

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 705 686 A2

(51) Int. Cl.: G01N 27/42 (2006.01)  
G01N 33/18 (2006.01)

## Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## (12) PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 01708/11

(71) Anmelder:  
Werner Zumbrunn, Hallenweg 9  
4132 Muttenz (CH)

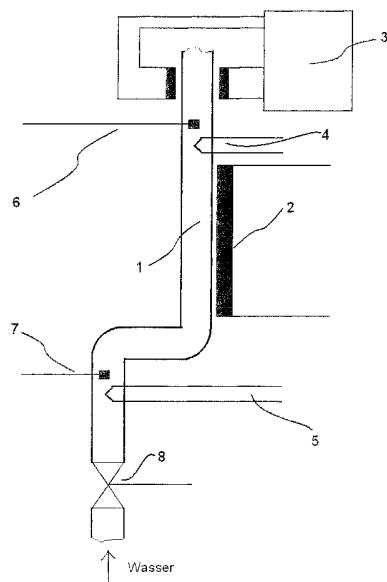
(22) Anmeldedatum: 21.10.2011

(72) Erfinder:  
Werner Zumbrunn, 4132 Muttenz (CH)

(43) Anmeldung veröffentlicht: 30.04.2013

### (54) Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Wasserhärte.

(57) Wasser, dessen Härte bestimmt werden soll, fliesst kontinuierlich durch einen rohrförmigen Reaktor 1 nach oben. Eine elektrische Heizung 2 erwärmt über die Wände des Reaktors 1 das Wasser so auf eine mit dem Temperatursensor 4 gemessene Temperatur, dass im Reaktor 1 die Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonate in Carbonate umgewandelt und als Kesselstein abgelagert werden. Nach einer Reaktionszeit wird mittels Elektrolyse an der Elektrode 7 Wasser- oder Sauerstoff oder abwechselnd beides erzeugt. Die aufsteigenden Gase bringen über Reduktions- und Oxidationsprozesse den Kesselstein schnell in Lösung. Bis zur vollständigen Auflösung des Kesselsteins erhöht sich deshalb die elektrische Leitfähigkeit stark; sie wird mit einem Leitfähigkeitssensor 3 gemessen. Aus Reaktionszeit und zeitlichen Verläufen der elektrischen Leitfähigkeit und der Massen- resp. Volumenströme kann die ungefähre Wasserhärte bestimmt werden.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren und entsprechende Vorrichtungen zur Bestimmung der Härte von Wasser, wobei die primären Ziele nicht grosse Messgenauigkeit, sondern Einfachheit und weitgehende Wartungsfreiheit sind. Das Ziel «Wartungsfreiheit» wird vom erfindungsgemässen Verfahren erfüllt, weil auf den Zusatz oder die Hilfe von Chemikalien, wie sie bei den gängigen Analysemethoden verwendet werden, verzichtet werden kann.

**[0002]** Als Wasserhärte wird im Allgemeinen die Äquivalentkonzentration der im Wasser gelösten Ionen der Erdalkalimetalle, vor allem Calcium und Magnesium, bezeichnet. Die Bestimmung der Wasserhärte läuft also auf eine Bestimmung der Äquivalentkonzentration dieser Ionen hinaus und kann im Labor am Einfachsten und Genauesten mit einer Titrationsmethode durchgeführt werden. Die meisten offiziellen Methoden zur Bestimmung der Wasserhärte wie EPA 130.2 (US Environmental Protection Agency), ASTM D 511-93 (American Society for Testing and Materials) oder ISO 6059 schreiben deshalb eine Titrationsmethode vor.

**[0003]** Viele käufliche Wasserhärteanalysatoren bilden einen Laborprozess mit einem Gerät nach; der ganze Analyseprozess wird einfach automatisiert - von der Probennahme bis zur Titration und fotometrischen Bestimmung des Farbumschlagspunktes. Ein Beispiel ist das Gerät «Stamolys CA 71 HA» der Firma Endress + Hauser AG, CH-4153 Reinach, oder das Gerät «Testomat 2000» der Firma Gebrüder Heyl Analysentechnik GmbH & Co. KG, D-31135 Hildesheim. Diesen Geräten ist eine grosse Messgenauigkeit eigen, aber sie sind aufwendig und teuer. Überdies benötigen sie einen regelmässigen Unterhalt - nicht zuletzt wegen der Verwendung von Titranten.

