

27. TZW KOLLOQUIUM

Anpassungsstrategien und
Handlungsoptionen für die Wasserbranche
30. November 2022

Veröffentlichungen aus dem
DVGW-Technologiezentrum Wasser

6 Einsatz von Enthärtungsanlagen (Kationenaustausch) in der Trinkwasserinstallation

Dr. Hannah Gaiser

6.1 Einleitung

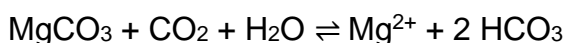
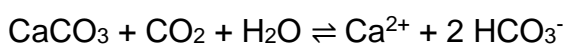
Die Trinkwasserhärte in Deutschland zeigt ein breites Spektrum an verschiedenen Härten über das ganze Bundesgebiet.

Für die Trinkwasserhärte gibt es in der Trinkwasserverordnung [1] oder der europäischen Richtlinie [2] keine Vorgaben. In der Trinkwasserinstallation können Enthärtungsanlagen zur Verminderung der Wasserhärte mittels Ionenaustausch eingesetzt werden [3].

6.2 Trinkwasserhärte

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 (CO_2) bilden diese schwer lösliche Carbonate. Die Reaktion mit Fettsäuren oder Tensiden kann wiederum zu Kalkseifen führen.

Diese Erdalkalimetalle können sich beispielsweise beim Durchtritt von Wasser durch carbonatgesteinshaltige Böden und Gesteine lösen. Hierbei werden die als CaCO_3 (Kalk) oder $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (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 in mmol/L stellt dann wiederum den Härtegrad dar. In Deutschland ist die Einheit $^\circ\text{dH}$ ebenfalls gebräuchlich. Dieser entspricht der gelösten Menge an CaO.

6.3 Enthärtungsanlagen

Enthärtungsanlagen werden zur Entfernung der härtebildenden Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+} eingesetzt. Dies erfolgt mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes [4]. Diese bestehen aus einem Polymergrundgerüst, üblicherweise aus verzweigtem Polystyrol, funktionalisiert mit Natriumsulfonaten ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) (Bild 1).

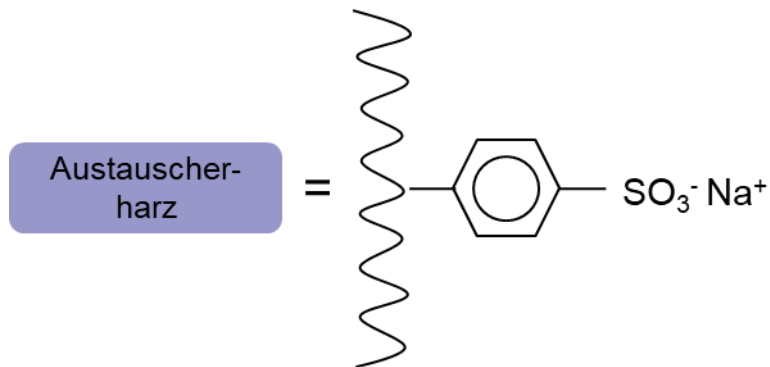


Bild 1: Schematischer Aufbau eines Ionenaustauscherharzes

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

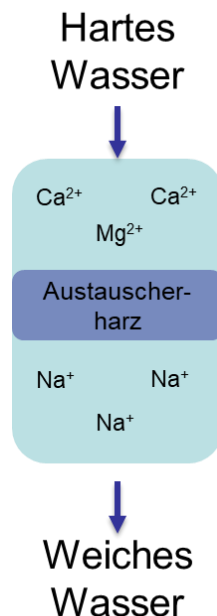
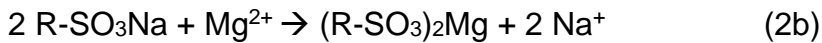
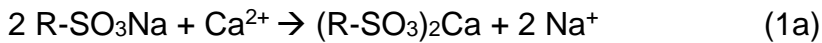


Bild 2: Schematischer Ablauf der Enthärtung in einer Enthärtungsanlage

Die hierbei ablaufenden Reaktionen sind wie folgt:



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 °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).

