anode sich aufgelöst hat, was 142 g absolut und 17,75 g/a relational bedeutet, wenn man gleichen Materialverlust pro Jahr unterstellt. Beim Modell AB S 20 wurden lediglich in einem Fall ebenfalls 10% Materialverlust festgestellt (absolut: 19 g), was relativ nur 2,7 g/a bedeutet. Andere Apparate des gleichen Modells zeigten nur rund 5%, was nur rund 1,3 g/a entspricht, wenn man wiederum gleichen Materialverlust pro Jahr unterstellt. Beim Modell AB S15 ist es noch weniger: einmal 9%, entsprechend 0,7 g/a, wenn man wiederum gleichen Materialverlust pro Jahr unterstellt (ansonsten noch weniger).

Oben zitierte Untersuchungen haben gezeigt, dass weniger als 1 mg/L Durchfluss durch den AQUA-BION® in den Anfangswochen nach dem Einbau aus der Zink-Opferanode herausgelöst wurde; die o.g. Durchschnittsangaben sind unter diesem Aspekt dahingehend zu diskutieren, dass anfänglich die Werte höher liegen und mit der Zeit (vielleicht nach einem oder zwei Jahren) unter den genannten Durchschnittswerten.

Fakt ist, dass nach 5 bis 7 Jahren aber immer noch 90 % (oder mehr) des Materials der Zink-Opferanode erhalten ist.

9 Gesundheitliche Aspekte von Zink im Wasser, wenn es konsumiert wird – (WHO und Trinkwasserverordnung)

Zink ist ein essenzielles Spurenelement, von dem der menschliche Körper 2 bis 3 Gramm (als Zn²⁺) enthält, vorwiegend in über 300 Enzymen, wo es an katalytischen Reaktionen beteiligt ist, und in Proteinen, die es stabilisiert [Hasse, H.; L. Rink: *Das essenzielle Spurenelement Zink*, Biologie in unserer Zeit 40, Heft 5 (2010)]. Die von der Deutschen Gesellschaft für Ernährung empfohlenen Referenzwerte für die Zink-Zufuhr von Erwachsenen liegen bei 7 bis 10 mg/L (für Frauen bzw. Männer).

Eine Zinkvergiftung ist relativ selten, da die notwendige Dosis für eine akute Intoxikation beim Menschen durch Erbrechen verhindert wird. Eine (chronische) Aufnahme von 25 mg/L ist nach Einschätzung des Scienific Committee on Food der Europäischen Kommission unproblematisch [Hasse, H.; L. Rink (2010)].

Tabelle 8.1: Gewichtsverluste verschiedener Opferanoden in verschiedenen Modellen nach unterschiedlichen Einsatzzeiten im Betrieb [Flettner, M. persönliche Mitteilungen (2018)]

