

Enthärtungsanlagen in der Trinkwasser-Installation

Figawa-Feldstudie untersucht Anlagen in bundesweit 26 Haushalten

Die Trinkwasserhärte in Deutschland zeigt ein breites Spektrum an verschiedenen Härten über das ganze Bundesgebiet. Für die Trinkwasserhärte gibt es in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) oder der europäischen Richtlinie keine Vorgaben. In der Trinkwasserinstallation können Enthärtungsanlagen zur Verminderung der Wasserhärte mittels Ionenaustausch eingesetzt werden.

Die Wasserhärte ist ein Maß für die gelösten Erdalkalimetalle im Wasser. Die härtebildenden Ionen sind hierbei vor allem Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}). Durch Reaktion mit beispielsweise Kohlenstoffdioxid bilden diese schwer löslichen Carbonate.

Diese Erdalkalimetalle können sich beispielsweise beim Durchtritt von Wasser durch carbonatgesteinshaltige Böden und Gesteine lösen. Hierbei werden die als Kalk oder Dolomit gebundenen Ionen mit Hilfe von Kohlensäure im Gestein gelöst. Die dabei entstehenden löslichen Hydrogencarbonate führen hier als Carbonathärte zum größten Teil der Wasserhärte. Die Konzentration der gelösten Ionen stellt dann wiederum den Härtegrad dar. In Deutschland ist die Einheit $^{\circ}\text{dH}$ gebräuchlich. Dieser entspricht der gelösten Menge an CaO .

Enthärtungsanlagen

Enthärtungsanlagen werden zur Entfernung der härtebildenden Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+} eingesetzt. Dies erfolgt mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes. Diese bestehen aus einem Polymergrundgerüst,

üblicherweise aus verzweigtem Polystyrol, funktionalisiert mit Natriumsulfonaten (Bild 1).

Die gelösten Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen werden im Harzbett dann durch Natriumionen getauscht (Bild 2).

Bei dieser Reaktion verändert sich der pH-Wert nicht. Die härtebildenden Ionen werden an das Harz gebunden und die Natriumionen bleiben in Lösung. Um die Korrosion von galvanisierten Stahlrohren oder anderen Materialien in der Trinkwasserinstallation zu unterbinden wird das vollenthärtete Wasser mit dem härteren Rohwasser verschnitten. Die empfohlene finale Wasserhärte liegt dabei zwischen 5 und 8 $^{\circ}\text{dH}$. Einen vorgeschriebenen Wert gibt es jedoch nicht.

Zur Regeneration des Ionenaustauscherharzes kann das größere und damit stärker gebundene Ca^{2+} mit Hilfe eines Überschusses an Na^{+} -Ionen wieder entsprechend der Rückreaktion entfernt werden.

Hierbei wird NaCl als sogenanntes Regenerationssalz eingesetzt (Bild 3).

Zum Schutz vor Verkeimung kann während der Regeneration ein simultaner Desinfektionsprozess durchgeführt werden. Hierfür werden nach dem Stand der Technik Elektrolysezellen zur Herstellung von Chlor eingesetzt. Das dabei entstehende Natriumhypochlorid wirkt desinfizierend. Nach dem Regenerations- und Desinfektionsprozess wird das hierbei verwendete Wasser in das Abwasser geleitet.

Prüfgrundlagen für Enthärtungsanlagen stellen die europäischen und deutschen Normen DIN EN 14743 und DIN 19636-100 dar. Erstere legt Anforderungen an Ausführung und Sicherheit sowie die Prüfung der wesentlichen Merkmale fest. Die deutsche DIN 19636-100 spezi-