**[0004]** Aus der Patentliteratur sind neben der Titrationsmethode viele andere Messmethoden oder -verfahren für die Bestimmung der Wasserhärte bekannt. Grob lassen sie sich in die folgenden Kategorien einteilen:

- Messung der elektrischen Leitfähigkeit als Mass für die Wasserhärte. Siehe u.a. US 7 977 101(B2), EP 2 169 393(A1), DE 2 325 055, DE 2 514 621, US 4 220 920, DE 3 722 213, DE 4 114 380, DE 19 537 059, DE 19 823 836, DE 19 826 659, DE 19 841 568, DE10 2004 002 647, DE10 2005 029 414, US 2006 216 217.

- Direkte oder indirekte Messung der Calcium- oder Magnesiumionenaktivität mittels Ionen selektiven Elektroden (ISE). Siehe u. a. US 3 657 093, US 5 350 701, DE 19 854 651, DE 10 302 888.

- Verfahren, die davon Gebrauch machen, dass Austauschharze entsprechend dem Fortschritt des Ionenaustauschs ihr Volumen, ihre Farbe oder ihre Dielektrizitätskonstante ändern. Siehe u.a. DE 2 609 058, DE 3 406 724, DE 10 146 767, EP 1 361 431, EP 1 447 382.

**[0005]** Verfahren, die Ionen selektive Elektroden verwenden, sind wenig robust, weil der zentrale Prozess auf einem Oberflächeneffekt beruht. Querempfindlichkeiten, Verschmutzung, Elektrodengifte etc. verhindern die Anwendung dieser Verfahren in wartungsfreien Systemen.

**[0006]** Verfahren, die Austauschharze verwenden, sind robuster, aber sie erlauben die Messung der absoluten Wasserhärte nicht. Sie können im Wesentlichen nur detektieren, ob ein vorgelagerter Ionentauscher erschöpft ist oder nicht.

**[0007]** Damit bleiben als einfache und robuste Verfahren, welche ohne Titranten auskommen, nur solche übrig, die auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers beruhen. Leitfähigkeitsmessungen, vor allem mit induktiven Leitfähigkeitsensoren, sind sehr robust, weil es sich beim Phänomen der Leitfähigkeit um einen Volumeneffekt handelt. Allerdings ergeben entsprechende Messungen sehr unspezifische Resultate, weil zur Leitfähigkeit alle Kationen und Anionen beitragen. Deshalb ist im Allgemeinen der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Wasserhärte schwach. Leitfähigkeitsmessungen und -differenzmessungen werden deshalb vornehmlich eingesetzt, um die Erschöpfung von Ionentauschern zu detektieren: Wenn sie erschöpft sind, dann werden die Calcium- und Magnesiumionen nicht mehr gegen Natriumionen ausgetauscht, was eine Änderung der Leitfähigkeit des Wassers nach sich zieht.

**[0008]** Der Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, das in Verbindung mit einer Leitfähigkeitsmessung erlaubt, die Wasserhärte genauer als allein mit einer Leitfähigkeitsmessung zu bestimmen. Das Verfahren lässt sich folgendermassen charakterisieren: Das Wasser, dessen Härte bestimmt werden soll, fliesst kontinuierlich durch einen rohrförmigen Reaktor. In diesem Reaktor wird das Wasser auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt - zum Beispiel via die Beheizung der Rohrwände. Wie in einem Boiler oder Kessel lagert sich entsprechend der Härte des Wassers an den Wandungen des Reaktors Kesselstein ab. Kesselstein besteht hauptsächlich aus Calcium- und Magnesiumcarbonaten. Er entsteht, weil durch die Erhitzung des Wassers gelöstes Kohlendioxid ausgetrieben wird, was wiederum zur Folge hat, dass aus gelösten Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonaten unlösliche Calcium- und Magnesiumcarbonate werden. Die nach einer bestimmten Reaktionszeit abgelagerte Menge von Kesselstein hat unter Berücksichtigung der durchgeflossenen Wassermenge einen Zusammenhang mit der Wasserhärte.

**[0009]** Mit Wasser- und Sauerstoff, vorzugsweise in situ durch die Elektrolyse von Wasser an inertnen Elektroden erzeugt, wird nun der gesamte Kesselstein durch Reduktion und Oxidation rasch in Lösung gebracht. In der Folge steigt die Leitfähigkeit des den Reaktor verlassenden Wassers stark an. Der Beginn der Elektrolyse und damit verbunden ein starker Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit markiert den Anfang einer Messzeit. Die Erhöhung der Leitfähigkeit am Ausgang des Reaktors kann mit einfachen Sensoren, vorzugsweise auf dem induktiven Prinzip beruhend, gut gemessen werden. Wenn der gesamte Kesselstein in Lösung gegangen ist, sinkt die Leitfähigkeit des Wassers wieder stark ab, die Messzeit endet und der Ablagerungsprozess kann von neuem gestartet werden.