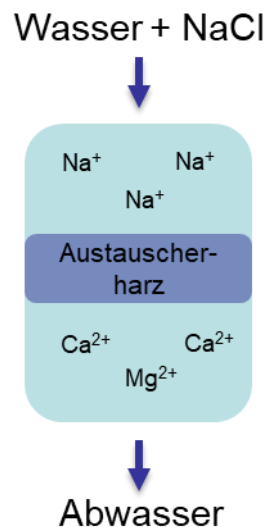
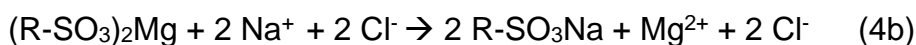


Bild 3: Schematischer Ablauf der Regeneration des Ionenaustauscherharzes



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 [5] und DIN 19636-100 [6] dar. Erstere legt Anforderungen an Ausführung und Sicherheit sowie die Prüfung der wesentlichen Merkmale fest. Die deutsche DIN 19636-100 spezifiziert die für Deutschland gültigen Zusatzerfordernngen. 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 [7] entsprechend der Rezeptur geprüft und im folgenden AFNOR-Test T 90-601 [8] auf Migrationsparameter untersucht. Zusätzlich werden die hygienischen Anforderungen der verwendeten Bauteilmaterialien definiert. 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 gemäß o. g. Prüfgrundlagen kann die Enthärtungsanlage bei der DVGW CERT GmbH zertifiziert werden und erhält dabei ein Produktzertifikat, das regelmäßig überwacht wird (Bild 4).



Bild 4: Produktzertifikat-Logo der DVGW CERT GmbH

6.4 Figawa Studie

Eine Langzeitbetrachtung solcher Enthärtungsanlagen im Feld wurde bisher nicht durchgeführt. Mögliche Desinfektions-Nebenprodukte, Langzeit-Migrationsprodukte oder mikrobiologische 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 Wasserverbräuche unterschieden sich ebenfalls. Ein Überblick über die beprobten Haushalte gibt Tabelle 1 wieder.

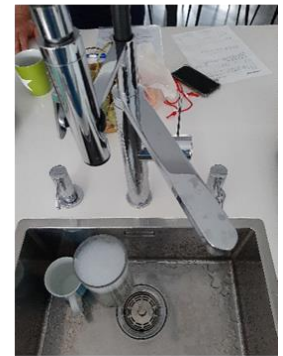
Tab.1: Untersuchte Haushalte

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

Aufgrund der bundesweiten Verteilung der Haushalte beliefen sich die Eingangs-Härtegrade zwischen 12,6 und 40,2 °dH. Insgesamt wurden Enthärtungsanlagen von vier verschiedenen Herstellern berücksichtigt. Alle Anlagen waren nach den oben genannten Normen geprüft und mit einer Chlorelektrolysezelle ausgestattet. 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 unmittelbarer 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.



Vor Enthärtung



Nach Enthärtung

Bild 5: Exemplarische Entnahmestellen vor und nach der Enthärtungsanlage

Zunächst wurden die entnommenen Proben auf die generellen Wasserparameter untersucht, um Aussagen zur Funktionalität des Ionenaustauscherharzes nach Langzeiteinsatz zu erhalten. Hierzu wurden die Veränderungen des Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Gehaltes, des Na^{+} - und Cl^{-} -Gehaltes in Bezug auf den Ionenaustausch- und Regenerationsprozess sowie Nitrat (NO_3^{-}), Sulfat (SO_4^{2-}) und Phosphat (PO_4^{3-}) und auch der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) gemäß Trinkwasserverordnung untersucht. Die folgenden Abbildungen stellen jeweils die Mittelwerte über alle Haushalte dar. Innerhalb der unterschiedlichen Haushalte lagen entsprechend der Versorgungsgebiete Schwankungen vor. Da die Ergebnisse noch anderweitig veröffentlicht werden, können hier nicht alle Einzelergebnisse gezeigt werden.