Modell	AQUABION® Serien Nr.	Einbau Datum	Gewicht Neugerät	Gewicht Anode Neu	Austausch Datum	Gewicht Altgerät	Gewicht Anode Alt	Gewicht Anode Alt nach Säurebehandlung
AB D 10			0,195 kg	0,035 kg		18 11		
AB D 20			DAY AND DE	0,231 kg				
40.545				C. CONTRACTOR		_		
AB S 15	AB\$15-003285-AB	09.2009	0,4 kg	0,055 kg	10 2017	T-MARKET NA	A OF 3 Inc	0.000 kg
2	15005967	10.2010			10.2017	0,497 5g	0,052 kg	0,050 kg
3	15007507	06.2011			02.2018	0,623 bg	0.054 kg	0.053 kg
4	15007514	07.2012			07.2017	0.413 %	0.052 kg	0,051 kg
5	15008568	11.2011			01.2017	0.425 ha	0,054 kg	0,052 kg
6	15011306	11.2012			01.2018	0,424 hg	0,053 kg	0,051 kg
7	15011347	11.2012		!	11.2017	0.420 kg	0,052 kg	0.050 kg
8	15011642	12.2012			12.2017	0.425 kg	0,053 kg	0,052 kg
9	15011666	01.2013	The same		01.2018	0.408 hz	0,051 kg	0,051 kg
10	15011671	01.2013	as are		03.2018	0.412 kg	0,053 kg	0,051 kg
11	15014232	12.2013	THE RESERVE		03.2018	0.406 kg	0.049 kg	0.046 kg
12	15014919	03.2014	ENGLIS		02.2018	0.407 to	0,048 kg	0.047 kg
13	15020595	06.2016	The state		03.2018	0,405 tu	0.054 kg	0,051 kg
14	15020677	07.2016			03.2018	0.465 kg	0,053 kg	0,052 kg
40 6 00			1.00	0.004.1	-			
AB S 20	AB\$20-005530-AB	12.2009	1,4 kg	0,201 kg	13.301/	Lifte	0.102.5	0.103 (
2	20007438	07.2011			12.2016 03.2017		0,182 kg	0,182 kg 0,194 kg
3-	20007438	06.2012			02.2018	1,5 kg	.0.197 kg	
4	20008229	06.2012			05.2017	1.544	0,185 kg	0,184 kg 0,195 kg
5	20008513	11.2012	The Contract of		01.2018	1,5 kg	0,196 4	0,194 kg
6	20008719	01.2013			03.2018	1,534	0,193 kg	0,192 kg
7	20010054	03.2014			01.2018	1,5 %	0,194 kg	0,192 kg
8	20011005	10.2014			03.2018	1,5 kg	0.197 kg	0,194 kg
9	20011622	03.2015			01.2018	1,5%	0,196 kg	0,194 kg
10	20012521	08.2015			04.2018	1.5 %	0,198 kg	0,194 kg
11	20014623	11.2016			04.2018	1.014	0,192 ig	0,192 kg
12	20015371	04.2017	100		04.2018	2534	0,194 kg	0.193 kg
AB H 20	20002514	07.004	2,1 kg	0,441 kg			0.0000	
1	20002629	07.2011			02.2018	2,134	0.4310 kg	0.424 kg
3	20003058	01.2013			01.2018	2,134	0,428 kg	0,420 kg
3	20003000	UL.2013			02.2018	2,25g	0,425 kg	0,420 kg
AB H 25			3,8 kg	0.660 kg				
1	ABH25-000779-PA	11.2007			02.2013	5.7 kg	0.641 kg	0,632 kg
2	ABH25-001364-AB	10.2009			11.2014	2,534	0,636 kg	0,631 kg
_3	25002053	06.2012			02.2018	1,7 kg	0,636 kg	0,635 kg
4	25002060	07.2012	Z SZ I SZ I		10.2017	5.750	0,658 kg	0.658 kg
5	25002208	04.2013			04.2018	1,0.1g	0,653 kg	0,649 kg
AB H 32			4,7kg	1,021 kg		1000		
			HA STORY					
AR M 46				1 110 6-				
AB H 40				1,228 kg				
AB H 50			7,3 kg	1,442 kg				
1	\$0000085	04.2010			Marz 2018	7,4 bg	1,3 kg	1,3 kg

Bei der großen Anzahl von Zink-Proteinen ist es nicht verwunderlich, dass die Natur Regelmechanismen gefunden hat, die für schwankende Zink-Mengen im Uptake durch Essen und Trinken puffernde Systeme gefunden hat, um beim gesunden Menschen Zink nicht zum gesundheitlichen Problem werden zu lassen.

WHO Guidelines for Drinking-water Quality

[WHO Library Cataloguing-in-Publication Data: Guidelines for drinking-water quality - 4th ed. (1. Potable water – standards) (2. Water – standards) (3. Water quality – standards) (4. Guidelines) I. World Health Organization ISBN 978 92 4 154815 1 (NLM classification: WA 675) (2011)] führt zu Zink aus: "Zink ist ein essentielles Spurenelement, das in fast allen Nahrungsmitteln und Trinkwasser in Form von Salzen oder organischen Komplexen vorkommt.