**[0010]** Das Integral über die Messzeit des Produkts aus Leitfähigkeitszunahme und aus Massen- resp. Volumenstrom ist ein gutes Mass für die Menge des während der vorangegangenen Reaktionszeit abgelagerten Kesselsteins und ist folglich auch ein gutes Mass für die Wasserhärte.

**[0011]** Unter den Annahmen, dass Calcium- und Magnesium-Ionen in Wasser annähernd die gleiche Beweglichkeit haben und dass die Äquivalentkonzentration dieser Ionen der Konzentration von Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonaten im unbehandelten Wasser gut entspricht, kann diese mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens folgendermassen bestimmt werden:

$c$	Konzentration von Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonaten im unbehandelten Wasser
$T_r$	Reaktionszeit
$\sigma_r$	Elektrische Leitfähigkeit während der Reaktionszeit
$T_m$	Messzeit
$\sigma_m(t)$	Elektrische Leitfähigkeit während der Messzeit
$V$	Volumenstrom des Wassers (Volumen pro Zeiteinheit)

**[0012]** Die während der Reaktionszeit abgelagerte Menge von Kesselstein  $m$  ist einerseits von der Konzentration der Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonate abhängig und andererseits vom Volumenstrom des Wassers durch den Reaktor:

$$m \sim \int^{T_r} c * \dot{V} dt = c * V(T_r)$$

$V(T_r)$  Volumen des während der Reaktionszeit durch den Reaktor geflossenen Wassers

**[0013]** Die während der Messzeit aufgelöste Menge von Kesselstein pro Zeiteinheit ist einerseits proportional der Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers und andererseits proportional dem Volumenstrom des Wassers:

$$m \sim \int^{T_m} (\sigma_m(t) - \sigma_r) * \dot{V} dt$$

**[0014]** Die Konzentration von Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonaten im unbehandelten Wasser entspricht demzufolge:

$$c \sim \frac{\int^{T_m} (\sigma_m(t) - \sigma_r) * \dot{V} dt}{V(T_r)}$$

**[0015]** Wenn der Kesselstein schnell aufgelöst wird, ist die Leitfähigkeit des Wassers am Reaktorausgang vergleichsweise gross; diejenige des unbehandelten Wassers kann dann vernachlässigt werden:

$$c \sim \frac{\int^{T_m} \sigma_m(t) * \dot{V} dt}{V(T_r)}$$

**[0016]** In Fig. 1 ist eine vorteilhafte Ausführungsform dargestellt. Das Wasser, dessen Härte bestimmt werden soll, strömt durch einen Reaktor 1 senkrecht nach oben. Die Verlustleistung in der Wicklung der elektrischen Heizung 2 wird so geregelt, dass die Wassertemperatur, gemessen mit Temperatursensor 4, beim Durchlaufen des Reaktors 1 einen Wert erreicht, bei dem die Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonate in unlösliche Calcium- und Magnesiumcarbonate umgewandelt werden und sich an den Wänden des Reaktors 1 absetzen können. Am Ausgang des Reaktors 1 wird die elektrische Leitfähigkeit des Wassers mittels eines induktiven Leitfähigkeitsensors 3 gemessen.

**[0017]** Für die Ermittlung des Härtegrades muss der Massen- oder Volumenstrom des Wassers bekannt sein. Er kann mit einer separaten Durchflussmessung gemessen werden. Diese kann entfallen, wenn das Wasser mit einer Pumpe gefördert wird, deren Pumpenleistung vom Druckabfall über der Pumpe nicht oder wenig abhängig ist. Wenn über der Vorrichtung ständig ein Druckabfall herrscht, dann kann der Massen- oder Volumenstrom vorzugsweise folgendermassen bestimmt werden: Die Heizleistung in der Heizwicklung 2 wird konstant gehalten; eine Heizungsregelung ist daher nicht notwendig. Eine Regelung wirkt auf das Stellorgan resp. Regelventil 8 so ein, dass am Ausgang des Reaktors, gemessen mit dem Temperatursensor 4, die gewünschte Temperatur eingehalten wird. Mit einem Temperatursensor 5 wird zusätzlich die Temperatur des in den Reaktor 1 einströmenden Wassers gemessen. Aus der Temperaturdifferenz, der Heizleistung in

der Heizwicklung 2 und nach Abzug der Heizleistung an die Umgebung kann der Massen- resp. Volumenstrom des durchfliessenden Wassers bestimmt werden. Dieses Verfahren ist auch unter dem Namen «thermische Massenstrommessung» bekannt.