In Bild 6 ist die im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen erhaltene mittlere Wasserhärte vor und nach Enthärtung mittels einer Enthärtungsanlage dargestellt.

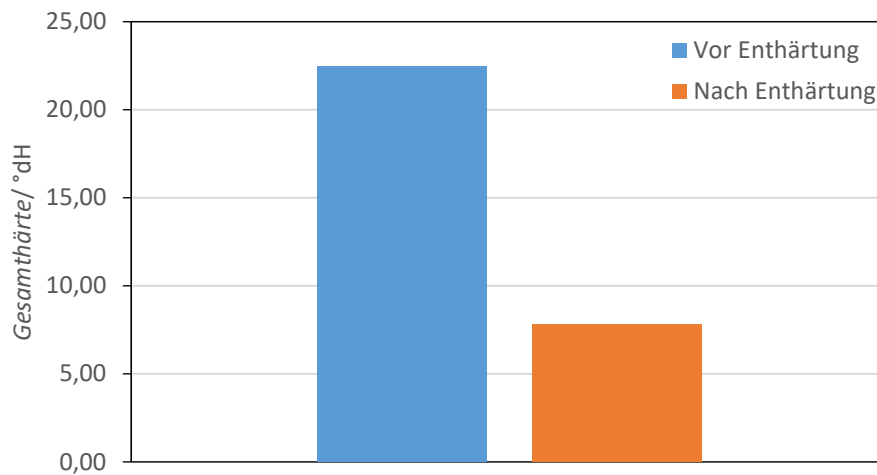


Bild 6: Mittelwert der Trinkwasserhärte vor und nach der Enthärtungsanlage

Die Ergebnisse belegen, dass alle Enthärtungsanlagen entsprechend den Herstellerangaben 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 Trinkwasserverordnung von 200 mg/L eingehalten.

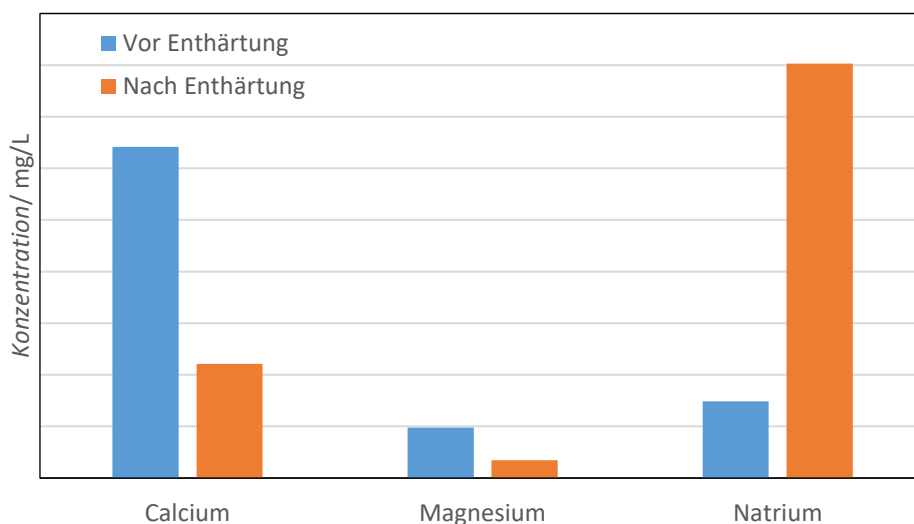


Bild 7: Mittlere Veränderung der Konzentrationen an Ca^{2+} , Mg^{2+} und Na^{+} -Ionen vor und nach der Enthärtungsanlage

Eine Veränderung der Parameter NO_3^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} durch den Enthärtungsprozess findet nicht statt. Alle gemessenen Werte im Trinkwasser liegen außerdem weit unter den gegebenen Grenzwerten der Trinkwasserverordnung. Ein Einfluss des Ionenaustauschers oder des Desinfektionsprozesses kann somit ausgeschlossen werden.