Die Nahrung ist normalerweise die Hauptquelle für Zink. Obwohl der Zinkgehalt in Oberflächenwasser und Grundwasser normalerweise 0,01 bis 0,05 mg/L nicht übersteigt, können Konzentrationen in Leitungswasser wegen der Auflösung von Zink aus Rohren viel höher sein.

Grund für das Nicht-Einrichten eines Richtwertes: **nicht gesundheitsschädlich** bei Konzentrationen im Trinkwasser (Bewertungsjahr 1993; Hauptreferenz WHO (2003) Zink in Trinkwasser)

Nach neueren Studien am Menschen ist die Ableitung eines formalen Richtwertes – aktuell noch – nicht erforderlich. Trinkwasser, das Zink in Mengen **über 3 mg/L enthält, ist jedoch nicht akzeptabel** für die Verbraucher.

<u>EU-weit festgelegte Umweltqualitätsnormen – chemischer Zustand</u>

[www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/fluesse/ueberwachung-bewertung/chemisch#textpart-1]

Für den chemischen Zustand sind EU-weit Umweltqualitätsnormen in der Richtlinie 2008/105/EG festgelegt. Die EU-weit festgelegten Umweltqualitätsnormen der bisher 33 prioritären Stoffe der EG-Wasserrahmenrichtlinie und weiterer 8 europaweit geregelter Stoffe der älteren Richtlinie über gefährliche Stoffe (76/464-Richtlinie, neu: 2006/11/EG) bestimmen den chemischen Zustand. Die Regelungen der Umweltqualitätsnormen-Richtlinie 2008/105/EG hat der Gesetzgeber 2011 in die Oberflächengewässerverordnung übernommen. Die Umweltqualitätsnormen-Richtlinie wurde am 12. August 2013 novelliert (2013/39/EU). Darin werden insgesamt 45 prioritäre Stoffe geregelt, die 2016 in die Oberflächengewässerverordnung übernommen wurden: Zink ist nicht darunter.

<u>Oberflächengewässerverordnung Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer</u>
[Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBI. I S. 1373) ersetzt V 753-13-3 v. 20.7.2011 I 1429 (OGewV)]

Die deutsche OGewV [2016] befasst sich mit Qualitätsnormen von Gewässern und gibt an, welche Stoffkonzentrationen einen "guten ökologischen Gewässerzustand" anzeigen. Für Zink zieht die Umweltqualitätsnorm eine Grenze bei 800 mg/kg Schwebstoffe oder Sediment in oberirdischen Gewässern im Jahresdurchschnitt (Fundstelle: BGBI. I 2016,1410 - 1413).

Deutsches Trinkwasserrecht

Die gültige TrinkwV [Trinkwasserverordnung (2001) in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 17. Juli 2017 (BGBl. I S. 2615) zuletzt geändert durch Verordnung am 03.01.2018, siehe im Detail unten] enthält keine Vorgaben zu Zink. In der TrinkwV aus dem Jahr 1990 war für den Gehalt an Zink in Trinkwasser ein Richtwert (kein Grenzwert) von 5 mg/L angegeben. Dieser Wert durfte nach 12-stündiger Standzeit des Wassers in der Leitung nicht überschritten werden. Bis 2 Jahre nach der Installation von verzinkten Stahlrohren galt der Richtwert ohne Berücksichtigung der Standzeit.

Zink darf als Werkstoff in Abhängigkeit von der Wasserqualität entsprechend dem Stand der Technik verwendet werden, verzinkte Rohrleitungen sind im Trinkwasser (in Kaltwasser-Regimen) zugelassen. [www.ifau.org/trinkwasser/smetalltwinfo-uebersicht.htm].