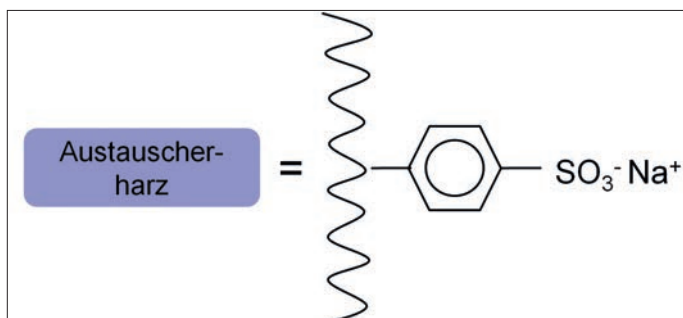
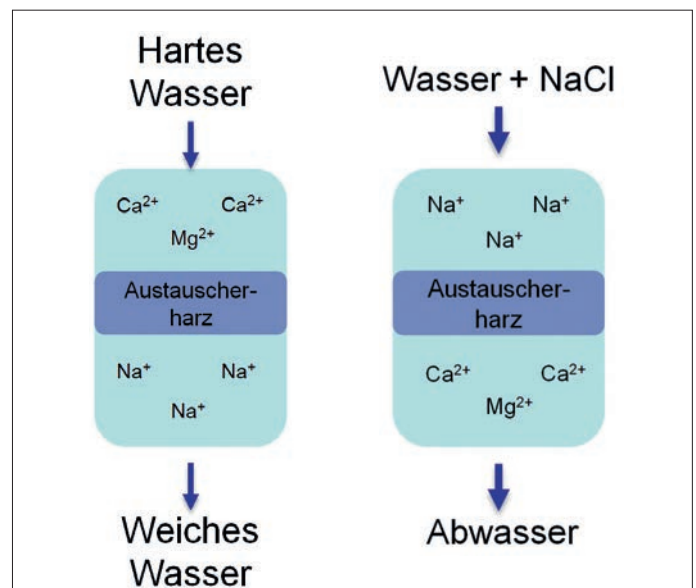


Bild 1: Schematischer Aufbau eines Ionenaustauscherharzes.



Bilder 2 und 3: Schematischer Ablauf Enthärtung (links) und Regeneration (rechts).



Bild 4: Produktzertifikat-Logo.

fiziert die für Deutschland gültigen Zusatzanforderungen. Hierzu zählen insbesondere die hygienische Prüfung des Ionenaustauscherharzes und die Prüfung auf Schutz vor Verkeimung (mikrobielle Eigensicherheit). Das Ionenaustauscherharz wird nach der ResAP (2004) 3 entsprechend der Rezeptur geprüft und im folgenden AFNOR-Test T 90-601 auf Migrationsparameter untersucht. Bei der Prüfung auf den Schutz vor Verkeimung wird eine massive Kontamination mit *Pseudomonas aeruginosa* sowie ein Betriebsausfall über 10 Tage simuliert. Beide Szenarien müssen von der Enthärtungsanlage beherrscht werden. Nach erfolgreicher Prüfung kann die Enthärtungsanlage bei der DVGW CERT GmbH zertifiziert werden und erhält dabei ein Produktzertifikat, das regelmäßig überwacht wird (Bild 4).

Langzeitbetrachtung von 26 Haushalten

Eine Langzeitbetrachtung solcher Enthärtungsanlagen im Feld wurde bisher nicht durchgeführt. Mögliche Desinfektions-Nebenprodukte, Langzeit-Migrationsprodukte oder mikro-biologische Untersuchungen sind daher noch nicht umfassend betrachtet worden.

In Zusammenarbeit mit der Figawa wurde eine Langzeitstudie zu eben diesen möglichen Reaktionsprodukten initiiert. Hierzu wurden 26 Haushalte in ganz Deutschland beprobt, welche zertifizierte Enthärtungsanlagen im Haus verbaut

haben. Diese Haushalte waren in Ein- oder Zweifamilienhäusern, wobei in den meisten Fällen mindestens eine Person nahezu ganztägig zu Hause ist. Die Wohnflächen und respektive jährlichen Wasserverbrauche unterschieden sich ebenfalls. Ein Überblick über die beprobten Haushalte gibt Tabelle 1 wieder. Aufgrund der bundesweiten Verteilung der Haushalte beliefen sich die Eingangshärtegrade zwischen 12,6 und 40,2° dH. Es wurden Enthärtungsanlagen von vier verschiedenen Herstellern berücksichtigt, welche nach den oben genannten Normen geprüft und mit einer Chlorelektrolysezelle ausgestattet waren. Die Proben wurden vor und nach den Enthärtungsanlagen entnommen, um den direkten Einfluss des Ionenaustauscherharzes zu untersuchen. Eine Entnahme des weichen Wassers war allerdings nicht immer in direkter Nähe zur Anlage durchzuführen, da die notwendigen Entnahmehähne nicht vorhanden waren. Die Entnahme fand dann beispielsweise in der Küche oder in Badezimmern statt. Exemplarische Entnahmestellen zeigt Bild 5.