**[0018]** Nach der Reaktionszeit wird an die Elektroden 6 und 7 eine Elektrolyse-Spannung angelegt. Von der Elektrode 7 her steigt der Wasser- oder Sauerstoff in Form von Gasblasen in den Reaktor hinauf resp. wird im Wasser gelöst mitgetragen. Im Reaktor 1 bringen diese Gase den vorgängig gebildeten Kesselstein in Lösung. Wenn die Parameter (Durchfluss, Wassertemperatur im Reaktor resp. am Temperatursensor 4, Reaktionszeit, Elektrolysespannung resp. -Stromstärke etc.) so gewählt werden, dass während der Messzeit die elektrische Leitfähigkeit des Wassers am Ausgang des Reaktors 1 weit über die meist sehr kleine elektrische Leitfähigkeit des unbehandelten Wassers ansteigt, kann ein einfacher und deshalb kostengünstiger, induktiver Leitfähigkeitsensor verwendet werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Härte von Wasser ohne die Hilfe oder den Zusatz von Chemikalien, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser durch einen rohrförmigen Reaktor geleitet wird, dass das Wasser im Innern dieses Reaktors auf eine wählbare Temperatur aufgeheizt wird, so dass sich an den Wänden des Reaktors Kesselstein ablagert, dass nach Ablauf einer Reaktionszeit der Kesselstein mit Hilfe von Wasser- und Sauerstoff, gewonnen mit Hilfe einer In-situ-Elektrolyse von Wasser, in Lösung gebracht wird, dass die entsprechende Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit während einer Messzeit bis zum vollständigen Abbau des Kesselsteins gemessen wird und dass über die Messzeit das zeitliche Integral des Produkts aus Leitfähigkeitserhöhung und aus Massen- oder Volumenstrom des Wassers bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Massen- resp. Volumenstrom mit Hilfe einer zusätzlichen Temperaturmessung am Eingang des Reaktors gemäss dem Prinzip der thermischen Massenstrommessung gemessen wird.
3. Vorrichtung zur Bestimmung der Härte des Wassers eines Wasserstroms nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1, bestehend aus:
  - einer Dosierpumpe, deren Förderleistung unabhängig vom Druckgefälle ist,
  - mindestens einem rohrförmigen Reaktor,
  - einer Heizung für die Erwärmung des den Reaktor durchströmenden Wassers,
  - einer Temperaturmessung am Ausgang des Reaktors,
  - einer Elektrolysevorrichtung mit mindestens je einer Elektrode am Eingang und am Ausgang des Reaktors,
  - einer Messvorrichtung für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers am Ausgang des Reaktors,
  - einer Steuerung, welche die Reaktionszeit und die Messzeit vorgibt,
  - einer Auswerteeinheit, welche über die Messzeit das zeitliche Integral des Produkts «elektrische Leitfähigkeit» und «Massen- resp. Volumenstrom» des Wassers berechnet.
4. Vorrichtung zur Bestimmung der Härte des Wassers eines Wasserstroms nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1, bestehend aus:
  - einer Durchflussmesseinrichtung,
  - einem Regelventil und einer Regelung für den Durchfluss,
  - mindestens einem rohrförmigen Reaktor,
  - einer Heizung für die Erwärmung des den Reaktor durchströmenden Wassers,
  - einer Temperaturmessung am Ausgang des Reaktors,
  - einer Elektrolysevorrichtung mit mindestens je einer Elektrode am Eingang und am Ausgang des Reaktors,
  - einer Messvorrichtung für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers am Ausgang des Reaktors,
  - einer Steuerung, welche die Reaktionszeit und die Messzeit vorgibt,
  - einer Auswerteeinheit, welche über die Messzeit das zeitliche Integral des Produkts «elektrische Leitfähigkeit» und «Massen- resp. Volumenstrom» des Wassers berechnet.
5. Vorrichtung zur Bestimmung der Härte des Wassers eines Wasserstroms nach dem Verfahren gemäss Anspruch 2, bestehend aus:
  - einem Regelventil und einer Regelung für den Massen- resp. Volumenstrom,
  - mindestens einem rohrförmigen Reaktor,
  - einer Heizung für die Erwärmung des den Reaktor durchströmenden Wassers, je einer Temperaturmessung am Ein- und Ausgang des Reaktors,
  - einer Elektrolysevorrichtung mit mindestens je einer Elektrode am Eingang und am Ausgang des Reaktors,
  - einer Messvorrichtung für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers am Ausgang des Reaktors,
  - einer Steuerung, welche die Reaktionszeit und die Messzeit vorgibt,
  - einer Auswerteeinheit, welche über die Messzeit das zeitliche Integral des Produkts «elektrische Leitfähigkeit» und «Massen- resp. Volumenstrom» des Wassers berechnet.

Figur Nr. 1