Ziel der novellierten Trinkwasser-Verordnung [TrinkwV (2001)] war es, Trinkwasser so bereitzustellen, dass durch den Gebrauch oder Genuss keine Beeinträchtigung oder Schädigung für den Menschen zu erwarten ist. Geltungsbereich "neu" ist, dass die Verordnung regelt, dass der Geltungsbereich nicht mehr an der Hauptabsperreinrichtung endet, sondern sich nunmehr bis zu der Stelle erstreckt, an der das Trinkwasser vom Verbraucher entnommen wird (also bspw. am Wasserhahn in der Küche oder dem Brausekopf in der Dusche).

<u>Kernsatz</u>: Trinkwasser muss so beschaffen sein, dass durch seinen Genüss oder Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit insbesondere durch Krankheitserreger nicht zu erwarten ist.

Zink im Trinkwasser ist im aktuellen deutschen Trinkwasserrecht nicht reglementiert – wenngleich es einiges zu beachten gilt.

Die Verordnung zur Neuordnung Trinkwasser rechtlicher Vorschriften vom 03. Januar 2018 dient der Umsetzung der Richtlinie (EU) 2015/1787 der Kommission vom 6. Oktober 2015 zur Änderung der Anhänge II und III der Richtlinie 98/83/EG des Rates über die *Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch* (ABI. L 260 vom 7.10.2015, S. 6) und regelt, dass die Trinkwasserverordnung [TrinkwV, 2001] in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBI. I S. 459), die zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 17. Juli 2017 (BGBI. I S. 2615) geändert worden ist, erneut geändert wird. Die Verordnung regelt die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, im Folgenden als Trinkwasser bezeichnet.

Der § 3 definiert in Absatz 1: "Trinkwasser" ist in jedem Aggregatzustand des Wassers und ungeachtet dessen, ob das Wasser für die Bereitstellung auf Leitungswegen, in Wassertransport-Fahrzeugen, aus Trinkwasserspeichern an Bord von Land-, Wasser- oder Luftfahrzeugen oder in verschlossenen Behältnissen bestimmt ist,

- a) alles Wasser, das, im ursprünglichen Zustand oder nach Aufbereitung, zum Trinken, zum Kochen, zur Zubereitung von Speisen und Getränken oder insbesondere zu den folgenden anderen häuslichen Zwecken bestimmt ist:
 - Körperpflege und -reinigung,
 - Reinigung von Gegenständen, die bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Berührung kommen.
 - Reinigung von Gegenständen, die bestimmungsgemäß nicht nur vorübergehend mit dem menschlichen Körper in Kontakt kommen;
- alles Wasser, das in einem Lebensmittelbetrieb verwendet wird für die Herstellung, die Behandlung, die Konservierung oder das Inverkehrbringen von Erzeugnissen oder Substanzen, die für den menschlichen Gebrauch bestimmt sind.

Nach § 11 "Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren wird Bezug genommen auf die 19. Änderung der §11-Liste, die durch das Umweltbundesamt geführt wird [Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 19. Änderung – (Stand: Dezember 2017)]

Während der Gewinnung, Aufbereitung und Verteilung von Trinkwasser dürfen nur solche Aufbereitungsstoffe verwendet und nur solche Desinfektionsverfahren angewendet werden, die in der vorliegenden Liste enthalten sind. Ausnahmen hiervon gelten lediglich bei Vorliegen einer Genehmigung des Umweltbundesamtes unter den Voraussetzungen des § 12 TrinkwV [2001]. Aufbereitungsstoffe sind alle Stoffe, die bei der Gewinnung, Aufbereitung und Verteilung des Trinkwassers bis zur Entnahmestelle eingesetzt werden und durch die sich die Zusammensetzung des entnommenen Trinkwassers verändern kann (§ 3 Nummer 8 TrinkwV [2001]. Es dürfen nur Aufbereitungsstoffe (einschließlich ihrer Ionen, sofern diese durch Ionenaustauscher oder durch Elektrolyse zugeführt werden) zugesetzt werden, die notwendig sind, um mindestens eines der folgenden Aufbereitungsziele zu erreichen:

- a. Entfernung von unerwünschten Stoffen aus dem Rohwasser durch die Aufbereitung im Wasserwerk.
- b. Veränderung der Zusammensetzung des fortgeleiteten Wassers zur Einhaltung der Anforderungen an die Beschaffenheit des Trinkwassers im Verteilungsnetz bis zur Entnahmestelle beim Verbraucher. Die Anforderungen können über die Anforderungen der Trinkwasserverordnung hinausgehen, zum Beispiel hinsichtlich der korrosionschemischen Eigenschaften. Die Veränderung der Wasserzusammensetzung schließt die weitergehende Aufbereitung zu technischen Zwecken (z. B. Enthärtung) mit ein.
- c. Abtötung bzw. Inaktivierung von Krankheitserregern: ... (hier nicht relevant)

Da der AQUABION® keines der Aufbereitungsziele verfolgt und keine Elektrolyse (zur Erzeugung von Ozon oder ähnlichen ROS (reactiv oxygen species – Sauerstoff-Radikale) im Sinne der Verordnung ist, ist der AQUABION® trinkwasserkonform und kann im Trinkwasser-Bereich eingesetzt werden [Grunert, A. (UBA): persönliche Mitteilung vom 07.06.2018].

Als Grundlage für die Überprüfung der Anforderungen an die Aufbereitungsstoffe gemäß § 11 Trink-wV [2001] war das Europäische Regelwerk der Normungsreihe "Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch" herangezogen. Durch dieses Vorgehen ist eine internationale Harmonisierung der Qualität von Aufbereitungsstoffen für die Herstellung von Trinkwasser sichergestellt. Die Produktnormen gelten in ihrer Gesamtheit für die Sicherstellung der Qualität der Aufbereitungsstoffe.

EU-weit wird das gleich gehandhabt, also auch in Schweden:

<u>Livsmedelsverkets föreskrifter om ändring i Livsmedelsverkets föreskrifter (SLVFS 2001:30)</u> om dricksvatten (Vorschriften der dänischen Lebensmittelbehörde) beslutade den 21 september 2017. Med stöd av 5, 6, 30 och 31 §§ livsmedelsförordninge

5 § Dricksvatten får inte innehålla några ämnen som används vid beredning eller distribution av dricksvatten, eller föroreningar som harsamband med sådana ämnen, i högre halter än som är nödvändigt för att tillgodose ändamålet med användningen. Dricksvatten får inte heller innehålla material från installationer som används vid beredning eller distribution av dricksvatten, eller ämnen som har samband med sådana material, i högre halter än som är nödvändigt för att tillgodose ändamålet med användningen av materialen.

Nach Auskunft von Johan Eliasson [Mail vom 19.06.2018]: "This is what the answer we got from the Swedish authorities: Det finns inga gränsvärden för zink i dricksvattenföreskrifterna. Även om det saknas gränsvärden, såkan åtgärder krävas om vattnet bedöms utgöra en hälsorisk. (There are no limit values for zinc in the drinking water regulations. Even if there are no limit values, action may be required if the water is considered to be a health hazard. [Hälsningar, Johan Eliasson, 0451-131 00]." Und am 25.06.2018: "It is the same regulation on commercials: Ja, dricksvattenföreskrifterna gäller även för kommersiella verksamheter (t. ex. restauranger) med egen brunn [Bo Eliasson, www.aquagruppen.se

Für den AQUABION® sind auch die Anforderungen des DVGW-Arbeitsblattes W 204 "Aufbereitungsstoffe in der Trinkwasserversorgung – Regeln für Auswahl, Beschaffung und Qualitätssicherung" zu berücksichtigen. Der Einsatz von nicht gelisteten Ionenaustauschern und anderen Filtermaterialien (z. B. Füllkörper, natürliche Sande für die Langsamsandfiltration) zur Aufbereitung von Trinkwasser, die schon vor der Einführung der Liste (im Dezember 2017) in Betrieb waren, dürfen auch weiterhin nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik und nachgewiesener Wirksamkeit erfolgen. Dabei ist sicherzustellen, dass keine chemischen Substanzen aus Ionenaustauschern oder anderen Filtermaterialien in das aufbereitete Wasser übergehen, die eine vermeidbare oder unvertretbare Auswirkung auf Gesundheit und Umwelt haben.