Zunächst wurden die entnommenen Proben auf die generellen Wasserparameter untersucht, um Aussagen zur Funktionalität des Ionenaustauscherharzes nach Langzeit-Einsatz zu erhalten. Hierzu wurden die Veränderungen des Ca²⁺- und Mg²⁺-Gehaltes, des Na⁺- und Cl⁻-Gehaltes in Bezug auf den Ionenaustausch- und Regenerationsprozess sowie Nitrat, Sulfat und Phosphat und auch der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) gemäß TrinkwV untersucht. Die folgenden Abbildungen stellen jeweils die Mittelwerte über alle Haushalte dar. Innerhalb der untersuchten Haushalte lagen entsprechend der Versorgungsgebiete Schwankungen vor. Bild 6 stellt die im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen erhaltene mittlere Wasserhärte vor und nach Enthärtung mittels einer Enthärtungsanlage dar. ▶

Tabelle 1: Untersuchte Haushalte, Größe und Verbrauch.

	Minimum	Maximum	Durchschnitt
Wohnfläche (m²)	110	240	160
Jährlicher Wasserverbrauch (m³)	48	353	127



- Der IKZ-Newsletter informiert über die wichtigsten News aus der Haustechnikbranche
- Sorgfältig recherchiert und bearbeitet durch die IKZ-Redaktion
- 3 x wöchentlich und kostenlos



Jetzt anmelden unter:
www.ikz.de/newsletter





Vor Enthärtung



Nach Enthärtung

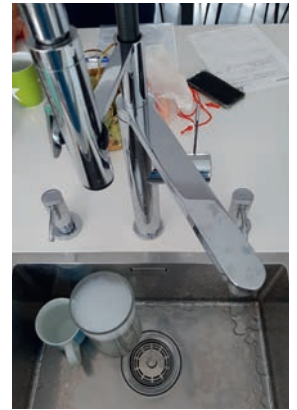


Bild 5: Exemplarische Entnahmestellen vor und nach der Enthärtungsanlage.

Die Ergebnisse belegen, dass alle Enthärtungsanlagen entsprechend den Herstellervorgaben richtig in Betrieb waren. Dies lässt sich auch anhand der gemessenen Konzentrationen der Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Na^+ -Ionen belegen (Bild 7). Während die Konzentrationen der Erdalkalitionen jeweils etwa auf ein Drittel herabgesetzt werden, nimmt die Natriumkonzentration deutlich zu. In allen Fällen war der Grenzwert für Natrium nach TrinkwV von 200 mg/L eingehalten.

Eine Veränderung der Parameter Nitrat, Sulfat und Phosphat durch den Enthärtungsprozess findet nicht statt. Alle gemessenen Werte im Trinkwasser liegen außerdem weit unter den gegebenen Grenzwerten der TrinkwV. Ein Einfluss des Ionenaustauschers und des Desinfektionsprozesses kann somit ausgeschlossen werden.

Neben den genannten Parametern wurden die Proben außerdem im Hinblick auf Desinfektionsnebenprodukte unter-

sucht. Das Natriumhypochlorid, welches als Desinfektionsmittel im Desinfektionsprozess aus dem verwendeten Regenerationssalz mittels Elektrolyse hergestellt wird, kann als starkes Oxidationsmittel mit gelösten Stoffen oder dem Ionenaustauscherharz selbst reagieren. Hierbei ist es möglich, dass sich beispielsweise Chlorverbindungen wie Chlorat, Chlorit, Perchlorat oder Trihalogenmethane (THM) oder auch adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) bilden.

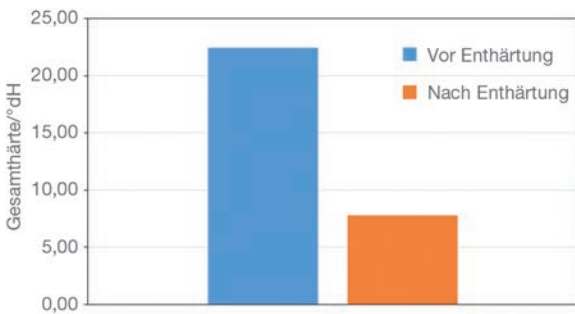


Bild 6: Mittelwert der Trinkwasserhärte vor und nach der Enthärtung.

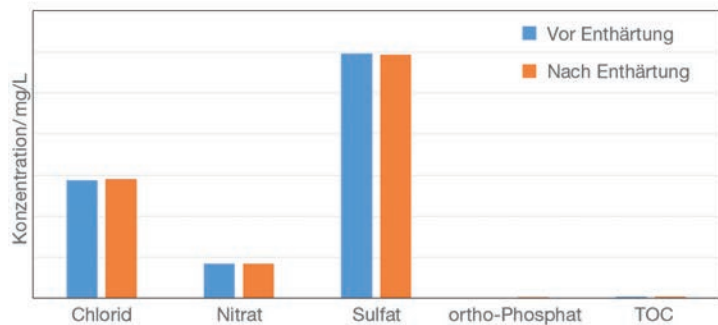


Bild 8: Mittlere Veränderungen der Chlorid-, Nitrat-, Sulfat-, Phosphat- und TOC-Konzentrationen.