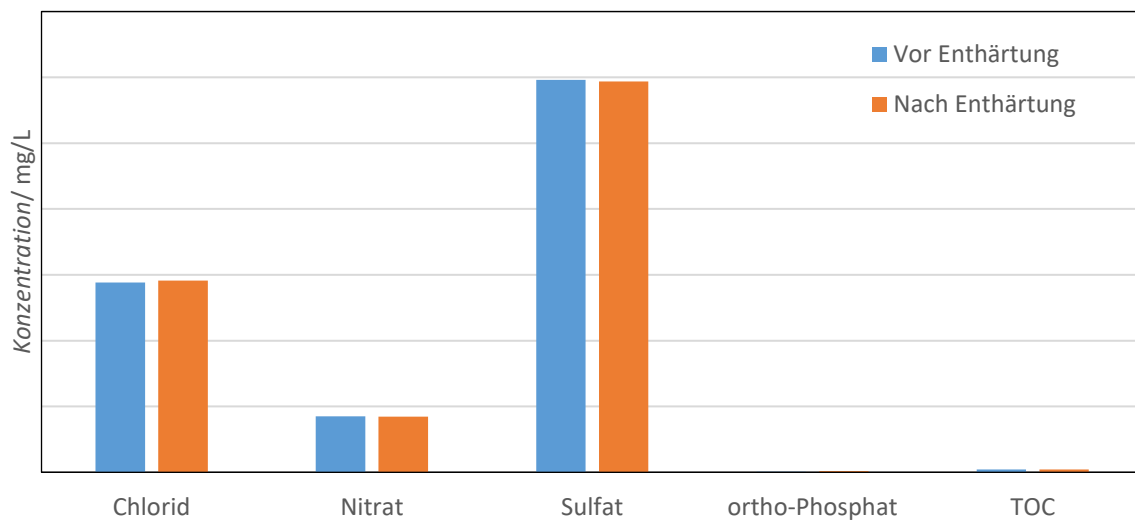


Bild 8: Mittlere Veränderungen der Chlorid-, Nitrat-, Sulfat-, ortho-Phosphat und TOC-Konzentrationen

Neben den bereits genannten Parametern wurden die Proben vor und nach der Enthärtungsanlage außerdem besonders im Hinblick auf Desinfektionsnebenprodukte untersucht. 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 wiederum reagieren. Hierbei ist es möglich, dass sich beispielsweise Chlorverbindungen wie Chlorat, Chlorit, Perchlorat oder Trihalogenmethane (THM) oder auch adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) bilden. Diese sind ebenfalls teilweise über die Trinkwasserverordnung geregelt. Explizite Beschränkungen sind jedoch nicht für alle Verbindungen gegeben. Die Grenzwerte sowie gemessenen Werte nach der Enthärtung sind in Bild 8 dargestellt.