- → Wie oben ausgeführt, geht von Zink-Ionen in Konzentrationen unter 3 mg/L [WHO] keine Gefährdung aus, weshalb es auch Europa-weit keine Grenzwerte für Trinkwasser gibt.
- → Die oben zitierten Ergebnisse des IWW (Abschnitt 7.4) zeigen, dass der AQUABION® die hygienischen Belange im Wasser stabilisieren und beispielsweise die Biofilm-Bildung einschränken und positiv Auswirkungen hat, was die Legionellen im Wassersystem anbelangt.

Hygienische Anforderungen an Materialien und Werkstoffe im Kontakt mit Trinkwasser

Das Umweltbundesamt legt gemäß § 17 Abs. 3 TrinkwV 2001 die konkreten hygienischen Anforderungen an Materialien und Werkstoffe im Kontakt mit Trinkwasser in Form von rechtsverbindlich geltenden Bewertungsgrundlagen fest. Bisher hat das Umweltbundesamt Leitlinien und Empfehlungen zu Materialien und Werkstoffen im Kontakt mit Trinkwasser veröffentlicht. Auch im DVGW-Regelwerk sind zurzeit hygienische Anforderungen formuliert (z. B. W 347). Diese gelten solange, bis

entsprechende rechtsverbindliche UBA-Bewertungsgrundlagen festgelegt sind. Die hygienischen Anforderungen sind material- bzw. werkstoffspezifisch festgelegt und im Folgenden aufgeführt.

Metallene Werkstoffe müssen in der Positivliste der trinkwasserhygienisch geeigneten metallenen Werkstoffe aufgeführt sein, die Teil der Bewertungsgrundlage für metallene Werkstoffe im Kontakt mit Trinkwasser ist. Die aktuelle Positivliste enthält eine Vielzahl von Legierungen, die Zink enthalten [http://www.wgm-berlin.de/de/resources/UBA_Positivliste_metallene_Werkstoffe_Stand_2017.pdf vom 22.06.2018].

<u>DIN 1988-200 Technische Regeln für Trinkwasser-Installationen – Teil 200: Installation Typ A (geschlossenes System) – Planung, Bauteile, Apparate, Werkstoffe: Technische Regel des DVGW, Mai (2012)</u>

Allgemeines (im Abschnitt 3.4 Werkstoffe, Bauteile und Apparate)

Die mit Trinkwasser in Kontakt kommenden Werkstoffe und Materialien müssen hygienisch unbedenklich sein und dürfen die in der TrinkwV [2001] festgelegte Qualität des Trinkwassers nicht beeinträchtigen. Sie dürfen Stoffe nicht in solchen Konzentrationen an das Trinkwasser abgeben, die höher sind als nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik unvermeidbar, oder die den in der TrinkwV [2001] vorgesehenen Schutz der menschlichen Gesundheit unmittelbar oder mittelbar mindern oder den Geruch oder den Geschmack des Trinkwassers beeinflussen.

→ Metallene Werkstoffe müssen den Anforderungen nach DIN 50930-6 entsprechen.