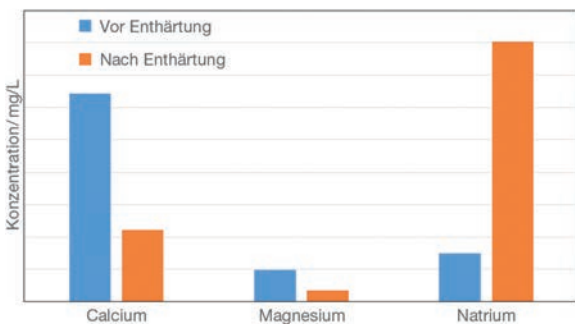


Bild 7: Mittlere Veränderung der Konzentrationen an Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Na^+ -Ionen vor und nach der Enthärtung.

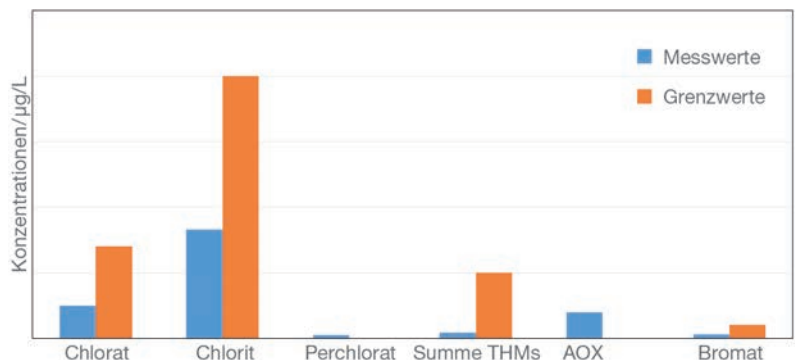


Bild 9: Mittlere Messwerte nach Enthärtung und gegebenenfalls vorhandene Grenzwerte.

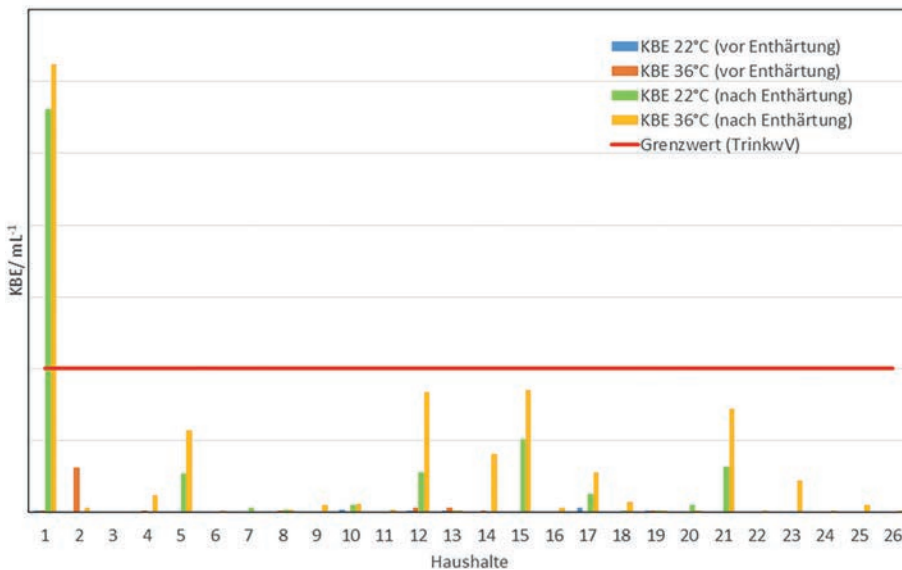


Bild 10: Keimbildene Einheiten bei 22 °C und 36 °C der untersuchten Haushalte vor und nach Enthärtung.

Diese sind ebenfalls teilweise über die TrinkwV geregelt. Explizite Beschränkungen sind jedoch nicht für alle Verbindungen gegeben. Die Grenzwerte sowie gemessenen Werte nach der Enthärtung sind in Bild 9 dargestellt.