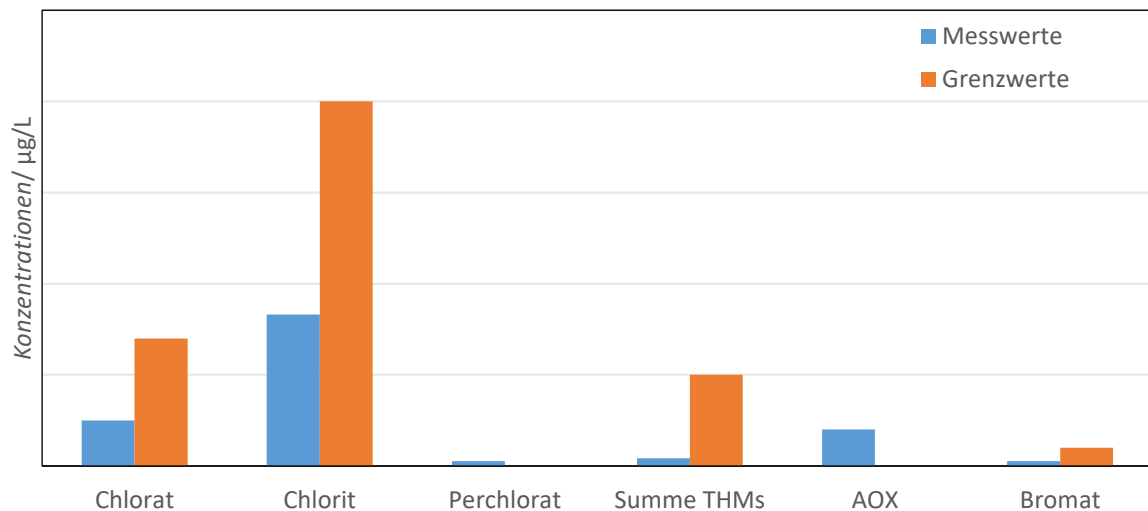


Bild 9: Mittlere Messwerte nach Enthärtung der Chlorat-, Chlorit-, Perchlorat-, Summe der THM-, AOX- sowie Bromat-Konzentrationen und gegebenenfalls vorhandene Grenzwerte

Generell können alle Verbindungsklassen nach der Enthärtung im Trinkwasser nachgewiesen werden, allerdings nur in einzelnen Fällen. Beispielsweise wurde Chlorat nur in sieben von 26 Proben oder Chlorit in nur fünf Proben nachgewiesen. Am häufigsten konnten THMs (in 20 von 26 Proben) nachgewiesen werden. Allerdings liegen alle Messwerte (gemittelt und im einzelnen) weit unter den Grenzwerten nach der Trinkwasserverordnung oder der europäischen 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 durch das NaOCl zum Bromat oxidiert wird. Auch dieser Wert liegt unterhalb des Grenzwertes und stellt somit kein gesundheitliches Risiko dar.

Abschließend wurde auf aromatische Verbindungen wie Benzol oder polyzyklische Aromaten (PAKs) untersucht, welche aus dem Polystyrolgrundgerüst des Ionenaustauscherharzes migrieren könnten. Diese sind ebenfalls über die Trinkwasserverordnung begrenzt. In allen 26 beprobten Haushalten konnte jedoch keine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden, sodass hier kein gesundheitliches Risiko zu besorgen ist.

Neben den chemischen Parametern wurde darüber hinaus das Trinkwasser sowohl vor als auch nach der Enthärtung auf keimbildende Einheiten untersucht. Vorab festzuhalten ist, dass Trinkwasser nie steril ist und immer geringe Mengen an KBEs mitführen kann. Ein gewisser Trend des leichten Anstiegs der KBE-Werts bei 22 °C und 36 °C ist in einigen Haushalten zu erkennen. Dies konnte allerdings bereits auch in anderen Studien an Ionenaustauscherharzen beobachtet werden [9]. In 17 Proben der untersuchten 26 Haushalte war jedoch kaum einen 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 allerdings 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).