Nach § 12 (4) AVBWasserV [Verordnung über Allgemeine Bedingungen für die Versorgung mit Wasser vom 20. Juni 1980 (BGBl. I S. 750, 1067), zuletzt durch Artikel 8 der Verordnung vom 11. Dezember 2014 (BGBl. I S. 2010) geändert (2014)] dürfen nur Materialien (Bauteile und Werkstoffe) und Apparate verwendet werden, die entsprechend den anerkannten Regeln der Technik beschaffen sind. Das Zeichen eines anerkannten Zertifizierers, z. B. DIN/DVGW- oder DVGW-Zertifizierungszeichen, bekundet, dass diese Voraussetzungen erfüllt sind. Angaben und Kriterien für die fachgerechte Auswahl von metallenen Rohrwerkstoffen unter Berücksichtigung der Korrosionswahrscheinlichkeit sind zusätzlich in DIN 50930-6 enthalten. Werkstoffe für Trinkwasser-Installationen müssen so geplant und ausgewählt werden, dass der Einsatz von Anlagen zur Behandlung von Trinkwasser nicht erforderlich ist.

Alle mit dem Trinkwasser bestimmungsgemäß in Berührung kommenden Anlagenteile können das in ihnen fließende Wasser in seiner Beschaffenheit verändern. Diese Veränderungen und Anreicherungen müssen sich im Rahmen der in der TrinkwV [2001] genannten Grenzen bewegen und dürfen nicht überschritten werden. Für die Einhaltung der Grenzwerte und Parameter ist neben dem Planer und dem Installationsunternehmen der Betreiber einer Trinkwasser-Installation verantwortlich. Die Parameter sind an jeder Entnahmestelle einer Trinkwasser-Installation (Anmerkung: im Lebensmittelbetrieb) einzuhalten.

Angaben zur Korrosionswahrscheinlichkeit verschiedener Werkstoffe finden sich in DIN 50930-6 bzw. Reihe DIN EN 12502. Eine Trinkwasserbehandlung, wie mechanische Filterung, schützt gegen partikelinduzierte Lochkorrosion. Im Bestand kann eine Chemikaliendosierung im Hinblick auf die Reduzierung der Korrosionswahrscheinlichkeit, die sonst zu Schäden führen kann, eingesetzt werden.

Die Bedingungen, wann Ablagerungen entstehen, sind schwer zu bestimmen. Die Neigung des Wassers zur Kalkabscheidung wächst jedoch mit steigender Wassertemperatur. Für den Fall, dass Steinbildung zu erwarten ist, kann eine Trinkwasserbehandlung in Betracht gezogen werden (z. B. Wasserenthärtung durch Ionenaustausch nach 12.6, Dosierung von Chemikalien nach 12.5 oder mittels Kalkschutzgeräte nach 12.7). Feststoffpartikel, ohne Berücksichtigung ihrer Natur oder ihres Ursprungs, lagern sich in den Rohren ab. Sie können dadurch in den Rohren unterschiedlich belüftete Bereiche erzeugen, bei denen das mit der Ablagerung bedeckte Metall als Anode wirkt. Ablagerungen können ebenso die Vermehrung von Mikroorganismen begünstigen. Beide Erscheinungen können Korrosion hervorrufen, die unerkannt bleibt und zur Rohrperforation führen kann.

siehe 12.7 Kalkschutzgeräte: Kalkschutzgeräte arbeiten nach dem Prinzip der Impfkristallbildung. Die Schutzwirkung wird mittels vom Gerät erzeugter, mikroskopisch kleiner ungelöster Impfkristalle erzielt, an die sich die Härtebildner beim Einstellen des Kalk- Kohlensäure-Gleichgewichts bevorzugt anlagern. Die Härtebildner verbleiben im Wasser. Eine Enthärtung findet bei Kalkschutzgeräten nahezu nicht statt. Kalkschutzgeräte müssen DVGW W 510 entsprechen.

→ Der AQUABION® fällt nicht unter diesen Absatz, da er definitiv keine Impfkristalle (ungelöste Stoffe) in das umgebende Wasser abgibt, sondern gelöste Zink-lonen.

Kalkschutzgeräte vermindern die Steinbildung im behandelten Wasser ohne Veränderung der Zusammensetzung des Trinkwassers. Sie schützen Heizwendeln, Ventile, Rohrinnenwandungen und andere wasserberührte Flächen vor Ablagerungen. Die Größe des Kalkschutzgerätes richtet sich nach dem zu erwartenden Nenndurchfluss. Es empfiehlt sich, das Kalkschutzgerät nach einem mechanischen Filter einzubauen, um das Einschwemmen von Schmutzpartikeln und Sand zu verhindern.