Generell können alle Verbindungsklassen nach der Enthärtung im Trinkwasser nachgewiesen werden, allerdings nur in einzelnen Fällen. Beispielsweise wurde Chlorat nur in sieben von 26, Chlorit in nur fünf Proben nachgewiesen. Am häufigsten konnten THMs (20 von 26 Proben) nachgewiesen werden. Allerdings liegen alle Messwerte (gemittelt und im einzelnen) weit unter den Grenzwerten nach der TrinkwV oder der EU-Richtlinie. Neben Chlorat, Chlorit, Perchlorat, THMs und AOX konnten außerdem in zwei Proben noch geringe Konzentrationen an Bromat nachgewiesen werden. Dies wird auf Verunreinigungen von Bromiden im Regenerationssalz zurückgeführt. Hier können beispielhaft 29 mg/kg Brom enthalten sein, welches schließlich zum Bromat oxidiert wird. Auch dieser Wert liegt unterhalb des Grenzwertes und stellt somit kein gesundheitliches Risiko dar. Ein Vergleich der Parameter war nur beschränkt möglich, da nur zwei Haushalte vor Enthärtung auf diese untersucht wurden. Eine konkrete Aussage über die Quelle dieser Parameter kann daher nicht gemacht werden.

Abschließend wurde auf aromatische Verbindungen wie Benzol oder polyzyklische Aromaten untersucht, welche aus dem Polystyrolgrundgerüst des Ionenaustauscherharzes migrieren könnten. Diese sind ebenfalls über die TrinkwV begrenzt. In allen 26 beprobten Haushalten konnte jedoch keine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, ein gesundheitliches Risiko ist damit auszuschließen.

Abschließend wurde das Trinkwasser sowohl vor als auch nach der Enthärtung auf keimbildende Einheiten untersucht. Da Trinkwasser nie steril ist, kann es immer geringe Mengen an KBEs mitführen. Ein gewisser Trend des leichten Anstiegs des KBE-Werts bei 22 °C und 36 °C ist in einigen Haushalten zu erkennen. Dies konnte auch in anderen Studien an Ionenaustauscherharzen beobachtet werden. In 17 Proben der 26 Haushalte war jedoch kaum ein Anstieg festzustellen, sodass ein deutlicher Einfluss des Ionenaustauschers ausgeschlossen werden kann. Bis auf einen Ausreißer liegen alle Werte unterhalb des Grenzwertes der TrinkwV. In diesem Fall war der Wasserverbrauch im Verhältnis zur Wohnfläche besonders gering, sodass hier eine Veränderung durch die Stagnationszeiten innerhalb der Trinkwasserinstallation nicht ausgeschlossen werden konnte und diese möglicherweise zu den hohen Werten führen (Bild 10).

Zusammenfassung

Die deutsche Trinkwasserqualität vor und nach einer eingesetzten, dezentralen Wasserenthärtung mit Ionenaustauscherharzen wurde sowohl hinsichtlich chemischer Parameter als auch mikrobiologischer Parameter vor und nach der Wasserenthärtung untersucht. Hierbei wurden 26 Haushalte aus unterschiedlichen Versorgungsgebieten beprobt, in denen zertifizierte Anlagen, ausgestattet mit Chlorelektrolysezellen als Desinfektionseinheit, betrieben werden.

Die Funktionsfähigkeit der Wasserenthärtung konnte über unterschiedliche Parameter bestätigt werden. Der geringe Nachweis von Chlorat, Chlorit, Perchlorat, THMs, AOX oder Bromat ist auf den Desinfektionsprozess zurückzuführen. Das in situ gebildete Chlor reagiert mit dem Ionenaustauscherharz oder bereits im Wasser gelösten Stoffen zu diesen Nebenprodukten. Die gemessenen Konzentrationen lagen alle unterhalb der Grenzwerte der TrinkwV und der europäischen Richtlinie oder sogar unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Eine Beeinträchtigung der Trinkwasserqualität durch diese Stoffe ist bei einem bestimmungsgemäßen Betrieb nicht gegeben.

Die mikrobiologischen Untersuchungen zeigen in ausgewählten Fällen eine bereits in der Literatur beschriebene Zunahme der koloniebildenden Einheiten nach der Wasserenthärtung. Die jeweiligen Messwerte liegen jedoch unterhalb der vorgegebenen Grenzwerte nach TrinkwV. Der sichere Einsatz dieser geprüften und zertifizierten Enthärtungsanlagen auch über lange Einsatzzeiten in Haushalten konnte daher gezeigt werden. ◀

Autorin: Dr. rer. nat. Hannah Gaiser,
Abteilung Prüfstelle Wasser, Sachgebiet
Materialhygiene und Werkstoffe,
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)

Bilder: DVGW / TZW

www.dvgw.de
www.tzw.de