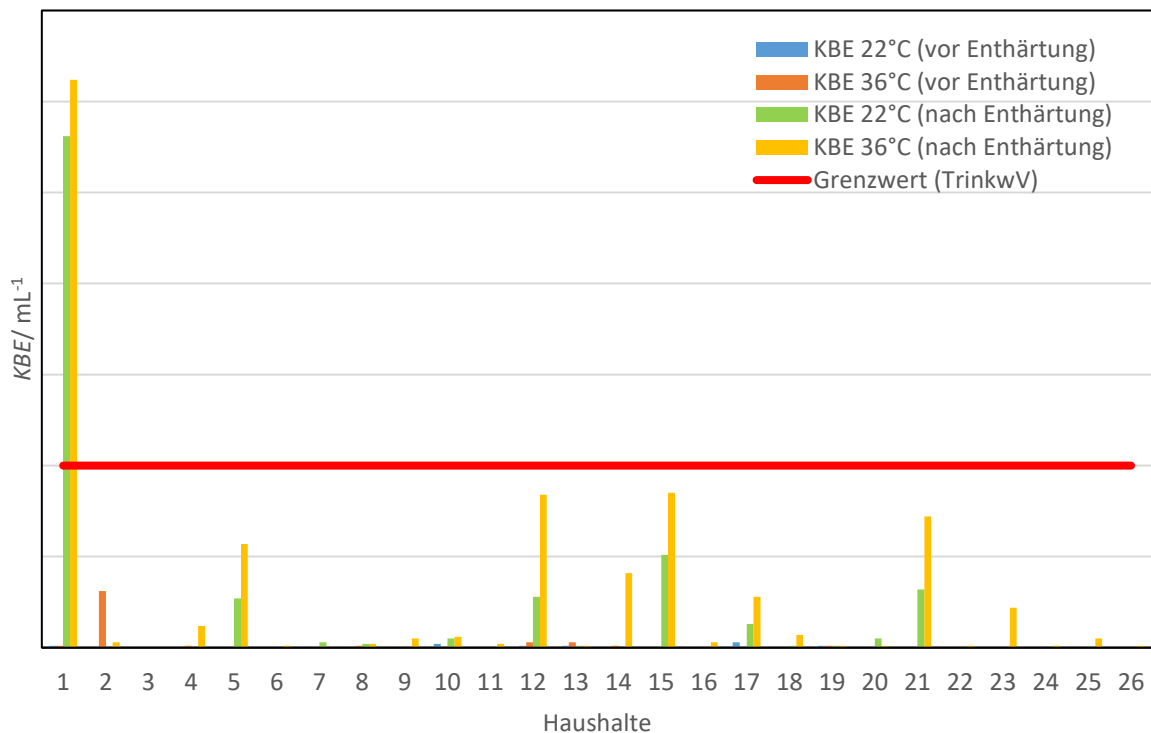


Bild 10: Keimbildene Einheiten bei 22 °C und 36 °C der untersuchten Haushalte sowohl vor als auch nach Enthärtung

6.5 Zusammenfassung

Die deutsche Trinkwasserqualität vor und nach einer langzeit-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 nach DIN EN 14743 und DIN 19636-100 zertifizierten Anlagen, ausgestattet mit Chlolektrolysezellen als Desinfektionseinheit, betrieben werden.

Die Funktionsfähigkeit der Wasserenthärtung konnte bestätigt werden, da die Konzentrationen für Calcium und Magnesium entsprechend abnehmen, während Natrium freigesetzt wird. 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 Trinkwasserverordnung 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 Trinkwasserverordnung. Der sichere Einsatz dieser geprüften und zertifizierten Enthärtungsanlagen auch über lange Einsatzzeiten in Haushalten konnte daher gezeigt werden.

6.6 Literaturverzeichnis

- [1] TrinkwV: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV). in der konsolidierten Fassung vom 14. Dezember 2012 mit der Bekanntmachung vom 02. August 2013. März 2016 (BGBl. I S. 2977 ff) (2001)
- [2] Directive (EU) 2020/2184: Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption (2020)
- [3] DIN 1988-200: Technische Regeln für Trinkwasser-Installationen - Teil 200: Installation Typ A (geschlossenes System) - Planung, Bauteile, Apparate, Werkstoffe (2012)
- [4] *Hancke, K.:* Wasseraufbereitung, Chemie und chemische Verfahrenstechnik. Zweite verbesserte Auflage. VDI-Verlag, Düsseldorf 1991, ISBN 3-18-401123-2 (1991)
- [5] DIN EN 14743: Water conditioning equipment inside buildings - Softeners - Requirements for performance, safety and testing; German version EN 14743:2005+A1:2007 (2007-09)
- [6] DIN 19636-100: Enthärtungsanlagen (Kationenaustauscher) in der Trinkwasserinstallation - Teil 100: Anforderungen zur Anwendung von Enthärtungsanlagen nach DIN EN 14743 (2008-02)
- [7] ResAP (2004) 3: Ion exchange and adsorbant resins in the processing of foodstuffs (2007)
- [8] NF T90-601: Ionenaustauscherharze - Freisetzungsprüfung (2011)
- [9] *Parsons, S.:* The effect of domestic ion-exchange water softeners on the microbiological quality of drinking water. Water Research, Volume 34, Issue 8, 2369-2375 (2000)

Impressum

Herausgeber und Redaktion

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

T: +49 721 9678-0

E: info@tzw.de

W: www.tzw.de

ISSN 2751-2975