<u>siehe 18.2 Kathodischer Korrosionsschutz</u>: Maßnahmen zum kathodischen Korrosionsschutz in der Trinkwasser-Installation werden nur für Speicher- und Trinkwasser-Erwärmer eingesetzt (siehe DIN 4753-10).

→ Hier könnte erwirkt werden, dass "kathodischer Korrosionsschutz" auch durch den AQUA-BION® im Trinkwasser erreicht wird.

10 Zusammenfassende Kernaussagen - Ausblick

Der AQUABION® ist Trinkwasser-technisch gesprochen eine Apparatur, die auf Basis von galvanischen Elementen (ohne Stromzufuhr) unspezifisch vor allem Zink-Ionen in das die Zink-Opferanode umgebende Wasser abgibt. Der AQUABION® unterscheidet sich von Dosiersystemen, die bestimmte Substanzen dem Trinkwasser zu dosieren (beispielsweise solche, die Impfkristalle bilden), dadurch dass sich Zink-Ionen aus der Opferanode herauslösen. Die herausgelösten Zink-Ionen führen dazu, dass anstelle von hartem Kesselstein (Calzit) bei Verdunstung oder Erwärmung des Wassers Calciumcarbonat-Kristalle wachsen, die sich von Calzit unterscheiden: In diversen Untersuchungen wurde vor allem Aragonit in kugeliger oder Plättchen-artiger Struktur gefunden, die sich einfach ohne Säuren herausnehmen oder herauswischen lassen.

Die Herauslösung von Zink aus der Zink-Opferanode erfolgt nach dem Einbau neuer Apparaturen in größeren Mengen (Konzentrationen von 0,9 mg/L wurden gefunden) – die Gewichtsabnahmen der Opferanoden lagen jedoch nach dem Betrieb (Basis 34 Apparaturen) von 5 und mehr Jahren bei unter 10 % bzw. unter 2g/a.

Dieses herausgelöste Zink nimmt nicht an der Calciumcarbonat-Bildung teil, taucht also auch nicht in einer stöchiometrischen Bilanzgleichung auf: es wird berichtet, dass ein Zink-Ion in hartem Wasser genügt, um mehr als 16.000 Calciumcarbonat-Kristalle in die Aragonit-Form zu kristallisieren.

Da Zink essentiell für den Menschen ist (weil u.a. in vielen Enzymen gebraucht), sieht die WHO derzeit (seit 15 Jahren) keinen Grund, für Zink einen Grenzwert festzulegen. Aus Verbraucherschutzgründen wird seitens der WHO ein Richtwert von 3 mg/L genannt. Wasser, auch das, das im Anfangsbetrieb durch den AQUABION® geflossen ist, kann somit unbedenklich genossen werden. Auch im europäischen und speziell dem deutschen und schwedischen Trinkwasserrecht sind keine Grenzwerte für Zink im Trinkwasser festgelegt.

Die Wirkung des AQUABION® beeinflusst die Biofilmbildung in Rohrleitungen/ Schläuchen günstig (weniger belegt und stabil, weniger stark, weniger Korrosionsprodukte als im Kontrollsystem). Die Anzahl kultivierbarer *Legionella* spec. im AQUABION® -System war nach 2 Wochen um mindestens den Faktor 10 und nach 5 Wochen Versuchsdauer sogar um den Faktor 1.000 niedriger als im Referenzsystem ohne AQUABION®. Der AQUABION® hat somit auch hygienisch positive Aspekte für das Trinkwasser – insbesondere im Hinblick auf Legionellen (aus ggf. Duschbrauseköpfen).

Prof. Dr. Peter M. Kunz, 03.07.2018

Pike R. Clinz